



HAL
open science

Caractérisation et compréhension des processus d'hydratation des cendres volantes de centrales thermiques françaises équipées d'un système de désulfuration

Sandrine Gomes

► **To cite this version:**

Sandrine Gomes. Caractérisation et compréhension des processus d'hydratation des cendres volantes de centrales thermiques françaises équipées d'un système de désulfuration. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français. NNT : 1998NAN10246 . tel-01748371

HAL Id: tel-01748371

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748371v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

Sandrine GOMES

**CARACTERISATION ET COMPREHENSION DES PROCESSUS
D'HYDRATATION DES CENDRES VOLANTES DE
CENTRALES THERMIQUES FRANCAISES EQUIPEES
D'UN SYSTEME DE DESULFURATION**

Soutenue le 14 Octobre 1998 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président	M. O. EVRARD	Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I
Rapporteurs	M. R. DUVAL	Professeur, Université de Cergy-Pontoise
	M. A. BENHASSAINE	Professeur, Ecole des Mines d'Alès
Examineurs	M. J.P. OLLIVIER	Professeur, Université de Toulouse
	M. C. PELLISSIER	Ingénieur EDF - CNET, Paris la Défense
	M. M. FRANCOIS	Maître de Conférences, Université H. Poincaré, Nancy I

A mes parents, qui m'ont tant donné et que je ne remercierais jamais assez

A Guillaume, qui m'accompagne dans cette aventure

A mes deux frères, Jean-Louis et Simon

A toute ma famille,

à la nouvelle venue, Pauline et à Anne, sa maman

A tous mes amis, et plus particulièrement Michel François.

AVANT-PROPOS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555) de l'Université Henri Poincaré de Nancy 1, sous la direction du Professeur Omer EURARD et du Maître de Conférences Michel FRANCOIS en étroite collaboration avec l'Ingénieur EDF-CNET Claude PELLISSIER dans le cadre d'un contrat Université-Industrie.

Je remercie le professeur Omer EURARD de m'avoir donné goût à la chimie des ciments lors de son enseignement et de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire tout au long de ces années.

Je souhaite témoigner ma plus sincère et plus vive reconnaissance à mon Maître de Conférences et ami, Michel FRANCOIS qui tout au long de mes travaux m'a transmis son savoir, sa rigueur scientifique et m'a apporté son aide et ses conseils... Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Que Monsieur Claude PELLISSIER ingénieur EDF-CNET, trouve ici mes sincères remerciements pour l'attention, l'intérêt qu'il a porté à mes travaux. Nous lui sommes reconnaissants d'avoir participé à ce jury ainsi qu'à EDF d'avoir financé une partie de ces recherches, en espérant que cette collaboration fructueuse puisse se poursuivre.

Je tiens à remercier également l'ensemble de mon jury : Monsieur R. DUVAL Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise, et Monsieur J.P. OLLIVIER Professeur à l'Université de Toulouse pour m'avoir fait l'honneur de juger mon mémoire, notamment en montrant l'intérêt et la complémentarité de la Chimie Minérale dans le domaine du Génie Civil.

Je désire associer à ce travail l'ensemble des permanents du laboratoire : particulièrement Monsieur F. JEANNOY pour ses conseils techniques, Monsieur J.P. EMERANX pour les nombreux goniomètres qu'il m'a réalisés, Monsieur Alain KOHLER pour les magnifiques photos obtenues au MEB, Monsieur Jaafar

GHANBABA pour ses conseils au MET, Renaud PODOR ('POD') et Sandrine BARDA pour les conseils et la bonne utilisation de la microsonde, Mademoiselle Jacqueline JOFFRAN qui a su développer de belles photos MEB. J'adresse une pensée particulière à la mémoire de Monsieur Jean-Marie CLAUDE qui m'avait enseigné la microsonde et dispensé avec gentillesse de précieux conseils.

Je désire exprimer mes remerciements à toutes les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont apporté, de près ou de loin, leur concours pour la réalisation de ce travail : Madame G. VILLEMEN du CPB pour les nombreux essais gracieusement effectués pour l'obtention de coupes ultramicrotomiques, Monsieur B. JOUSSEMET pour m'avoir permis de travailler dans ses locaux au LEM lors de mon étude des lits fluidisés en D.E.A., Monsieur P. TEKELI et son thésard Cedric MALVEAU pour leur aide en RMN, Mustapha ABDELMOUA du LCPE pour avoir réalisé les spectres Mössbauer, Emmanuel SAUZEAT pour avoir entre autre effectué mes mesures de surfaces spécifiques...

Je tiens à également remercier tous les enseignants de la filière 'Physico-Chimie des Minéraux et Matériaux Naturels à Finalité Industrielle', et plus particulièrement Monsieur Jacques VON du LEM.

Enfin, j'associe dans une même pensée tous les collègues et amis du laboratoire pour tous les moments partagés durant ces années. J'en profite pour remercier Cécile qui gentiment a relu tout mon mémoire pour chasser les fautes d'orthographe.

Je souhaite pleins de courage à Thomas, Jean-Philippe ('Calimero'), qu'il conserve sa bonne humeur, à Dominique... pour la réalisation de leur mémoire, et aussi à Arnaud ('Tote'), cette fois-ci non pas pour la thèse mais pour l'après-thèse !...

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I / METHODES EXPERIMENTALES 5

I - 1. NOTATION CIMENTIERE	5
I - 2. LEXIQUE CIMENTIER	7
I - 3. REPERTOIRE	10
I - 3.1. Abréviations	10
I - 3.2. Notations	10
I - 4. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	11
I - 4.1. Distribution granulométrique	11
I - 4.2. Masse volumique	11
I - 4.3. Surface spécifique	12
I - 4.4. Résistance en compression	13
I - 5. ANALYSES CHIMIQUES EN SOLUTION	14
I - 5.1. Dosage de la chaux libre	14
I - 5.2. Mesure du pH, conductimétrie	14
I - 5.3. Dosage des chlorures	15
I - 5.4. Dosage des sulfates, des sulfites	16
I - 6. TECHNIQUES D'ANALYSES	16
I - 6.1. Préparation des échantillons	16
I - 6.1.1. Les cendres volantes	16
I - 6.1.2. Les mélanges	16
I - 6.2. Analyses élémentaires	17
I - 6.2.1. Perte au feu	17
I - 6.2.2. Fluorescence des rayons X	17
I - 6.3. Diffraction des rayons X	17
I - 6.3.1. Instruments et identification des phases	17
I - 6.3.2. Evolution relative des phases présentes	18
I - 6.3.3. Dosage quantitatif (QDRX)	19

I - 6.4. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	21
I - 6.4.1. Principe	21
I - 6.4.2. Facteurs influençant les analyses DSC	21
I - 6.4.3. Caractérisation des hydrates	22
I - 6.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	24
I - 6.5.1. Principe	24
I - 6.5.2. Conditions expérimentales	25
I - 6.5.3. Caractérisation des hydrates	25
I - 6.6. Microsonde électronique	26
I - 6.6.1. Préparation des échantillons	26
I - 6.6.2. Analyses, précision	27
I - 6.7. Microscope électronique à balayage (MEB)	27
I - 6.7.1. Préparation des échantillons	27
I - 6.7.2. Analyses	27
I - 6.8. Microscope électronique en transmission (MET)	28
I - 6.8.1. Préparation des échantillons	28
I - 6.8.2. Principe	29
I - 6.8.3. Analyses	30
I - 6.9. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	31
I - 6.9.1. Principe	31
I - 6.9.2. Conditions expérimentales	31
I - 6.9.3. Analyses	32
I - 6.10. Susceptibilité magnétique	33
I - 6.10.1. Principe	33
I - 6.10.2. Analyses	33
I - 6.11. Spectrométrie Mössbauer	34
I - 6.11.1. L'effet Mössbauer	34
I - 6.11.2. Les paramètres Mössbauer	34
I - 6.11.2.1. Déplacement isomérique IS (Isomer Shift)	35
I - 6.11.2.2. Eclatement quadropolaire QS (Quadrupole Splitting)	35
I - 6.11.2.3. Interactions magnétiques (Hf : champ hyperfin)	35
I - 6.11.3. L'appareillage Mössbauer	36

CHAPITRE II / CARACTERISATION DE LA CENDRE VOLANTE SILICO-ALUMINEUSE 37

II - 1. INTRODUCTION	37
II - 2. PRESENTATION DE LA CENDRE VOLANTE SILICO-ALUMINEUSE ETUDIEE	38
II - 2.1. Origine	38
II - 2.2. Aspect macroscopique	38
II - 2.3. Aspect microscopique	38
II - 2.3.1. Observation à la loupe binoculaire	38
II - 2.3.2. Observation au microscope électronique à balayage	38

II - 3. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	40
II - 3.1. Distribution granulométrique	40
II - 3.1.1. La cendre silico-alumineuse	40
II - 3.1.2. Comparaison cendre volante et cénoosphère	40
II - 3.2. Masse volumique	41
II - 3.2.1. La cendre silico-alumineuse	41
II - 3.2.2. Comparaison cendre volante et cénoosphère	42
II - 3.3. Surface spécifique	43
II - 4. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES	43
II - 4.1. Composition chimique	43
II - 4.2. Composition minéralogique	45
II - 4.2.1. Identification des phases par DRX	45
II - 4.2.1.1. Phase vitreuse	45
II - 4.2.1.2. Phase polycristalline	45
II - 4.2.2. Analyse quantitative par DRX	46
II - 5. ETUDE AU MEB	47
II - 5.1. Analyse globale moyenne de l'échantillon LM	47
II - 5.2. Analyse moyenne sur une sphère	48
II - 5.3. Sels de surface	49
II - 6. ETUDE DE LA PHASE VITREUSE	50
II - 6.1. Microstructure de la phase vitreuse	50
II - 6.1.1. Composition moyenne du verre (MSE)	50
II - 6.1.2. Observation par RMN du ²⁹ Si de la phase vitreuse	51
II - 6.1.3. Influence sur la structure du verre silico-alumineux et sur sa réactivité	52
II - 6.1.3.1. Formateur de réseau	52
II - 6.1.3.2. Modificateur de réseau	52
II - 6.1.3.3. Indice potentiel de pouzzolanité	53
II - 6.1.4. Variation de composition du verre	53
II - 6.1.4.1. Profil de concentration sur les sphères	53
II - 6.1.4.2. Zones s'écartant de la composition moyenne	55
II - 6.1.4.3. Bilan microsonde	58
II - 6.2. Nanostructure de la phase vitreuse (MET)	58
II - 6.2.1. Observations des inclusions cristallines dans la phase vitreuse	59
II - 6.2.2. Autres zones	61
II - 6.3. Bilan sur l'étude de la phase vitreuse	62
II - 7. CARACTERISATION THERMIQUE	63
II - 8. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX	64
II - 8.1. Fraction soluble de la cendre LM	64
II - 8.2. pH, conductivité	64
II - 8.3. Théorie sur la durabilité du verre - effet du pH	65
II - 9. BILAN	66

CHAPITRE III / ETUDE FONDAMENTALE DE LA MULLITE ET DE LA MAGNETITE DE LA CENDRE VOLANTE SILICO-ALUMINEUSE

67

III - 1. INTRODUCTION	67
III - 2. LA MULLITE	68
III - 2.1. Etude bibliographique	68
III - 2.1.1. Références ASTM	68
III - 2.1.2. Situation dans le diagramme de phase	69
III - 2.1.3. Structures cristallographiques	70
III - 2.1.4. Composition et paramètres de maille	73
III - 2.1.5. Etude RMN MAS du ²⁹ Si	74
III - 2.2. Séparation de la mullite contenue dans la cendre	76
III - 2.2.1. Méthode	76
III - 2.2.2. Vérification par DRX	77
III - 2.2.3. Vérification par MEB	78
III - 2.2.4. Vérification par susceptibilité magnétique	80
III - 2.3. Analyse par drx sur échantillon polycristallin	81
III - 2.3.1. Paramètre de maille	81
III - 2.3.2. Orthorhombicité en fonction de la composition	83
III - 2.4. Analyse par RMN du ²⁹ si a l'angle magique	84
III - 2.4.1. Conditions expérimentales	84
III - 2.4.2. Résultats et interprétation	84
III - 2.5. Analyse par microscopie electronique a transmission	85
III - 2.5.1. Préparation de l'échantillon	86
III - 2.5.2. Résultats et interprétation	86
III - 2.5.2.1. Diffraction des électrons sur un monocristal de mullite	86
III - 2.5.2.2. Analyse de la composition	86
III - 2.6. Bilan	90
III - 3. LA MAGNETITE	91
III - 3.1. Structure et magnétisme	91
III - 3.2. Etude par microscopie electronique	93
III - 3.2.1. A balayage (MEB)	93
III - 3.2.2. En transmission (MET)	93
III - 3.3. Etude par DRX	94
III - 3.3.1. Paramètre de maille	94
III - 3.3.2. Affinement structural	96
III - 3.4. Mesures magnetiques	99
III - 3.4.1. Aimantation à saturation	99
III - 3.4.2. Interprétation	100
III - 3.5. Spectre Mössbauer	100
III - 3.5.1. Résultats	100
III - 3.5.2. Interprétation	101
III - 3.6. Bilan	103
III - 4. CONCLUSION	104

CHAPITRE IV / CARACTERISATION DES CENDRES

VOLANTES ISSUES DE DESULFURATION

PRIMAIRE ET MIXTE

105

IV - 1. INTRODUCTION	105
IV - 2. PRESENTATION DES CENDRES VOLANTES ETUDIEES	106
IV - 2.1. Origine	106
IV - 2.2. Description des echantillons	107
IV - 3. PROPRIETES PHYSIQUES	107
IV - 3.1. Distribution granulométrique	107
IV - 3.2. Surface spécifique	108
IV - 3.3. Masse volumique	109
IV - 4. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	109
IV - 4.1. Composition chimique	109
IV - 4.2. Caractérisation minéralogique	112
IV - 4.3. Observations au MEB	112
IV - 4.3.1. Aspect général	112
IV - 4.3.2. Aspect des différentes phases	114
IV - 4.3.3. Aspect des différentes phases contenues dans la cendre LMDM après lavage à l'eau froide	115
IV - 4.3.4. Aspect des "amas de poudre" contenus dans la cendre LMDM	117
IV - 4.3.5. Bilan MEB	120
IV - 4.4. Etude des phases calciques de la cendre LRDP	121
IV - 4.4.1. Microsonde	121
IV - 4.4.2. Microscope électronique en transmission (MET)	123
IV - 4.4.3. Bilan	123
IV - 4.5. Solubilité en milieu aqueux	125
IV - 4.5.1. pH et conductivité	125
IV - 4.5.2. Dosage chimique	127
IV - 4.6. Caractérisation thermique	128
IV - 4.6.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	128
IV - 4.6.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	129
IV - 5. BILAN	131
IV - 5.1. Composition minéralogique	131
IV - 5.2. Discussion	132
IV - 5.3. Conclusion	134

CHAPITRE V / ESSAIS MECANIQUES**136**

V - 1. INTRODUCTION	136
V - 2. DEMARCHE	137
V - 2.1. Compositions retenues pour la cendre silico-calciq	137
V - 2.1.1. Matériaux utilisés	137
V - 2.1.2. Recherche des fourchettes de composition	138
V - 2.1.3. Choix de composition des éprouvettes	138
V - 2.2. Compositions retenues pour la cendre sulfitée	139
V - 2.2.1. Matériaux utilisés	139
V - 2.2.2. Activation alcaline	139
V - 2.2.3. Choix de composition des éprouvettes	140
V - 2.3. Tentative d'activation par une base forte soluble : la soude	140
V - 2.3.1. Matériaux utilisés	141
V - 2.3.2. Choix de composition des éprouvettes	141
V - 3. PREPARATION ET CONSERVATION DES EPROUVETTES	141
V - 3.1. Détermination du rapport E/M des éprouvettes	141
V - 3.2. Confection des éprouvettes	142
V - 3.3. Conservation des éprouvettes	143
V - 4. RESISTANCES EN COMPRESSION	144
V - 4.1. Les cendres silico-calciques	144
V - 4.1.1. Variations des résistances en compression en fonction du temps et de la composition	146
V - 4.1.2. Variation des résistances en compression en fonction du milieu et de la composition	148
V - 4.1.3. Variation des résistances en compression en fonction du temps et du milieu	152
V - 4.1.4. Bilan	154
V - 4.2. Les cendres sulfitées	154
V - 4.3. Les cendres silico-alumineuses activées par la soude	155
V - 5. CONCLUSION	156

CHAPITRE VI / COMPREHENSION DES PHENOMENES DE PRISE DES CENDRES VOLANTES SILICO-CALCIQUES

157

VI - 1. INTRODUCTION	157
VI - 2. ETUDE QUALITATIVE DE L'EVOLUTION DES MELANGES EN FONCTION DU TEMPS	159
VI - 2.1. Eprouvettes conservées en milieu ambiant	160
VI - 2.1.1. Analyses par DRX	160
VI - 2.1.2. Analyses par DSC	162
VI - 2.1.3. Observations au MEB	165
VI - 2.1.4. Bilan	172
VI - 2.2. Eprouvettes conservées en milieu humide	172
VI - 2.2.1. Analyses par DRX	172
VI - 2.2.1.1. Eprouvettes A	172
VI - 2.2.1.2. Eprouvettes B	175
VI - 2.2.2. Analyses par DSC	178
VI - 2.2.2.1. Eprouvettes A	178
VI - 2.2.2.2. Eprouvettes B	180
VI - 2.2.3. Observations au MEB	183
VI - 2.2.4. Bilan	192
VI - 2.3. Eprouvettes conservées sous eau	193
VI - 2.3.1. Analyses par DRX	193
VI - 2.3.2. Analyses DSC	196
VI - 2.3.3. Observations au MEB	199
VI - 2.3.4. Bilan	212
VI - 3. ETUDE COMPLEMENTAIRE AU MET DU GEL C-S-H ET DE L'ETTRINGITE	212
VI - 3.1. Observations et analyses au MET	213
VI - 3.1.1. Morphologie	213
VI - 3.1.2. Composition du gel C-S-H	214
VI - 3.1.2.1. Composition du gel C-S-H à 28 jours	214
VI - 3.1.2.2. Variation de la composition du gel C-S-H en fonction du temps	215
VI - 3.1.3. Composition de l'ettringite	217
VI - 3.1.4. Bilan MET	219
VI - 4. DISCUSSION	220
VI - 4.1. Influence de l'eau	220
VI - 4.2. Attaque des aluminates de la cendre, influence de la quantité initiale de sulfate	221
VI - 4.2.1. Attaque sulfatique	221
VI - 4.2.2. Formation des phases AFm liée à la quantité initiale de sulfates	222
VI - 4.3. Influence de la quantité initiale de chaux libre (attaque calcique)	223
VI - 4.4. Influence du CO ₂ atmosphérique	223
VI - 4.5. Facteur temps	226
VI - 5. CONCLUSION	227

CHAPITRE VII / ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES CONSERVEES EN SYSTEME OUVERT 228

VII - 1. INTRODUCTION	228
VII - 2. DEROULEMENT DE L'ETUDE ATG	229
VII - 2.1. Principe	229
VII - 2.2. Définition des références	229
VII - 2.3. Calculs	230
VII - 2.4. Vérification	230
VII - 2.5. Influence des différents paramètres	230
VII - 3. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES B A DIFFERENTS TEMPS D'HYDRATATION	231
VII - 3.1. Pertes relatives de masse par ATG	231
VII - 3.2. Evolution de la composition minéralogique des éprouvettes B conservées en MH, en fonction du temps	234
VII - 4. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES B CONSERVEES DANS LES DIFFERENTS MILIEUX	236
VII - 4.1. Pertes relatives de masse par ATG	236
VII - 4.2. Evolution de la composition minéralogique des éprouvettes B, à 210 jours d'hydratation, en fonction du milieu de conservation	239
VII - 5. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES A, B ET C CONSERVEES SOUS EAU APRES 360 JOURS D'HYDRATATION - EFFET DE LA COMPOSITION INITIALE DES MELANGES	242
VII - 5.1. Pertes de masse relatives par ATG	242
VII - 5.2. Composition minéralogique des éprouvettes A, B et C après 360 jours d'hydratation sous eau - Effet de la composition initiale	244
VII - 6. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES A APRES 360 JOURS D'HYDRATATION EN MILIEU HUMIDE - INFLUENCE DU CO₂ ATMOSPHERIQUE	247
VII - 6.1. Pertes de masse relatives par ATG	247
VII - 6.2. Composition minéralogique des éprouvettes A après 360 jours d'hydratation en milieu humide - effet du CO ₂ atmosphérique	249
VII - 7. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES C CONSERVEES SOUS EAU A 360 ET 720 JOURS - REACTIVITE DE LA CALCITE	250
VII - 7.1. Pertes de masse relatives par ATG	250
VII - 7.2. Composition minéralogique des éprouvettes C conservées sous eau à 360 et 720 jours - réactivité de la calcite	252
VII - 7.3. Réactivité théorique maximale d'une cendre silico-alumineuse	254
VII - 7.3.1. Estimation théorique de la quantité maximale de portlandite nécessaire pour faire réagir la totalité de SiO ₂ et Al ₂ O ₃ vitreux contenue dans une cendre silico-alumineuse	254
VII - 7.3.2. Estimation théorique de la quantité maximale de gypse nécessaire pour faire réagir la totalité de Al ₂ O ₃ vitreux contenue dans une cendre silico-alumineuse	255
VII - 7.3.3. Composition minéralogique théorique pour une cendre silico-alumineuse	255
VII - 8. CONCLUSION	256

BILAN GENERAL **259**

CONCLUSION **260**

ANNEXES **264**

ANNEXE 1 / Courbes de solubilités apparentes en fonction du pH	264
ANNEXE 2 / Analyse thermogravimétrique	265

BIBLIOGRAPHIE **282**

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La combustion du charbon, houille ou lignite, dans les centrales thermiques conduit à la formation de gaz carbonique et d'autres oxydes covalents comme SO_2 ou NO_x ; la gangue schisteuse ou argileuse contenant principalement SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 se retrouve dans les cendres, soit au niveau du foyer de la chaudière, soit au niveau des dépoussiéreurs électrostatiques situés avant les cheminées ; en raison de la finesse de ces dernières et, par voie de conséquence, de leur entraînement facile, ces dernières constituent ce qu'on appelle les cendres volantes silico-alumineuses (classe F) ; si la gangue contient également du calcaire, la chaux produite au cours de la combustion peut réagir avec le gaz acide SO_2 et donner en milieu oxydant CaSO_4 , d'où le nom de cendres sulfocalciques (classe C) donné à ces résidus. Plus généralement, en raison des contraintes environnementales, l'incinération de matières gênantes ou toxiques comme les ordures ménagères ou les boues de station d'épuration, est devenue un procédé courant et, de ce fait, la nature des cendres volantes est assez variée ; leur composition chimique est très souvent liée au réactif basique utilisé pour l'épuration des fumées, c'est-à-dire la chaux, la soude ou le bicarbonate de soude.

Il en est de même pour les cendres des centrales thermiques qui bien que la chaux soit le seul réactif introduit pour la fixation des gaz acides, sont tributaires de la technologie utilisée. Hormis les traitements au lait de chaux qui conduisent aux sulfogypses ou aux sulfites, il faut considérer les techniques de désulfuration primaire qui se réalisent par injection de calcaire ou de chaux éteinte dans les fumées au-dessus du foyer ; la chaux vive qui est générée à haute température réagit avec SO_2 et O_2 pour former de l'anhydrite qui se mélange aux cendres silico-alumineuses. On se retrouve alors avec des cendres dites silico-calciques avec CaO en excès. Pour chacun de ces exemples, la température du foyer est élevée (de l'ordre 1200°C à 1400°C), ce qui a pour conséquence la formation d'une phase verrière en présence de mullite.

Une technologie plus récente, dite du lit fluidisé circulant, permet des combustions autour de 900°C seulement, et les cendres qui en résultent présentent des morphologies structurales cristallisées (et pas de mullite).

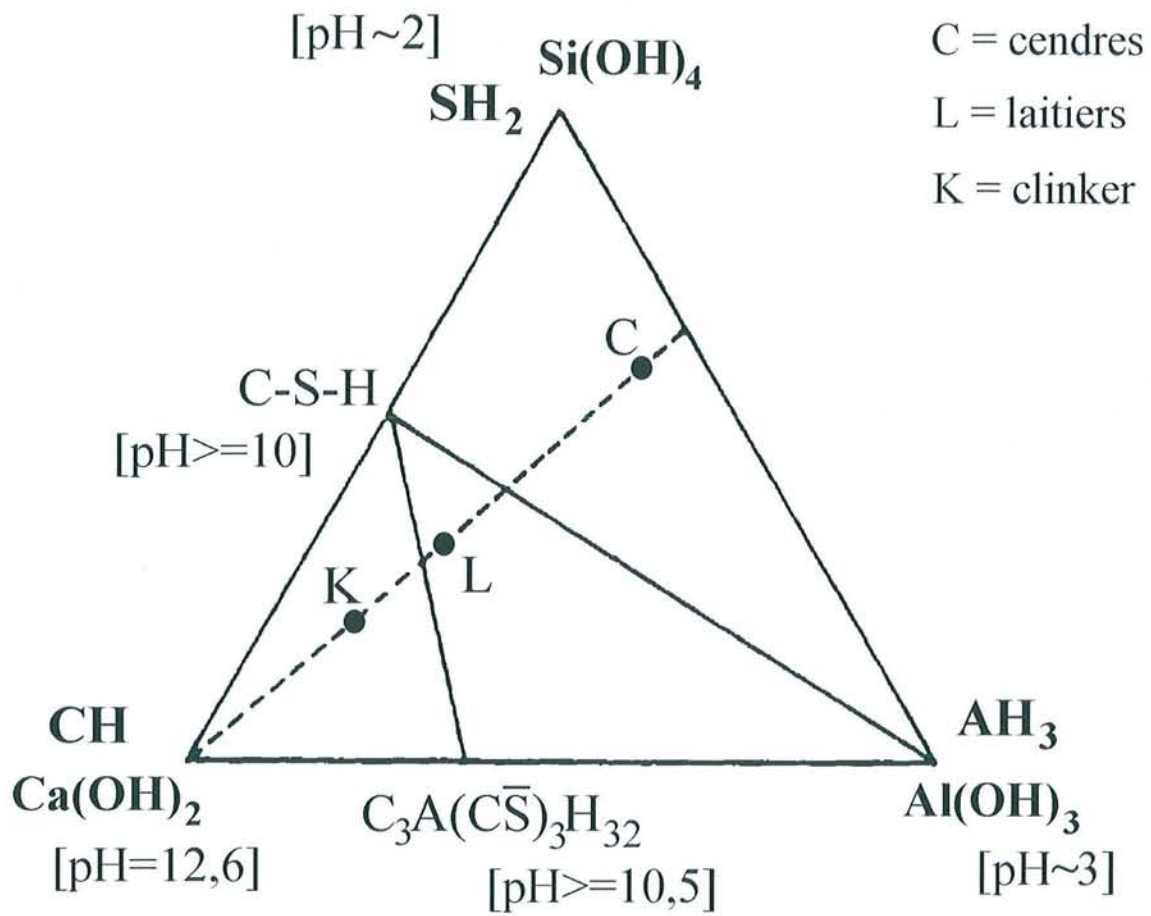
Ainsi, des millions de tonnes de cendres volantes sont générées de par le monde et le problème de leur valorisation se pose en permanence ; de ce fait, chaque nouvelle mise en œuvre d'une technique de désulfuration doit intégrer les possibilités d'utilisation des produits résiduels. Dans cet esprit, EDF a réalisé quelques expérimentations pilotes sur les centrales de la Maxe et de Loire-sur-Rhône et nous a incité à caractériser au mieux les cendres volantes qui en ont résulté.

Ainsi, nous avons disposé de cendre silico-alumineuse classique issue de la combustion de charbon lorrain, de cendre silico-calcaïque après désulfuration primaire des gaz et d'une cendre dite sulfitée obtenue après une seconde opération de fixation de SO_2 à 120°C .

Les travaux que nous présentons dans ce mémoire concernent en premier lieu l'analyse très poussée de ces différentes cendres, en raison de l'incidence que la nature et la composition des matériaux peuvent avoir sur la réactivité en général.

Si l'on sait que la cendre silico-alumineuse sous forme de petites sphères, contient essentiellement une phase vitreuse associée à de la mullite, il n'est pas toujours précisé la composition exacte de ces constituants. Nous nous sommes donc attachés à caractériser la phase vitreuse où la présence entre autre d'ions alcalins devrait être un facteur déterminant quant à son caractère hydrolysable ; de même, la stoechiométrie ou non des composés cristallisés que sont la mullite et le ferrite spinelle méritent une étude approfondie.

Compte tenu du fait que les cendres volantes des centrales thermiques sont des produits hydrauliquement réactifs, leur valorisation principale se situe dans les domaines cimentiers et routiers ; le milieu basique et sulfaté est nécessaire à l'activation de ces matériaux, ce qui veut dire que les cendres issues de la désulfuration primaire sont adaptées pour avoir une bonne réactivité hydraulique ; nous avons cherché à l'optimiser en faisant varier le rapport chaux - sulfate et en tenant compte des conditions de cure. La triangulation du diagramme ternaire d'hydratation du système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}(\text{OH})_3\text{-Si}(\text{OH})_4$ en présence de gypse, présenté par R. Dron et I. A. Voinovitch [BAR82], laisse penser à la formation de C-S-H, et également d'ettringite si le milieu est suffisamment riche en chaux.



Triangulation du diagramme ternaire Ca(OH)_2 - Al(OH)_3 - Si(OH)_4 en présence de gypse, d'après R. Dron et I. A. Voinovitch [BAR82].

En étudiant le comportement mécanique d'éprouvettes réalisées à partir des cendres silico-calciques, et maintenues dans des atmosphères plus ou moins humides, et en analysant les produits de néoformation au cours du temps, nous avons recherché à mettre en évidence les phénomènes de prise et de durcissement hydrauliques de ces matériaux ; en particulier, les facteurs que sont la teneur en eau apportée par l'extérieur et le gaz carbonique apparaissant déterminants dans les réactions observées ; pour être plus précis, nous avons tenté de quantifier ces données par analyse thermogravimétrique.

Quant aux cendres qui sont obtenues après désulfurations primaires et secondaires, dites sulfitées, leurs performances mécaniques sont relativement faibles et, de ce fait, leur étude sera plus succincte.

Ainsi, tout au long de nos recherches, nous avons voulu caractériser au mieux nos matériaux de base afin de pouvoir en appréhender les réactions hydrauliques et de concourir à leur valorisation.

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés, d'une part à caractériser physiquement et chimiquement les cendres volantes et, d'autre part, à étudier leur comportement hydraulique en confectionnant des éprouvettes.

Les méthodes d'analyses les plus couramment employées ici ont été la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse enthalpique différentielle, l'analyse thermogravimétrique, la microsonde électronique, le microscope électronique en transmission et des analyses élémentaires.

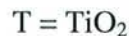
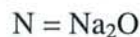
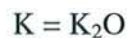
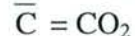
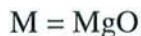
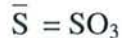
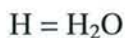
Des analyses physiques telles que la distribution granulométrique, la masse volumique, la surface spécifique, la résistance en compression et des analyses chimiques en solution telles que le dosage de la chaux libre, la mesure de pH, la conductimétrie, le dosage des chlorures, des sulfates et des sulfites ont également été utilisées.

Les différentes techniques telles que la résonance magnétique nucléaire, la susceptibilité magnétique et la spectrométrie Mössbauer que nous avons été amenés à utiliser occasionnellement sont également présentées.

Dans ce chapitre, un paragraphe "REPERTOIRE" regroupe les abréviations et les notations utilisées tout au long de ce mémoire. Il nous a aussi semblé utile de rappeler les notations cimentières et de définir certains termes propres à la chimie des ciments.

I - 1. NOTATION CIMENTIERE

Pour des raisons de facilité d'écriture, nous avons utilisé la notation cimentière. Les oxydes élémentaires principaux s'écrivent :



Le Tableau I-1, situé ci-dessous, regroupe le nom chimique, la formule développée, le nom usuel et la notation cimentière des composés le plus souvent rencontrés lors de notre étude.

TABLEAU I-1

Formule chimique, notation cimentière, nom chimique et nom commun des composés cités dans notre étude

Formule chimique	Notation cimentière	Nom chimique	Nom commun
CaO	C	Oxyde de calcium	Chaux vive
Ca(OH) ₂	CH	Hydroxyde de calcium	Portlandite ou Chaux éteinte
CaCO ₃	$\bar{C}\bar{C}$	Carbonate de calcium	Calcite
CaSO ₄	$\bar{C}\bar{S}$	Sulfate de calcium	Anhydrite
CaSO ₄ .2H ₂ O	$\bar{C}\bar{S}H_2$	Sulfate de calcium dihydraté	Gypse
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	A ₃ S ₂		Mullite
Al ₂ O ₃ .SiO ₂	AS		Sillimanite
Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	AS ₂ H ₂		Kaolinite
SiO ₂ α	S α		Quartz alpha
Fe ₃ O ₄	\bar{F}		Magnétite
Fe ₂ O ₃	F		Hématite
CaO-SiO ₂ -H ₂ O	C-S-H	silicates de calcium hydratés	Gel silico-calcique
3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32H ₂ O	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	Trisulfoaluminate de calcium hydraté	Ettringite
4CaO.Al ₂ O ₃ .CaSO ₄ .12H ₂ O	C ₄ A $\bar{S}H$ ₁₂	Monosulfoaluminate de calcium hydraté	Monosulfate
4CaO.Al ₂ O ₃ .13H ₂ O	C ₄ AH ₁₃	Aluminate tétracalcique hydraté	Aluminate calcique
4CaO.Al ₂ O ₃ .CO ₂ .11H ₂ O	C ₄ A $\bar{C}H$ ₁₁	Monocarboaluminate de calcium hydraté	Monocarbonate
4CaO.Al ₂ O ₃ .0,5CO ₂ .12H ₂ O	C ₄ A \bar{C} _{0,5} H ₁₂	Hémicarboaluminate de calcium hydraté	Hémicarbonate
3CaO.Al ₂ O ₃ .6H ₂ O	C ₃ AH ₆	Aluminate tricalcique hydraté	Katoïte
Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	AH ₃	Hydroxyde d'aluminium	Alumine hydratée
Al ₂ O ₃ .H ₂ O	AH	Oxyhydroxyde d'aluminium	Pseudo-boehmite
3CaO.SiO ₂	C ₃ S	Silicate tricalcique	Alite
β2CaO.SiO ₂	βC ₂ S	Silicate bicalcique	Bélite
3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminate tricalcique	Aluminate
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Alumino-ferrite tétracalcique	Ferrite

I - 2. LEXIQUE CIMENTIER

Activateur : adjuvant pour mortier ou béton, utilisé dans le but d'accélérer la prise et le durcissement.

Additif : matière de charge complémentaire permettant d'obtenir certaines caractéristiques par interaction physique.

Adjuvant : substance chimique ajoutée, généralement en faible quantité, dans divers produits (bétons, mortiers...); soit à la fabrication, soit lors du malaxage du mortier frais afin de développer certaines caractéristiques (caractéristiques rhéologiques, mécaniques...).

AFm : phases cimentières hydratées (alumino-ferrite-monosubstituée) de formule générale $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6].\text{X}.\text{nH}_2\text{O}$, où X représente OH^- , Cl^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ou $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$. Le nombre de molécules d'eau n, varie entre 2 et 4, suivant les conditions d'humidité. Ces phases possèdent une structure en couches dérivée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et se présentent sous la forme de cristaux hexagonaux.

Les phases AFm les plus courantes sont : l'aluminate calcique C_4AH_x ($7 \leq x \leq 19$), l'hémicarbone $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}_{0,5}\text{H}_{12}$, le monocarbonate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ et le monosulfate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$.

AFt : phases cimentières hydratées (alumino-ferrite-trisubstituée) de formule générale $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}]_2.\text{X}_3.\text{nH}_2\text{O}$, où X représente SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , 2OH^- , 2Cl^- . Le nombre de molécules d'eau n, est inférieur ou égale à 2 suivant les conditions d'humidité. Ces phases possèdent une structure colonnaire et se présentent sous la forme de prismes hexagonaux ou de cristaux aciculaires.

La phase AFt la plus importante est l'ettringite $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, formée durant le début de l'hydratation des ciments Portland.

Béton : matériau de construction obtenu par mélange de gravillons ou granulats (~77% en masse), de liant hydraulique (~15% en masse) et d'eau (~8% en masse).

Cendre volante silico-alumineuse : cendre volante issue de centrale thermique au charbon n'ayant subi aucun procédé de désulfuration.

Cendre volante silico-calcique : cendre volante issue de centrale thermique au charbon équipée de système de désulfuration primaire.

Cendre volante sulfitée : cendre volante issue de centrale thermique au charbon équipée de système de désulfuration mixte.

Ciment : liant hydraulique.

Ciment Portland : liant hydraulique qui se présente sous la forme de fine poudre minérale (granulométrie : 1-100 μm). Il est obtenu par broyage d'environ 95% de clinker et 3-5% d'anhydrite ou de gypse.

Clinker : produit résultant de la combustion à 1500°C de calcaire et d'argiles (kaolinite, illite...). Il est composé à la sortie du four d'alite (50-70%), de bélite (20-30%), d'aluminate (5-12%) et de ferrite (5-12%).

Durcissement : réaction produite par la liaison de l'eau avec un liant donnant naissance à un produit dur à caractéristiques différentes.

Filler : poudre (siliceuse, calcaire...) dont les grains ont des diamètres inférieurs à 80 μm agissant par leurs propriétés physiques sur certaines qualités du ciment. Ils peuvent être inertes ou actifs.

Fluidifiant : Adjuvant utilisé dans le but de rendre plus fluide et/ou de diminuer la teneur en eau d'un mélange pour une même ouvrabilité et/ou une même consistance.

Gel C-S-H : composé silico-calciqye hydraté semi-cristallisé en grande partie responsable des propriétés liantes des ciments Portland. Il confère au béton ses performances en établissant un réseau continu dans tout le matériau.

Sa structure peut être décrite par une couche de formule empirique CaO_2 , où chaque atome d'oxygène provient d'une chaîne de tétraèdres de silicates. Entre ces couches se trouvent des molécules d'eau et des atomes additionnels de calcium.

Granulat : élément inerte (sable, pierre concassée) de forme diverses que l'on ajoute à un liant pour constituer le squelette des mortiers et bétons.

Laitier : sous-produit sidérurgique essentiellement composé de silicates et formé au cours de la fusion dans l'élaboration de la fonte.

Liant hydraulique (=liant) : matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance ou stabilité même sous eau.

Matériau actif : produit possédant des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques en présence de ciment et d'eau.

Matériau inerte : poudre qui, gâchée avec de l'eau ou même avec de l'eau et de la chaux, ne fait pas prise et ne durcit pas.

Matériau pouzzolanique : poudre qui, gâchée avec de l'eau et de la chaux, fait prise et durcit, même conservée sous eau. La poudre fixe la chaux sous forme de composés hydratés insolubles.

Mélange (= M) : ce terme désigne ici l'ensemble des phases solides utilisées pour la confection des éprouvettes, alors qu'il est généralement employé par ailleurs pour un 'mélange' eau-solide.

Milieu : lieu de conservation des pâtes ou des éprouvettes (température et degré d'humidité connus).

Mortier : matériau confectionné à partir de $\frac{3}{4}$ de sables roulés ou concassés caractérisés par leur granulométrie (inférieure à 6,3 mm), de $\frac{1}{4}$ de liant et avec un rapport E/M = 0,5.

Pâte : mélange de poudres et d'eau (réalisé dans le but de faire prise).

Plastifiant : adjuvant, capable soit d'améliorer l'ouvrabilité pour une même teneur en eau, soit de diminuer la teneur en eau pour une même ouvrabilité.

Prise : ensemble de transformations physiques, physico-chimiques ou chimiques provoquant le passage d'un produit ou d'un mélange de produits de l'état fluide à l'état solide.

Rapport E/M : rapport de la masse d'eau (E) ajoutée au mélange sur la masse de mélange (M) utilisé.

Résistance en compression : valeur chiffrée (N/mm^2 ou MPa) indiquant la pression maximale au delà de laquelle le matériau s'écrase.

Sable : granulat fin (granulométrie inférieure à 6,3 mm) utilisé comme charge dans le mortier.

Vieillessement (temps d'hydratation important) : changement dans le temps des caractéristiques d'un matériau exposé à l'influence du milieu, lui donnant une certaine vétusté.

I - 3. REPERTOIRE

I - 3.1. ABREVIATIONS

ATD : analyse thermique différentielle.

ATG : analyse thermogravimétrique.

BSE : image en électrons secondaires (Background Secondary Electron).

CV : cendre volante.

DRX : diffraction des rayons X.

DSC : analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry).

DTG : thermogravimétrie dérivée.

EDS : spectromètre d'énergie dispersive (Energy Dispersive Spectrometer).

EELS : spectromètre de pertes d'énergie (Electron Energy Losses Spectrometry).

Fluorescence X : fluorescence des rayons X.

LR : Loire-sur-Rhône.

LM : La Maxe.

MEB : microscopie électronique à balayage.

MET : microscopie électronique en transmission.

QDRX : diffraction des rayons X quantitative.

RMN : résonance magnétique nucléaire.

I - 3.2. NOTATIONS

d_0 : temps de recyclage (secondes) en technique RMN.

Hf : champ hyperfin en technique Mössbauer.

IS : déplacement isomérique (Isomer Shift) en technique Mössbauer.

M_s : moment magnétique à saturation (uem/g).

n_s : nombre de scans (durée) en technique RMN.

QS : éclatement quadrupolaire (Quadrupole Splitting) en technique Mössbauer.

R_c : résistance mécanique en compression (Mpa).

S_s : surface spécifique d'un solide (m^2/g).

SSB : bandes de rotation (Spinning Signal Band) en technique RMN.

ρ_p : masse volumique de la poudre (g/cm^3).

I - 4. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

I - 4.1. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

- Echantillons analysés : La mesure de la distribution granulométrique a été effectuée sur les différentes cendres volantes étudiées (cendres volantes silico-alumineuses, silico-calciques, sulfitées).

- Lieu : Ces essais ont été réalisés au laboratoire de la société Origny (direction ciment) située à Thionville.

- Référence de l'appareil : L'appareil utilisé est un granulomètre à laser Cilas, modèle 715. Il présente l'avantage de donner rapidement la courbe granulométrique complète et de s'affranchir des pesées précises. La gamme de mesure s'étend de 1 à 192 microns (découpage en 16 familles granulométriques).

- Principe de mesure : Un faisceau de lumière cohérente émis par un laser à gaz hélium-néon est envoyé sur une cuve à faces parallèles contenant les particules à étudier qui sont en dispersion dans un liquide approprié (alcool absolu) circulant rapidement en circuit fermé. La concentration de la suspension peut être comprise entre 0,2 et 1,5 g/l. La déviation des rayons lumineux par une particule est inversement proportionnelle au diamètre de cette particule, c'est à dire qu'elle est d'autant plus importante que ce diamètre est plus petit.

- L'appareil : comporte essentiellement un émetteur laser, un système d'agitation mécanique et un émetteur à ultrasons pour assurer une bonne défloculation, un porte-échantillon à faces parallèles, un système de détection comprenant un objectif, un disque à fenêtres, un détecteur photoélectrique (photodétecteur) et un calculateur programmable.

I - 4.2. MASSE VOLUMIQUE

- Echantillons analysés : La masse volumique a été déterminée pour les cendres silico-alumineuse, calcique et sulfitée.

- Méthode employée : On utilise un pycnomètre en verre de 2 cm³ et, comme liquide de référence, de la décaline à 30°C (composé organique : déca-hydronaphtalène). On mesure la masse volumique d'une poudre (= la masse de l'unité de volume des particules solides qui la constituent).

- Principe de mesure : La mesure s'effectue en deux temps.

* Etalonnage du pycnomètre : Cette opération a pour but de déterminer le volume exact V du pycnomètre connaissant avec précision la masse volumique de la décaline à 30°C. L'opération s'effectue sous vide pour éliminer les bulles d'air.

$$\text{On a, } V_d = \rho_d \cdot m_d \quad (\text{I-a})$$

avec :

$\rho_d = 0,8791 \text{ g/cm}^3$, masse volumique de la décaline à 30°C.

$m_d = m_{d0} - m_0$, masse du pycnomètre contenant de la décaline (mesurée sous un vide de 10^{-2} Torr) à 30°C.

m_0 = masse du pycnomètre vide.

m_{d0} : masse du pycnomètre avec décaline.

* Mesure : L'essai consiste à prélever très exactement entre 0,5 et 1 g de poudre qui sera introduit dans le pycnomètre taré au préalable, soit m_{p0} la masse du pycnomètre avec l'échantillon de cendres. La même opération que pour l'étalonnage, mais cette fois-ci avec la poudre, est effectuée sous un vide de 10^{-5} Torr afin de dégazer au maximum l'échantillon. Quand le dégazage est terminé, on introduit la décaline (sous un vide de 10^{-2} Torr) afin de remplir la totalité du volume du pycnomètre (le vide permet une parfaite mouillabilité entre poudre et décaline).

$$\rho_p = \rho_d \frac{m_{d0} - m_0}{(m_{d0} - m_0) - (m_{pd} - m_{p0})} \quad (\text{I-b})$$

avec :

ρ_p : masse volumique de la poudre en g/cm^3 .

m_{p0} : masse de la poudre.

m_{pd} : masse de la poudre + décaline à 30°C.

I - 4.3. SURFACE SPECIFIQUE

- Echantillons analysés : La surface spécifique a été déterminée pour les cendres étudiées (silico-alumineuses, silico-calciques, sulfitées).

- Lieu : Laboratoire Environnement et Minéralogie (LEM), INPL.

- Méthode employée : On détermine la surface spécifique selon la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) d'adsorption d'azote. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareillage classique de volumétrie [DELO70]. La surface spécifique (S_s) d'un matériau poreux comprend la surface géométrique externe ainsi que la surface interne développée par le solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire et de la surface développée

par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse. C'est un indicateur de la finesse de division du matériau.

- *Principe de mesure* : La poudre pesée (de l'ordre de 2-3 grammes) est dégazée à 90°C pendant environ 20 heures, puis, elle subit une isotherme d'adsorption d'azote à une température fixée de 77,4 K. Celle-ci représente le volume de gaz adsorbé par le solide en fonction de la pression de vapeur relative P/P_0 (P : pression de vapeur d'équilibre, P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat). La quantité adsorbée, à P/P_0 donné, est, dans la région des faibles pressions relatives, proportionnelle à l'étendue de la surface solide exposée, c'est à dire à la surface spécifique S_s du solide adsorbant. L'analyse de cette région de l'isotherme à partir de la théorie BET [BRU38] conduit à la détermination de S_s et peut aussi donner des indications sur l'existence d'une éventuelle microporosité [LAN18, BOE66].

- *Remarque* : La surface spécifique est également souvent déterminée par une méthode directe de perméabilité d'air (méthode Blaine). La méthode BET donne des résultats 2 à 3 fois plus élevés que la méthode Blaine qui n'inclut, ni les surfaces internes présentes dans les microfissures, ni l'existence éventuelle d'une microporosité.

I - 4.4. RESISTANCE EN COMPRESSION

- *Eprouvettes testées* : Les essais sont réalisés sur des mélanges composés, selon les cas, de cendres volantes silico-alumineuses, silico-calciques ou sulfitées. Les quantités de gypse, de chaux vive, d'eau et de soude éventuellement, sont contrôlées.

- *Référence de l'appareil* : L'appareil utilisé est une presse hydraulique Perrier-Labotest, équipée de deux manomètres analogiques (0-60 KN) et (0-300 KN) et d'un système de programmation de la vitesse de montée en charge.

- *Mesures* : Les éprouvettes testées sont des parallélépipèdes de $(4 \times 4 \times 8)$ cm³ provenant du découpage en deux des barreaux démoulés. Les résistances à la compression ont été mesurées sur la face 40x80 mm². Le résultat obtenu peut être exprimé en N/mm² ou en MPa (1 N/mm²=1 MPa). L'erreur relative de la presse sur une mesure est de 1% et sa limite inférieure est de 3 MPa.

I - 5. ANALYSES CHIMIQUES EN SOLUTION

Toutes les analyses chimiques en solution ont été effectuées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral à UHP, Nancy I, excepté le dosage de la chaux libre (laboratoire de la société Origny, direction ciment, située à Thionville).

I - 5.1. DOSAGE DE LA CHAUX LIBRE

- Echantillons dosés : Le dosage de la chaux libre a été effectué sur toutes les cendres étudiées.

- Méthode utilisée : La méthode qui convient le mieux pour le dosage de la chaux libre contenue dans les cendres volantes est **la procédure Leduc**. De nombreuses autres méthodes existent et ont été répertoriées par certains auteurs [BLO93]. Parmi celles-ci, nous pouvons citer la norme française NF P 15-461 (saccharose), la norme américaine ASTM C25 (saccharose), le mode opératoire du CERILH (glycérine-alcool), le mode opératoire allemand du RWE, la méthode de Franke (acétoacétate d'éthyle), la méthode de Learch et Bogue (glycérol-alcool), la procédure de l'essai Chapelle modifiée (saccharose) et la procédure normalisée EN 451-1 (acétoacétate d'éthyle).

- Principe de la méthode Leduc : Elle consiste à complexer le calcium de la chaux vive et éteinte par le saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Un gramme de cendre est incorporé à 100 ml d'une solution d'eau sucrée à 10%. Cette solution est agitée fortement pendant un quart d'heure, filtrée, puis titrée par l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration de la phénolphtaléine.

La procédure Leduc permet de doser rapidement et entièrement (contrairement par exemple à la procédure normalisée EN 451-1) la forte proportion de chaux libre contenue dans les cendres volantes silico-calciques [DELS95]. L'inconvénient de ce dosage est qu'il solubilise également une faible quantité de l'anhydrite (de l'ordre de 1% de SO_3) présente dans la cendre silico-calcique [DELS95].

I - 5.2. MESURE DU PH, CONDUCTIMETRIE

- Echantillons analysés : Lors de la mise en solution aqueuse des cendres, l'évolution du pH et de la conductivité ont été suivies.

- pHmètre : Modèle Tacussel Isis 20 000 (préalablement étalonné à l'aide de solutions tampons).

Electrode de verre type Tacussel XG 200.

- Conductimètre : Modèle Tacussel CD 6N
Electrode de verre type Tacussel CM01/G.

I - 5.3. DOSAGE DES CHLORURES

- Echantillons dosés : Le dosage des chlorures a été effectué sur les cendres silico-calciques et sulfitées.

- Appareil utilisé : Potentiomètre, modèle Tacussel Isis 20 000
Electrode d'argent type Tacussel XM 400.

- Principe du dosage : Les chlorures sont dosés par précipitation de AgCl à l'aide d'une solution de AgNO₃ étalonnée. La réaction est suivie par potentiométrie à courant nul sur électrode d'argent. En présence de chlorures, le potentiel mesuré est celui du système AgCl↓/Ag↓Cl⁻, puis lorsque la totalité de Cl⁻ est précipitée, le système électroactif devient Ag⁺/Ag↓ dès que l'on se trouve en excès de AgNO₃, ce qui se traduit par un saut de potentiel sur les courbes. La Figure I-1 donne les courbes intensité-potential des différents couples redox qui interviennent dans les réactions.

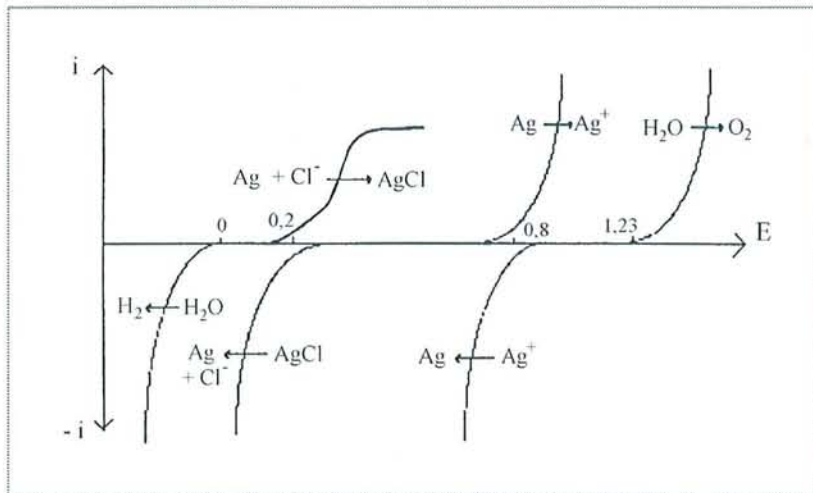


FIGURE I-1

Courbes intensité-potential des différents systèmes présents lors du dosage des chlorures.

- Mode opératoire : 10 grammes de cendres sont mélangés dans 300 ml d'eau déminéralisée. Après agitation, filtration et lavage, on peut procéder au dosage potentiométrique par argentimétrie du filtrat (légèrement acidifié par HNO₃ pour éviter la formation de Ag(OH) lors de l'addition de AgNO₃).

I - 5.4. DOSAGE DES SULFATES, DES SULFITES

- *Echantillons dosés* : Cendres volantes silico-calciques et sulfitées.

- *Principe du dosage* : Nous avons choisi de doser les sulfates et sulfites par gravimétrie (procédure normalisée EN 196-2). Il s'agit de précipiter les ions sulfates SO_4^{2-} solubles à froid contenus dans le filtrat avec Ba^{2+} (en ajoutant BaCl_2) en BaSO_4 . Pour la détermination des sulfites, une étape supplémentaire est nécessaire : oxydation des sulfites en sulfates avec de l'eau oxygénée. Ainsi, la totalité des espèces soufrées, sulfate et sulfite peut être dosée. La concentration des sulfites est déterminée par différence.

I - 6. TECHNIQUES D'ANALYSES

I - 6.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

I - 6.1.1. Les cendres volantes

Les différentes cendres à analyser, c'est-à-dire les cendres silico-alumineuse, silico-calcique et sulfitée, ne sont pas broyées en général, car elles se présentent déjà sous la forme d'une poudre très fine. Un broyage de la poudre pour la préparation des échantillons destinés à l'étude par DRX est tout de même effectué. En revanche, les amas contenus dans les cendres sulfitées ont nécessité un broyage manuel (avec mortier en agate).

I - 6.1.2. Les mélanges

Après avoir mesuré la résistance en compression sur les différentes éprouvettes confectionnées à partir des cendres volantes, un morceau représentatif de l'échantillon, situé au cœur de l'éprouvette, est prélevé. L'observation au MEB et l'analyse EDS portent sur une partie de l'échantillon possédant une surface relativement plane. Pour les autres analyses (DRX, DSC, ATG, MET), le morceau sélectionné est broyé dans un mortier en agate. Afin d'éviter des modifications sensibles de l'échantillon, le broyage ne doit pas être trop long et toujours de durée semblable. Notamment en DSC, l'allure des pics des différents hydrates est très sensible au broyage de l'échantillon.

I - 6.2. ANALYSES ELEMENTAIRES

Ces essais ont été réalisés sur les cendres volantes au laboratoire de la société Origny (direction ciment) située à Thionville.

I - 6.2.1. Perte au feu

La perte au feu totale est effectuée en deux étapes :

- la première consiste à étuver la cendre à 105-110°C afin de déterminer son taux d'humidité.
- la deuxième est réalisée après et correspond à la combustion de la cendre à 975°C pendant une heure.

I - 6.2.2. Fluorescence des rayons X

La fluorescence X est une technique, couramment utilisée par les cimentiers, pour déterminer la composition en pourcentage massique d'oxyde d'un matériau (teneurs en phases cimentières, en alcalins..). Les oxydes dosés dans le cas des cendres volantes sont les suivants : CaO, SO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, TiO₂, P₂O₅, Mn₂O₃, Cr₂O₃.

La perte au feu totale additionnée à la composition en pourcentage massique d'oxyde de la cendre équivaut à 100%.

I - 6.3. DIFFRACTION DES RAYONS X

I - 6.3.1. Instruments et identification des phases

La diffraction des rayons X sur poudre a largement été utilisée sur les cendres avant et après hydratation. Le programme Diffrac AT (version 3.2) [CAU88] incluant la base de données PDF a été utilisé pour l'identification des différentes phases rencontrées.

Concernant les instruments de diffraction, plusieurs types de géométrie et de longueur d'onde ont été utilisées en fonction du but recherché :

- une chambre de Guinier avec anticathode, soit au cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$), soit au cobalt ($\lambda K\alpha_2 = 1,7889 \text{ \AA}$) pour une identification rapide des phases cristallisées ; les films sont contrôlés visuellement et ensuite lus à l'aide du densitomètre optique LS20 [JOH80] ; l'analyse du bruit de fond dû à la présence importante d'une phase vitreuse n'est pas possible par cette technique.

- un diffractomètre à poudre de géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ , muni d'une anticathode au cobalt, qui sert aussi à l'identification des phases et permet également la

mesure du halo vitreux des cendres ; l'enregistrement des données est fait sur papier et/ou sur support informatique.

- un diffractomètre à poudre automatique de géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ (D500 Siemens), muni cette fois d'une anticathode au molybdène de longueur d'onde plus courte filtrée par un monochromateur ($\lambda K\alpha_1 = 0,70930 \text{ \AA}$) ; cette configuration a été utilisée pour mesurer avec une meilleure résolution la mullite et la magnétite de la cendre silico-alumineuse et ainsi de pouvoir déterminer certains paramètres structuraux de ces composés.

I - 6.3.2. Evolution relative des phases présentes

En plus de l'identification des composés présents, nous avons pu suivre, en fonction de la durée d'hydratation des mélanges, l'évolution des phases formées telles que l'ettringite, l'aluminate calcique, le monocarbonate, l'hémicarbonate, ou consommées telles que l'anhydrite, le gypse, la portlandite et la calcite.

TABLEAU I-2

Caractéristiques des raies de diffraction retenues pour les estimations des phases i suivies

Phase i suivie	θ (en ° Co)	Indice hkl	Fiche ASTM	Système cristallin	Groupe d'espace cristallin
Mullite	15,30	210	15-0776	ortho.	Pbam
Anhydrite	14,80	020	37-1496	ortho.	Bmmb
Gypse	6,80*	020	6-0046	mono.	I2/a
Portlandite	19,90	101	44-1481	hexa.	P-3m1
Calcite	17,16	104	24-0027	hexa.	R-3c
Ettringite	5,30	100	41-1451	hexa.	P31c
Aluminate calcique	6,55	-	33-0255	-	-
Monocarbonate	6,80 ^(*)	001	41-0219	tricli.	P2/c
Hémicarbonate	6,35	006	41-0221	rhombo.	R?c

^(*) La raie d'intensité relative 100 du gypse, $\theta = 6,80^\circ$, se superpose à celle du monocarbonate, mais, ces deux composés ne sont jamais présents ensemble dans les mélanges étudiés.

Les pics de Bragg sélectionnés pour chaque phase sont reportés, ci-dessus, dans le Tableau I-2 ; ils correspondent pour chacune des phases au pic d'intensité maximale et ce choix évite autant que possible les chevauchements. L'intensité d'un pic est assimilée à sa hauteur prise à partir de la ligne de base marquant le bruit de fond ; elle est en outre mesurée par rapport à l'intensité de la réflexion (210) de la mullite, phase inerte dans les mélanges étudiés et pouvant donc être utilisée comme étalon interne. L'importance relative d'un composé dans le mélange est estimée par la quantité suivante :

$$Q_i = \text{Hauteur du pic de la phase } i / \text{Hauteur du pic de la mullite} \quad (Q_i = H_i / H_M) \quad (\text{I-c}).$$

Remarque : En ce qui concerne les phases hydratées cristallisées suivantes : l'aluminate calcique, le monocarbonate et l'hémi-carbonate, nous avons estimé par DRX l'ensemble de ces phases AFm présentes.

Cette grandeur ne correspond en aucune manière à une proportion de phase i dans un mélange. C'est uniquement l'évolution de cette quantité Q_i qui donnera des informations sur l'évolution d'une phase i dans les mélanges.

L'erreur relative sur la quantité Q_i est estimée à 10%.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

I - 6.3.3. Dosage quantitatif (QDRX)

Les phases minérales inertes telles que la mullite, le quartz α , la magnétite et l'hématite contenues dans la cendre volante silico-alumineuse ont été quantifiées par QDRX à l'aide des diffractogrammes obtenus sur goniomètre. L'emploi des techniques QDRX sur les phases hydratées n'a pas été possible.

La méthode employée est celle de l'étalon interne développée par F.H. Chung [CHU74], intitulée "Full Matrix Flushing", technique simple et rapide permettant de quantifier de multiples phases, même une phase vitreuse (par différence), contenues dans une poudre. Cette méthode a également été souvent utilisée par McCarthy et al. [THE89, BEND93] pour déterminer les propriétés minéralogiques de divers résidus issus des centrales thermiques américaines.

D'autres méthodes existent, notamment celle de G. Gutteridge [GUT84] avec standard interne, utilisée par H. F. W. Taylor et K. Mohan [TAY85] pour doser les phases cristallisées et la phase vitreuse d'une cendre silico-alumineuse (classe F). Arjunan et al. [ARJ97] exposent deux techniques pour doser par DRX les phases contenues dans une cendre volante silico-alumineuse (classe F) ; une méthode conventionnelle avec étalon interne et un seul pic de calibration [POP87] ou un programme informatique (GMQUANT) développé par Smith et al. [SMID87] reposant sur la calibration de tout le diffractogramme de poudre.

Le principe de la méthode dite "Full Matrix flushing" consiste à déterminer au préalable pour chaque phase i un coefficient de proportionnalité k_i établi à partir d'un mélange massique 50% standard, 50% phase i . Le standard choisi ici est le silicium car son spectre de diffraction est simple et présente peu de chevauchement avec celui des phases analysées. Le rapport k_i est donné par la relation suivante :

$$k_i = \frac{I_i}{I_{Si}} \quad (\text{I-d})$$

où I_i et I_{Si} sont l'intensité d'un pic de Bragg de la phase i et du standard silicium respectivement. Les valeurs de k_i déterminées pour la mullite, le quartz α , la magnétite et l'hématite sont reportées, ci-dessous, dans le Tableau I-3.

La concentration X_i de la phase i peut alors être déterminée dans la poudre selon la relation suivante :

$$X_i = \frac{X_{Si}}{k_i} \cdot \frac{I_i}{I_{Si}} \quad (\text{I-e})$$

où X_{Si} représente une concentration choisie de standard incorporé au mélange analysé, I_i l'intensité du pic de Bragg de la phase i , I_{Si} l'intensité du pic (111) du silicium. Plusieurs mélanges sont confectionnés afin de minimiser l'erreur. La phase vitreuse est alors déterminée par différence.

TABLEAU I-3
Paramètres utilisés pour quantifier chaque phase i par DRX

Phase i	thêta (en ° Co)	hkl	Intensité	k_i	Fiche ASTM
Silicium	16,60	111	100	1,000	27-1402
Mullite	19,40	220	40	0,128	15-0776
Quartz α	15,55	101	100	1,106	33-1161
Magnétite	17,60	220	30	0,375	19-0629
Hématite	19,40	104	100	0,400	33-664

Pour déterminer la concentration de l'hématite, présente en trop faible quantité dans la cendre volante pour être dosée directement, nous avons isolé les oxydes de fer, magnétite et hématite formées, par intercroissance et donc liées, par séparation magnétique à l'aide d'un barreau aimanté. Le dosage de cette partie nous a indiqué la proportion d'hématite par rapport à la magnétite.

Remarque : Un essai de dosage a été mené sur les cendres silico-calciques dans le but de savoir si les phases calciques : chaux vive, anhydrite et calcite pouvaient être quantifiées par cette méthode. Les résultats obtenus pour la chaux vive (vérifié par dosage Leduc) et l'anhydrite (vérifié par dosage chimique des sulfates) sont corrects. En revanche le dosage de la calcite par QDRX n'est pas valable. Le pourcentage obtenu est largement sous-dosé (10% au lieu de 27,9% déterminé par ATG). Pour vérifier ces faits, d'autres mélanges contenant de la calcite ont été testés. Les mélanges contenant de la calcite Prolabo en proportion connue donnent de bons résultats. Les mélanges contenant de la calcite résultant du procédé de combustion et de désulfuration des cendres volantes LFC (de lit fluidisé circulant) donnent de mauvais résultats. La calcite est encore largement sous-dosée. Nous en concluons, d'une part que la calcite contenue dans les cendres volantes ne diffracte pas comme la calcite Prolabo et de ce fait ne peut être dosée par QDRX et d'autre part de manière plus générale, que la cristallinité des phases dosées est un paramètre influençant les résultats.

I - 6.4. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

I - 6.4.1. Principe

L'analyse enthalpique différentielle (AED) est couramment appelée DSC, pour Differential Scanning Calorimetry.

C'est une technique bien adaptée pour déceler l'existence de phases hydratées et / ou carbonatées, présentes sous forme de gels ou mal cristallisées, dont la mise en évidence par DRX est difficile, voire impossible.

Les analyses ont été menées avec un système de mesure et d'évaluation thermoanalytique TA 4000 équipé d'un module DSC 30 Mettler-Toledo. Le système a préalablement été étalonné à l'aide de produits connus. La montée en température a été effectuée de -100°C à 600°C, sous un courant d'argon, sur un échantillon déposé dans un creuset en aluminium pouvant contenir jusqu'à 30 mg de poudre. La vitesse de montée en température choisie est de 10°C/min. (celle-ci peut varier de 1 à 10°C/min.).

La DSC, comme l'ATD (analyse thermique différentielle), permet d'enregistrer les différences d'énergies entre l'échantillon et une référence inerte, ces deux creusets étant chauffés en même temps. La différence importante entre un système ATD et un système DSC réside dans le fait que, dans ce dernier, l'échantillon et la référence sont pourvus d'éléments spécifiques. Il est alors possible d'utiliser le principe de "Compensation de puissance". Le système est divisé en deux boucles de contrôle. La première sert au contrôle de la température pour fournir une vitesse de chauffage (ou de refroidissement) prédéterminée. La seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction endothermique ou exothermique), d'ajuster la puissance d'entrée de façon à réduire cette différence. C'est le principe de "Compensation de Puissance". La puissance de compensation est donc égale à la puissance calorifique absorbée ou dégagée par l'échantillon. On a donc un système directement quantitatif indépendant de la température à laquelle se produit le phénomène observé.

I - 6.4.2. Facteurs influençant les analyses DSC

Il faut préciser que la DSC (comme l'ATD) est très sensible aux différents facteurs suivants : granulométrie et état de cristallinité de l'échantillon, masse de l'échantillon et degré de tassement dans le creuset, vitesse de chauffe et nature de l'atmosphère dans l'enceinte expérimentale. La pression de vapeur d'eau en équilibre à tout moment avec le solide est en effet très variable en fonction de la granulométrie, de la masse et du degré de tassement de l'échantillon.

Nous avons essayé de travailler toujours dans les mêmes conditions (même vitesse de chauffe, même masse et même tassement de l'échantillon) afin de pouvoir comparer l'évolution en fonction du temps des différents mélanges étudiés. Comme nous travaillons en

creuset ouvert, la variation de la pression de vapeur d'eau en équilibre avec le solide varie de manière semblable pour tous les échantillons.

Remarque : ce type de creuset permet également de travailler en creuset semi-étanche (en laissant quelques grains de poudre sur les bords du creuset avant de sertir) ou même en creuset étanche. De cette façon, nous augmentons la pression totale, donc aussi la pression partielle de vapeur d'eau. L'avantage de ce procédé est qu'il peut permettre de séparer des pics voisins tout en décalant (en augmentant nettement les températures de décomposition des différents hydrates). Nous avons quelquefois effectué des DSC en creuset fermé afin de séparer des pics qui étaient trop proches sur les courbes DSC obtenues en creuset ouvert.

I - 6.4.3. Caractérisation des hydrates

L'emploi des méthodes thermoanalytiques dérivées (DTG, ATD) auxquelles on peut assimiler la DSC a été très largement développé pour caractériser les hydrates formés par hydratation des phases anhydres pures et plus généralement des ciments. De nombreux auteurs caractérisent l'hydrate par la température T_m du maximum du pic DSC. C'est ce que nous avons tenté de faire pour les échantillons étudiés par DSC. Les températures moyennes de déshydratation déterminées et retenues pour le traitement des thermogrammes des cendres et des mélanges sont rassemblées dans le Tableau I-4. A titre de comparaison, nous avons également noté les valeurs rencontrées dans la littérature (dont certaines sont résumées dans un article de M. Murat [MUR82]).

Il faut noter que la température de déshydratation pour un même composé peut parfois varier de quelques dizaines de degrés. C'est d'ailleurs pour cette raison que sont indiquées des zones de températures dans laquelle se passe la déshydratation plutôt qu'une seule température caractéristique.

Remarque : Un exemple typique dont la température de déshydratation varie d'environ 50°C suivant son état de cristallinité est celui de la portlandite. Dans la pâte de cendres, plus la cristallinité de Ca(OH)_2 est importante, plus sa température T_m est élevée.

En plus, compte tenu de la complexité des mélanges étudiés en raison de la présence simultanée de plusieurs hydrates, et du fait que ces hydrates ne sont pas exactement ceux rencontrés dans les ciments, car leur nature dépend des phases anhydres dont ils proviennent [MUR82], l'indexation des pics DSC s'avère parfois difficile. Il est souvent préférable de recouper les résultats DSC avec ceux d'autres techniques, comme par exemple ceux de DRX et de MEB pour obtenir une interprétation satisfaisante des thermogrammes.

TABLEAU I-4

Zones de température (°C) correspondant à la déshydratation des différents hydrates observée en DSC (vitesse : 10°C/min.) lors de nos travaux et dans la littérature

Composé hydraté	Tmoyenne (°C)	Tm (°C) - Littérature	Référence
H ₂ O	0 et 100		
CaCl ₂ .xH ₂ O	80		
CaSO ₄ .2H ₂ O	150 puis 160	160 puis 185 155 puis 175	[PAP91] [LEG96]
CaSO ₄ III (*)	370	370	[PAP91]
CaSO ₃ .0,5H ₂ O	370	367 ± 8	[SCH73]
Ca(OH) ₂	450 - 500	500 480-505 485 460-475 490	[FEL66] [SER80a] [TAY87] [RAM88] [LEG96]
AH ₃ gel	100	90-110	[MUR82]
AH gel	375		
AH pseudo-boehmite	532	530	[REN98]
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	~100 puis 125-145	~100 puis 120 ~100 puis 125 ~100 puis 110	[OLD80] [NEG82] [LEG96]
C ₄ A \bar{S} H ₁₂	pas observé	~100 puis 180-190 ~100 puis 190	[OLD80] [NEG82]
C ₄ AH ₁₃	~100 puis 220	~100 puis 230-260 ~100 puis 240-270	[FEL66] [SER80a]
C ₄ A \bar{C} H ₁₁	~100 puis 170-185	~100 puis 150 ~100 puis 155-180 ~100 puis 160-280	[TUR56] [CUS76] [CARL60] - [BUS85]
C ₄ A \bar{C} _{0,5} H ₁₂	pas observé	~100 puis 120	[FISR94]
C ₃ AH ₆	320	280-320	[SER80a]
C-S-H	100-120	100 110-120	[TAY87] [RAM88]

(*) Cette réaction n'est pas une réaction de déshydratation. Il s'agit de la transformation structurale exothermique anhydrite III (hexagonal) en anhydrite II (orthorhombique) survenant à la suite de la déshydratation du gypse Prolabo. Précisons que c'est la seule transformation exothermique observée en DSC lors de nos essais.

I - 6.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

I - 6.5.1. Principe

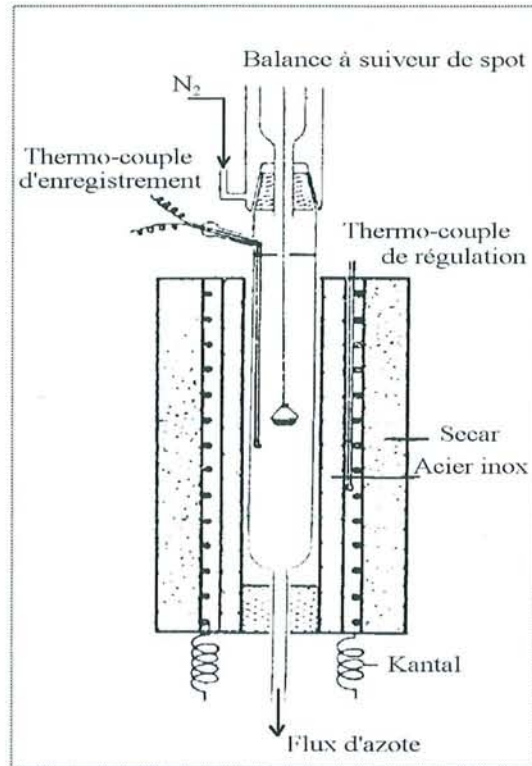


FIGURE I-2

Schéma de la thermobalance utilisée au laboratoire.

Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Une thermobalance, dont le schéma de principe est illustré Figure I-2, permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée. La courbe thermogravimétrique donne la variation de masse (dans la plupart de nos mesures, il s'agit d'une perte de masse) de l'échantillon en fonction de la température. Une réaction conduisant à une perte de masse peut être définie par la température de début de réaction (T_d), la température de fin de réaction (T_f) et la quantité totale de masse perdue lors de cette réaction (Δ_m) par l'échantillon.

L'utilisation de la thermogravimétrie nous permet ici de quantifier les phases hydratées formées et consommées dans les différents mélanges, en fonction du temps et du milieu de conservation.

L'enregistrement d'un thermogramme dure de 24 à 48 heures selon les conditions expérimentales (voir plus loin). C'est un temps beaucoup plus long que celui utilisé pour la réalisation d'un diffractogramme (≈ 3 heures) ou d'une courbe DSC (≈ 2 heures). Les mélanges

réalisation d'un diffractogramme (≈ 3 heures) ou d'une courbe DSC (≈ 2 heures). Les mélanges hydratés n'ont donc pas été tous systématiquement étudiés par ATG, mais les échantillons sont choisis selon leur intérêt.

I - 6.5.2. Conditions expérimentales

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un four à autorégulation Chenevard-Joumier type T5TH. Elles se déroulent sous un flux descendant d'azote gazeux desséché par P_2O_5 . La montée en température, constante, est de $0,4^\circ C/min.$, de la température ambiante à $900^\circ C$. L'ensemble est connecté à une balance électronique Uguine Eyraud type B70 à lecture optique. L'échantillon, environ 90 mg, est introduit dans un creuset en or à la température ambiante. Un enregistreur analogique est placé en sortie et les courbes sont tracées sur papier quadrillé. Comme la vitesse de montée linéaire de la température est relativement lente, cela permet de travailler en s'approchant de l'état d'équilibre et ainsi de pouvoir distinguer les différents paliers liés à des déshydratations successives des hydrates. Précisons que cette vitesse très lente de montée en température décale d'environ $50^\circ C$ vers les températures inférieures toutes les températures de déshydratation des composés observés en DSC.

Les facteurs influençant la DSC (granulométrie, masse, pression de vapeur d'eau en équilibre avec le solide...) restent valables pour l'ATG. Les précautions expérimentales prises pour l'ATG sont donc semblables à celles prises pour la DSC (même vitesse de chauffe, même masse, même broyage). De plus, la poudre pesée est desséchée sous le flux d'azote dans le four à température ambiante (environ 20 heures). La perte de l'eau libre de chaque échantillon étudié est alors connue et la montée en température peut débuter. Les pertes de masse reportées sur les courbes ATG sont celles mesurées une fois cette étape préalable effectuée.

I - 6.5.3. Caractérisation des hydrates

TABLEAU I-5

Résultats d'ATG ($0,4^\circ/min.$) concernant les composés présents dans les CV et les mélanges

Composé	Zone de température ($^\circ C$)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	90-110
AH	280-350
$Ca(OH)_2$	320-420
$CaSO_3 \cdot 0,5H_2O$	320-380
Imbrûlés (C) et calcite ($CaCO_3$)	450-800
Eau faiblement liée	20-110
Eau des hydrates cimentiers	110-450

Le Tableau I-5 précédant donne les zones de température relevées par ATG. Elles correspondent aux pertes d'eau des différents hydrates, au gaz carbonique de la calcite et à la combustion des imbrûlés. Elles sont spécifiques à nos systèmes, c'est-à-dire cendres volantes et mélanges cendres volantes-eau.

Remarques : - on considère que les hydrates cimentiers perdent la totalité des molécules d'eau et des groupements hydroxyles entre 20°C (température ambiante) et 450°C. En fait, ils perdent encore des groupements hydroxyles entre 450°C et 800°C mais en très faible quantité, perte de masse que l'on considère donc comme négligeable.

- si le flux d'azote circulant dans la thermobalance ne contenait pas en impureté une très faible quantité d'oxygène, la combustion des imbrûlés ne pourrait pas se faire. Ainsi, la perte de masse à considérer, située entre 450°C et 800°C, est constituée du départ des imbrûlés (perte très lente et faible) et du CO₂ provenant de la décarbonatation de la calcite.

- si l'échantillon analysé par ATG est un mélange (c'est-à-dire issu d'une éprouvette), il s'ajoute à cette perte de masse entre 450°C et 800°C (C + CO₂) une perte due au CO₂ contenu dans les hydrates carbonatés. Ainsi, l'analyse de la courbe ATG devient plus complexe et les résultats obtenus ne pourront être que semi-quantitatifs.

I - 6.6. MICROSONDE ELECTRONIQUE

Les analyses ont été effectuées au Service Commun de Microanalyses de l'UHP de Nancy I.

I - 6.6.1. Préparation des échantillons

L'examen des produits à la microsonde électronique nécessite une préparation des échantillons sous forme de coupes métallographiques. Après enrobage dans une résine epoxy de la poudre, une face est soigneusement polie au moyen d'abrasifs en carbure de silicium de granulométrie de plus en plus fine, la finition se faisant avec de la poudre de diamant. Le lubrifiant utilisé lors des opérations de polissage est le kerdane et non l'eau qui modifierait la nature des surfaces analysées, soit par hydratation de la chaux vive ou de l'anhydrite, soit par dissolution des sels. Les sections polies sont ensuite observées au microscope optique (Olympus Vanos). La préparation des échantillons s'achève par le dépôt d'un film de carbone qui permet d'assurer la conductibilité superficielle des matériaux bombardés par un faisceau d'électrons lors des analyses et d'éviter ainsi les effets de charge.

Remarque : Les morceaux d'éprouvettes ne peuvent être polis car ils possèdent des duretés trop différentes. En effet, la dureté des hydrates est largement inférieure à celle des cendres volantes (verre siliceux, mullite, quartz alpha, oxydes de fer).

I - 6.6.2. Analyses, précision

La microsonde électronique (Camebax SX50) a été utilisée dans le but de mieux caractériser les phases contenues dans les cendres volantes. La composition en oxyde des différentes phases repérées dans les cendres, en pourcentage massique ou atomique, a été déterminée par spectrométrie X (étalonnage par des oxydes standards). Le programme de correction PAP est utilisé.

Précisons que la taille du faisceau permet d'analyser un volume de matière de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ (surface éclairée $1 \mu\text{m}^2$ sur une profondeur de $1 \mu\text{m}$ environ). L'analyse des phases de dimension inférieure à $1 \mu\text{m}$ (voir la mullite) pose donc des problèmes.

L'erreur relative sur chaque point de mesure est de 5% environ.

I - 6.7. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Les analyses ont été effectuées au Service Commun de Microanalyses de l'UHP de Nancy I.

I - 6.7.1. Préparation des échantillons

Comme nous l'avons précisé lors de la préparation des échantillons (paragraphe I.4.1), pour les cendres volantes il n'y a pas de préparation spéciale. Il suffit de déposer de la poudre sur un scotch carbone double face. Pour les morceaux d'éprouvettes, l'échantillon est collé sur du vernis. Les échantillons sont rendus conducteurs par une métallisation au carbone.

I - 6.7.2. Analyses

Le microscope (Hitachi S2500) électronique à balayage nous a été très utile à l'échelle microscopique pour :

- observer la morphologie des matériaux étudiés,
- analyser qualitativement à l'aide d'un spectromètre d'énergie dispersive (EDS Kevex) les différentes phases observées ; l'échantillon n'a pas subi de polissage, il n'est jamais réellement plan et donc l'analyse est au mieux semi-quantitative,
- connaître et voir évoluer la répartition des différentes phases et la porosité du matériau (croissance des hydrates et consommation des produits de départ, bulles d'air, pores),
- visualiser le contraste de composition chimique grâce aux images en électrons rétrodiffusés (BSE pour Background Secondary Electrons).

Précisons, comme pour la sonde, que les éléments plus légers que le carbone ne sont pas détectés.

I - 6.8. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les expériences ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Electronique par Transmission de l'UHP de Nancy I.

Les coupes ultramicrotomiques ont été réalisées par Madame G. Villemin au Centre de Pédologie Biologique, situé à Brabois.

I - 6.8.1. Préparation des échantillons

La qualité de la préparation des objets à observer est primordiale en microscopie électronique à transmission. D'une façon générale, l'échantillon doit avoir une épaisseur inférieure à 0,2 μm pour pouvoir être traversé par le faisceau d'électrons. Il faut en outre que la partie amincie soit représentative de l'échantillon. Il existe plusieurs méthodes suivant la nature de l'échantillon à étudier :

- préparation par broyage, méthode brutale pouvant introduire des défauts ; son utilisation est limitée aux minéraux possédant des plans de clivage naturels.
- préparation par microclivage rayant la surface de l'échantillon ; cette méthode est employée pour observer des couches minces et des multicouches.
- amincissement ionique par bombardement avec un jet d'argon jusqu'à former un trou dans l'échantillon ; les bords du trou constituent les zones les plus minces à analyser ; cette méthode de préparation nécessite un matériel coûteux et est très lente mais elle permet l'étude de nombreux matériaux, en particulier les multicouches.
- amincissement électrolytique possible seulement dans le cas des échantillons suffisamment conducteurs.
- ultramicrotomie, technique mise au point initialement pour des échantillons biologiques, puis adaptée à différents matériaux non biologiques (céramiques, fibres de carbone, polymères, minéraux divers...).

Pour analyser nos échantillons au MET, nous avons en général utilisé la préparation par broyage. Toutefois, la préparation ultramicrotomique a été utilisée pour l'étude de la phase vitreuse des cendres (et notamment des cénosphères).

* Broyage : l'échantillon à analyser est broyé finement dans un mortier en agate. Une très faible quantité de poudre est mise en suspension dans l'éthanol absolu puis l'ensemble est passé aux ultrasons afin de disperser au mieux les particules. Une goutte de la solution est ensuite déposée sur une grille d'observation en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe. Le dosage des carbonates contenus dans nos échantillons nécessite l'utilisation d'une grille trouée pour éviter l'interférence du carbone. La grille est alors séchée jusqu'à évaporation du solvant. Les interactions de Van Der Waals permettent aux plus petites particules de coller à la grille. Celle-ci est placée dans un porte-échantillon, lui-même introduit dans le microscope dans lequel règne un vide de 10^{-8} Torr.

* ultramicrotomie : une faible quantité de cénosphères est mélangée à une résine epoxy polymérisée à 60°C pendant 24 heures dans un moule conique permettant d'obtenir une inclusion prétaillée en forme de pyramide.

Des coupes ultramicrotomiques ont également été préparées à partir de cendres volantes silico-alumineuses ; afin de ne pas récupérer uniquement les phases lourdes, c'est-à-dire les cendres volantes contenant des oxydes de fer, nous avons choisi un échantillon "démagnétisé".

Comme les cénosphères flottent dans la résine, il a été nécessaire de retourner le moule, afin de récupérer les cénosphères dans la partie conique du moule.

Dans le but de mieux faire adhérer la résine aux cendres, l'ensemble résine plus cénosphères a été dispersé dans une cuve à ultrasons pendant trente minutes.

De fines sections d'environ 100 nm sont ensuite coupées par ultramicrotomie à l'aide d'un couteau en diamant et transférées sur une grille carbonée.

Remarque : Concernant l'inclusion, il faut rechercher un enrobant qui donne une parfaite imprégnation de l'échantillon pour éviter les arrachements lors de la coupe. Comme les cénosphères ne possèdent pas de porosité "externe-interne", la résine ne peut pénétrer à l'intérieur de la cénosphère (ou de la cendre). La résine adhère donc juste autour des cénosphères. Par ailleurs, il faut avoir après polymérisation une dureté, comparable à celle de l'échantillon inclus. Les cénosphères sont polyphasées avec la présence du verre englobant les cristaux de mullite et de quartz alpha. Ainsi, lors de la coupe, le couteau en diamant va rencontrer plusieurs matériaux possédant des duretés différentes.

I - 6.8.2. Principe

Le microscope utilisé (Philips CM 20) opère à 200 keV et conduit à un pouvoir séparateur de 0,305 nm.

Le microscope est équipé d'un spectromètre de pertes d'énergies (EELS, pour Electron Energy Losses Spectrometry). Les électrons incidents subissent une diffusion inélastique au contact des électrons des couches internes ou de valence des atomes constituant l'échantillon. L'excitation de ces électrons entraîne une perte d'énergie des électrons incidents (de quelques eV à quelques 1000 eV) caractéristique de l'élément et de son degré d'oxydation. En outre, l'analyse de cette perte d'énergie est quantitative puisqu'elle est proportionnelle au nombre d'atomes rencontrés.

Le microscope est également couplé à un spectromètre X en dispersion d'énergie (EDS).

Il est également possible, par un réglage approprié des lentilles qui suivent l'objectif, de visualiser les images de diffraction de l'objet étudié. Elles se forment dans le plan focal image de l'objectif en même temps que l'image associée apparaît sur l'écran. Les relations

entre la structure cristallographique et la morphologie du cristal observée sont ainsi mises en évidence. L'analyse des clichés de diffraction permet de remonter aux distances interréticulaires hkl caractéristiques du matériau suivant la relation de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D} \quad (\text{I-f})$$

L : distance (mm) entre l'objet et le plan film et vaut environ 50 mm.

$\lambda = 0,025 \text{ \AA}$

D : distance (mm) entre deux tâches symétriques mesurées sur le cliché de diffraction.

L'application de la diffraction électronique en transmission permet évidemment de distinguer une phase amorphe d'une phase cristallisée.

I - 6.8.3. Analyses

Le MET nous a permis d'obtenir, à l'échelle nanométrique, la composition en oxydes des différentes phases rencontrées (verre, mullite, oxydes de fer). En plus, une visualisation plus précise de la morphologie du gel C-S-H, de la mullite ou même de la magnétite a été possible. Certains mélanges hydratés ont été suivis en fonction du temps. Sous l'intensité du faisceau, les phases hydratées se décomposent. Il a donc fallu acquérir les spectres EDS et EELS assez rapidement pour obtenir la composition en oxydes de ces phases. De plus, afin de les comparer, le temps d'acquisition doit être semblable pour tous les spectres.

L'analyse EELS permet de quantifier les carbonates présents dans ces hydrates, ce qui n'est pas possible avec l'analyse microsonde pour les éléments trop légers.

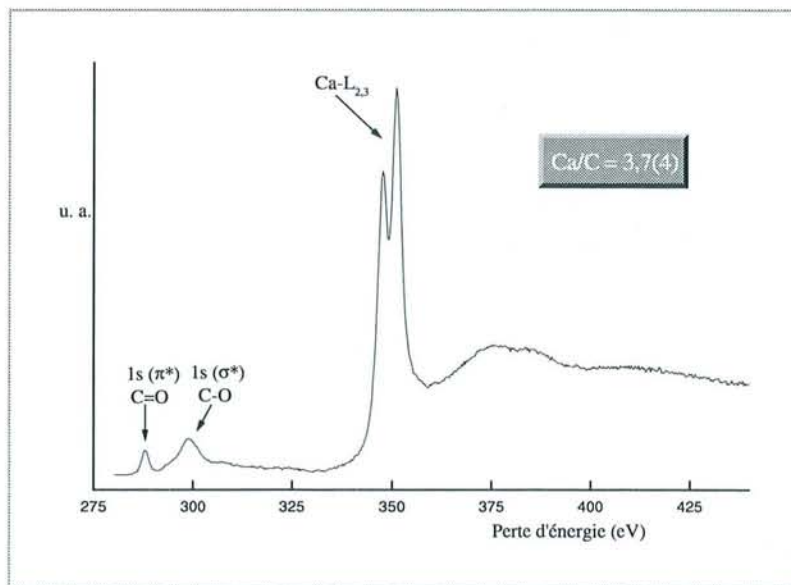


FIGURE I-3

Exemple de spectre EELS obtenu pour un hydrate cimentier carbonaté - MET.

La Figure I-3 présente un spectre EELS d'un hydrate cimentier carbonaté (plus précisément une baguette d'ettringite contenue dans un mélange âgé de 17 mois et conservé sous eau). Le dosage des carbonates s'effectue par rapport à la structure fine du calcium et du carbone. On obtient un rapport $Ca/C = 3,7 \pm 0,4$ (rapport du nombre d'atomes par volume pour la structure fine du calcium sur celui du carbone).

La précision sur une mesure (analyses EELS et EDS) est d'environ 5%.

I - 6.9. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

Les expériences de RMN solide du ^{29}Si ont été réalisées au Laboratoire de Méthodologie RMN de l'UHP de Nancy I.

I - 6.9.1. Principe

Le principe de la RMN consiste à placer le spin nucléaire du noyau en condition de résonance en faisant agir un premier champ statique B_0 qui provoque un mouvement de précession du spin autour de ce champ et un deuxième champ B_1 oscillant à la fréquence de précession du spin et perpendiculaire au premier champ. Ces deux interactions sont les plus fortes.

I - 6.9.2. Conditions expérimentales

Les spectres RMN ont été réalisés sur un spectromètre Bruker MSL 300 (7,0 T) à une fréquence de résonance du silicium égale à 59,62 MHz. Chaque échantillon est enregistré sous la rotation macroscopique à l'angle magique (MAS). Pour les produits anhydres (mullite, cénoosphères), la vitesse de rotation est égale à 4 KHz. Pour les autres expériences, elle est égale à 3 KHz. Plus on tourne rapidement, plus les bandes de rotation (SSB, pour Spinning Signal Band) s'écartent des pics intenses. Si la vitesse de rotation est de 4 KHz, les bandes de rotation se situeront à $\pm 67,1$ ppm du pic intense. Sur le spectre RMN de la mullite, elles ne seront pas visibles sur la gamme de spectre présenté. Si la vitesse de rotation est de 3KHz, elles se situeront alors à $\pm 50,3$ ppm.

Les expériences à simple impulsion (1P) sont exécutées en appliquant des impulsions à 90° , d'une durée de $4,5 \mu\text{s}$ (= temps de pulse), espacées d'une durée d'attente (ou temps de recyclage) variable en fonction de l'échantillon. Ce temps de recyclage est de 15 secondes pour le spectre de la mullite, de 10 secondes pour le spectre des cénoosphères et de 30 secondes pour les spectres des pâtes pures. Le choix du temps de recyclage (d_0), ainsi que le nombre d'acquisition (n_s), seront indiqués pour chaque spectre lors de sa présentation. Le nombre

d'accumulations (n_s), variable est choisi pour augmenter le rapport signal/bruit de fond de chaque spectre.

La référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

Remarque : La présence de quelques dizaines de milliers de ppm d'ions paramagnétiques entraîne un élargissement des raies dans le spectre RMN, à tel point que le signal détecté peut être perdu [MCM94]. Les cendres volantes contiennent des oxydes de fer (magnétite, hématite) en proportion massique non négligeable ($Fe_2O_3 > 3 \%$). Il est donc nécessaire, avant d'effectuer des mesures en RMN, d'éliminer la majorité des ions paramagnétiques, sinon, le spectre obtenu est inexploitable.

I - 6.9.3. Analyses

La RMN du ^{29}Si donne une réponse caractéristique de l'environnement atomique du silicium. Ainsi, l'environnement structural et la nature chimique des polyèdres de coordination entourant le tétraèdre SiO_4 étudié gouvernent les déplacements chimiques obtenus sur les spectres de poudre. Les paramètres sont, par ordre d'influence décroissante, les suivants :

- le nombre de tétraèdres MO_4 ($M = Si$ ou Al) liés au tétraèdre étudié, celui-ci étant indiqué par le symbole conventionnel Q^n où Q (quaternaire) représente un atome de silicium lié à quatre oxygènes formant un tétraèdre et n indique le nombre d'autres entités Q attachées à ce tétraèdre : ainsi Q^0 symbolise la présence de tétraèdres isolés, Q^1 celle des tétraèdres en fin de chaînes, Q^2 celle d'un tétraèdre lié à deux autres tétraèdres, Q^3 celle d'un tétraèdre lié à trois autres tétraèdres et enfin Q^4 celle d'un tétraèdre entouré de quatre autres tétraèdres ; le déplacement chimique, qui est fonction de Q^n , prend des valeurs commençant vers -60 ppm pour Q^0 et se terminant vers -120 ppm pour Q^4 , avec des zones de recouvrement pour les différents cas ; les résultats sont représentés sur la Figure I-4 pour le cas où tous les tétraèdres sont occupés par des atomes de silicium.

- la nature des tétraèdres MO_4 ($M=Si$ ou Al) liés au tétraèdre étudié, chaque tétraèdre AlO_4 en substitution de SiO_4 modifie le déplacement chimique de 5-6 ppm vers les plus bas champs ; les déplacements chimiques correspondants : $Q^4(1Al), \dots, Q^4(4Al)$ sont représentés également sur la Figure I-4.

- la nature des cations compensateurs de charge, car la valence électrostatique du squelette aluminosilicaté joue un rôle détectable dans le déplacement chimique du silicium.

- la géométrie du squelette aluminosilicaté du fait qu'elle influe sur la valeur du déplacement chimique par l'angle Si-O-Si entre deux tétraèdres adjacents et l'écart à la symétrie cubique de la masse volumique électronique du tétraèdre étudié.

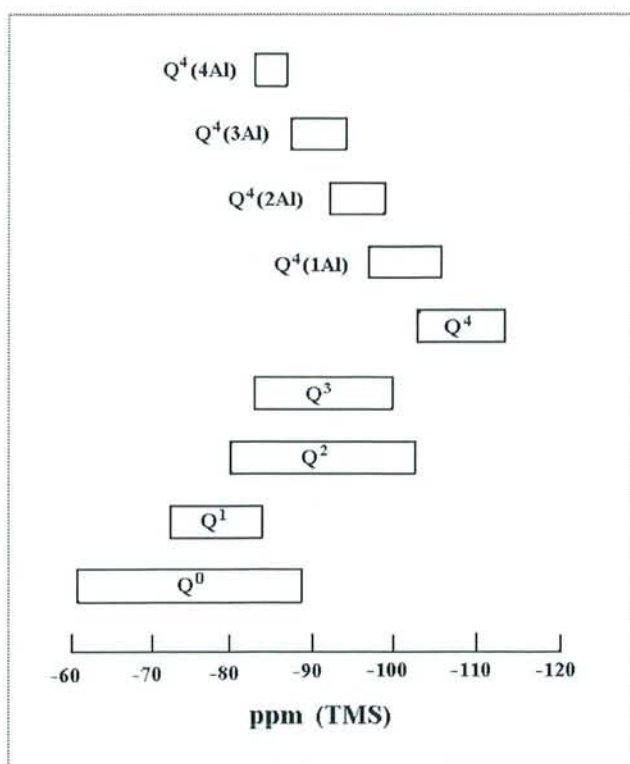


FIGURE I-4

Déplacement chimique (ppm) du ^{29}Si en fonction de la polymérisation et du nombre de tétraèdres AlO_4 entourant le tétraèdre SiO_4 , d'après Smith et al. [SMIK83].

I - 6.10. SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

I - 6.10.1. Principe

Les mesures magnétiques sont réalisées à l'aide d'un magnéto-susceptomètre Manics. Cet appareil, piloté automatiquement, permet des mesures très précises de susceptibilité magnétique. L'échantillon, monté au bout d'une canne rigide, est soumis, dans le champ magnétique (électroaimant Drusch, champ variable de 0 à 17 KG), à une force horizontale qui déplace la tige en dehors de sa position d'équilibre. Le système est alors ramené à la position initiale automatiquement par un couple de rappel. L'intensité du courant nécessaire à cette force de rappel est une mesure indirecte de la susceptibilité magnétique de l'échantillon. L'ensemble du dispositif est géré par ordinateur.

I - 6.10.2. Analyses

Les mesures magnétiques ont été effectuées à température ambiante, en faisant varier le champ magnétique de 0 à 16 000 Gauss. Les courbes obtenues (aimantation ou

susceptibilité magnétique en uem/g en fonction du champ en Gauss) permettent de déduire le comportement magnétique des cendres.

I - 6.11. SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

Les expériences de spectrométrie Mössbauer ont été réalisées au LCPE (Laboratoire de Chimie-Physique pour l'Environnement) à l'UHP par M. Abdelmoula.

La spectrométrie Mössbauer a été utilisée pour l'étude de l'environnement des noyaux de fer de la magnétite contenue dans la cendre silico-alumineuse. Nous ne donnerons ici que les informations utiles à l'interprétation des spectres Mössbauer enregistrés, c'est-à-dire celles concernant la magnétite pure Fe_3O_4 et la magnétite contenue dans la cendre.

I - 6.11.1. L'effet Mössbauer

Le phénomène d'absorption résonante de photons gamma par des noyaux atomiques, sans perte d'énergie due au recul de ces noyaux, ni perte de résolution due à leur agitation thermique, est connu sous le nom d'effet Mössbauer. Il concerne des rayonnements γ d'énergie spécifique (14,4 keV pour le ^{57}Fe) absorbés par des noyaux appartenant à des corps solides.

Les phénomènes de résonance observés sur la fraction f de noyaux atomiques liés à un réseau cristallin peuvent être altérés par des actions extérieures entraînant la modification de l'environnement électronique (déplacement isomérique, effet quadrupolaire) et/ou par la présence de champs magnétiques (champ magnétique interne, champ magnétique appliqué).

L'écart à la résonance peut être compensé à l'aide de l'effet Doppler.

Lorsque la source est en mouvement de translation, son énergie varie en fonction de sa vitesse. Les vitesses de la source, nécessaires pour compenser les perturbations, sont de l'ordre de quelques millimètres par seconde.

La spectrométrie Mössbauer consiste donc en l'enregistrement de pics de résonance, en fonction de la vitesse de la source nécessaire pour rattraper les écarts à la résonance dûs aux perturbations entraînant la modification des états nucléaires.

Sensible à l'environnement immédiat du noyau de l'isotope choisi, la spectrométrie Mössbauer est un moyen d'investigation à la fois local et sélectif de la matière à l'état solide.

I - 6.11.2. Les paramètres Mössbauer

Nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe pour l'étude de la magnétite contenue dans la cendre silico-alumineuse. Pour l'isotope ^{57}Fe , présent à un taux d'environ 2,5% dans le fer naturel, deux types d'interactions hyperfines sont généralement observées,

soit les interactions électrostatiques (le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire) et les interactions magnétiques (champs magnétiques : interne et appliqué).

I - 6.11.2.1. Déplacement isomérique IS (Isomer Shift)

Le déplacement isomérique est fonction de la densité électronique au noyau. Il caractérise le degré d'oxydation, l'état de spin, la coordination et le degré de covalence de la liaison où est engagé l'atome responsable de l'effet Mössbauer.

En l'absence d'effet quadrupolaire et de champ magnétique, le spectre Mössbauer d'un environnement d'atome de fer consiste en un pic unique (singulet) ; le déplacement isomérique lui correspondant se mesure alors par l'écart du centre du spectre par rapport au zéro. Le fer α (Fe^0) est pris comme référence.

I - 6.11.2.2. Eclatement quadrupolaire QS (Quadrupole Splitting)

Il reflète la symétrie de distribution de charge électronique autour du noyau. Si l'environnement du fer ne possède pas la symétrie sphérique, une contribution quadrupolaire entraîne une levée de dégénérescence partielle du niveau excité. En présence d'effet quadrupolaire avec absence du champ magnétique, le spectre Mössbauer d'un environnement d'atomes de fer consiste en un doublet (deux pics d'égale intensité) correspondant aux deux transitions possibles, l'effet quadrupolaire se mesure alors par la "distance" en mm/s entre les deux pics du doublet.

I - 6.11.2.3. Interactions magnétiques (Hf : champ hyperfin)

Elles résultent des interactions entre le moment dipolaire magnétique nucléaire μ et un champ magnétique. Le champ magnétique agissant peut être un champ extérieur appliqué ou le champ interne dû au magnétisme intrinsèque du matériau également appelé champ hyperfin.

Compte tenu des règles de sélection ($\Delta m_I = 0, \pm 1$), six transitions sont possibles.

En présence d'un champ magnétique, le spectre Mössbauer d'un environnement d'atomes de fer consiste en six pics (sextuplet) correspondant aux six transitions possibles, l'intensité du champ (en kOe) est alors égale à la "distance" entre les pics extrêmes en mm/s multipliée par un coefficient qui vaut 31,12 pour le ^{57}Fe .

Un écart des intensités aux rapports standards traduit des effets d'anisotropie liés par exemple à la présence de textures dans le matériau.

En résumé on peut dire qu'un site de fer résonant donne naissance, soit à un singulet en l'absence d'effet quadrupolaire et magnétique, soit à un doublet lorsqu'il existe un effet quadrupolaire, soit à un sextuplet en présence de champ magnétique.

I - 6.11.3. L'appareillage Mössbauer

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre par transmission à accélération constante. Un spectre Mössbauer est en général constitué de la superposition de plusieurs ensembles de pics plus ou moins bien résolus qui le rendent complexe. L'analyse informatique se fait par la méthode des moindres carrés.

Du point de vue expérimental, le montage de spectrométrie Mössbauer comporte essentiellement :

- une source dans laquelle des noyaux excités émettent des photons gamma, créés par la désintégration d'un isotope radioactif convenablement choisi au sein d'une matrice solide ; pour notre étude, il s'agit de ^{57}Co , qui est le "parent" radioactif de l'isotope ^{57}Fe .

- une lamelle de l'échantillon à étudier, placée devant la source, et contenant dans leur état fondamental des noyaux absorbeurs correspondants aux noyaux émetteurs de la source.

- un dispositif permettant de mouvoir la source à vitesse variable pour modifier à volonté par effet Doppler l'énergie du rayonnement γ de part et d'autre de l'énergie de la transition nucléaire ; le spectre d'absorption s'obtient en mesurant le flux de photons γ transmis par l'échantillon en fonction de la vitesse de la source, et par conséquent, de l'énergie du rayonnement.

Remarque : Les échantillons étudiés par transmission ne doivent pas être trop épais afin que les rayonnements transmis soient suffisamment intenses pour qu'on puisse obtenir des temps de comptage raisonnables.

CHAPITRE II

**CARACTÉRISATION DE LA
CENDRE SILICO-ALUMINEUSE**

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DE LA CENDRE VOLANTE SILICO-ALUMINEUSE

II - 1. INTRODUCTION

Les cendres volantes constituent les résidus légers de la combustion du charbon des centrales thermiques. Elles sont collectées dans les dépoussiéreurs électrostatiques. Dans ce procédé de combustion sèche, le charbon est brûlé à une température variant de 1100 à 1400°C. La composition et les propriétés de la cendre volante varient surtout en fonction du type de charbon utilisé et de la puissance de la chaudière.

La caractérisation des sous-produits de la combustion et de la gazéification du charbon a été largement traitée depuis le Congrès de Paris [SER80b, TAK80, MAS80a et MAS80b] et en particulier au cours des Symposia de la Materials Research Society présidés par S. Diamond en 1981 et G. J. Mc Carthy en 1984 et 1985. Un groupe de travail créé dans le cadre de la commission RILEM 67 FAB (Fly Ash in Building) présidée par K. Wesche a rédigé sous la direction de J. L. Alonso [ALO86] un rapport très complet qui a été présenté à la seconde conférence internationale sur les additions minérales en Avril 1986 à Madrid. De même, la Commission RILEM 73 SBC (Siliceous by Products used in Cements) présidée par P. K. Mehta a rendu compte des spécifications et de l'utilisation des cendres volantes.

Au cours de la combustion du charbon, si les matières organiques brûlent rapidement, la transformation des minéraux est par contre complexe. Des réactions de déshydratation, décarbonatation, désulfuration, volatilisation ont lieu au niveau du foyer. Les résidus des particules les plus grossières fondent, s'agglomèrent et se déposent dans la chaudière. Les particules les plus fines restent dans le flux thermique où elles sont en suspension sous la forme de gouttelettes. Refroidies rapidement, elles se figent en sphères vitreuses, les plus grosses d'entre elles contenant une fraction cristallisée. Au cours du refroidissement, des sulfates alcalins de la phase vapeur se déposent à la surface des particules ou cristallisent entre les particules. Le produit final qu'est la cendre volante est par conséquent un matériau hétérogène dont la caractérisation exige une analyse des différentes phases présentes.

II - 2. PRESENTATION DE LA CENDRE VOLANTE SILICO-ALUMINEUSE ETUDIEE

II - 2.1. ORIGINE

La cendre volante présentée provient de la centrale thermique de La Maxe (située près de Metz en Lorraine) où l'on effectue la combustion du charbon lorrain (puissance de chaudière égale à 250 MW).

II - 2.2. ASPECT MACROSCOPIQUE

L'échantillon se présente sous la forme d'une poudre de couleur gris foncé, douce au toucher, d'une finesse analogue à celle d'un ciment.

II - 2.3. ASPECT MICROSCOPIQUE

II - 2.3.1. Observation à la loupe binoculaire

En observant l'échantillon à faible grossissement, on remarque la présence d'une majorité de billes de verre plus ou moins opaques et colorées. Les billes de verre de couleur rouille ou noire sont riches en oxydes de fer ; celles qui sont transparentes constituent les cénosphères (= sphères creuses). Quelques particules noires d'imbrûlés sont visibles, de même que quelques particules n'ayant pas de forme spécifique sont présentes.

II - 2.3.2. Observation au microscope électronique à balayage

La Figure II-1a, montre que la cendre silico-alumineuse est constituée en très grande majorité de billes de verres sphériques, parfois accolées, aux contours généralement lisses et de dimensions variables. Certaines sphères possèdent une porosité externe, quelques unes, (indice 1), sont recouvertes d'oxyde de fer ; au centre, (indice 2), un amas de forme non sphérique, traduit certainement un reste de minéraux phylliteux (de type argile), partiellement décomposé, contenu dans le charbon. Un corps "spongieux", (indice 3), est à corrélérer avec des imbrûlés, résultant d'une combustion insuffisante du charbon, qui peuvent également être de forme sphérique, anguleuse et stratifiée [RIC84].

Les cénosphères ne peuvent être différenciées du reste des sphères pleines au MEB.

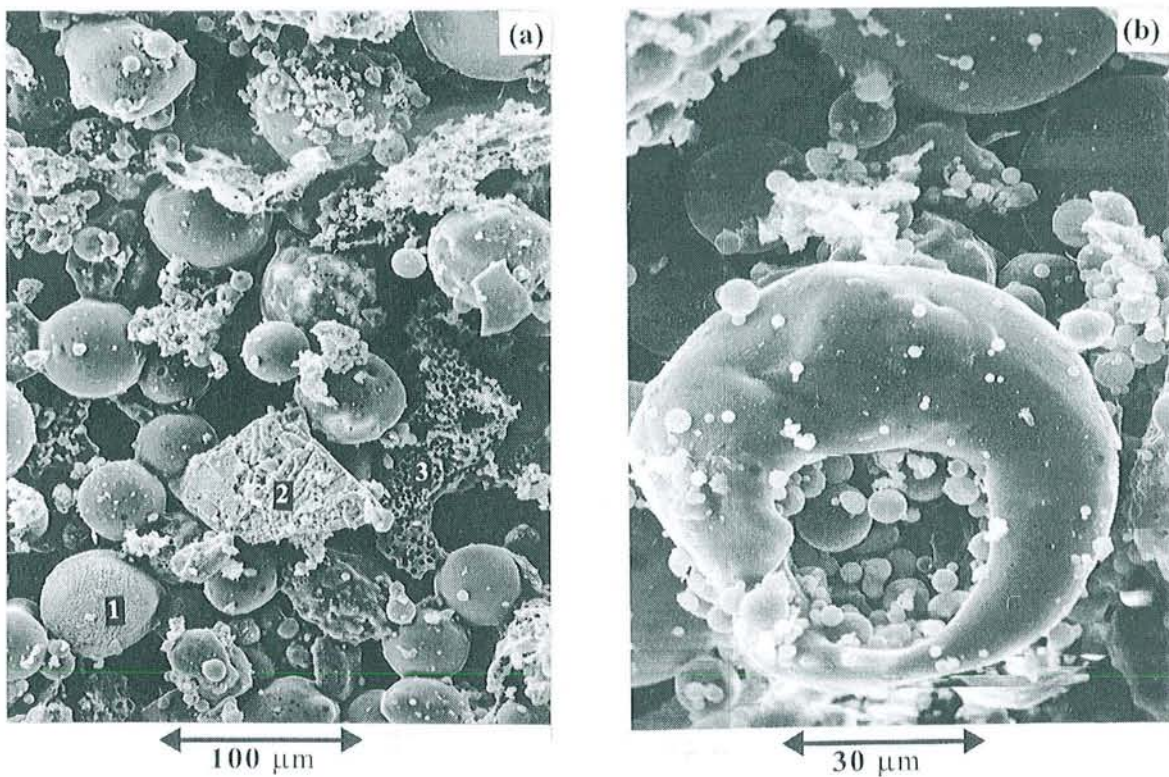


FIGURE II-1

Observations au MEB de la cendre volante silico-alumineuse

(a) Cendre silico-alumineuse,

(b) Plérosphère.

La Figure II-1b présente une sphère remplie de petites sphères : une plérosphère ; le nombre de particules encapsulées peut varier de 10 à 200.

Nous avons présenté deux photos montrant la morphologie des cendres volantes silico-alumineuses. La cendre volante silico-alumineuse est donc un matériau hétérogène comportant plusieurs familles de particules. D'après le travail de thèse de P. Adamiec [ADA98], elle est constituée de cinq familles de particules morphologiquement différentes (sphères pleines et creuses, grains alvéolaires, oxydes métalliques, quartz et corindon, imbrûlés).

II - 3. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

II - 3.1. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

II - 3.1.1. La cendre silico-alumineuse

La finesse d'une cendre peut être estimée par son analyse granulométrique. La largeur de la distribution granulométrique influence à la fois la réactivité chimique et la demande en eau de la cendre pour son utilisation dans un ciment.

TABLEAU II-1

Caractéristiques granulométriques de la cendre LM et d'autres cendres silico-alumineuses

Cendre silico-alumineuse	d ₁₀₋₉₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	Pourcentage de grains inférieurs à 10 µm (%)
LM	9-86	28,5	12
LR [DELS95]	7-100	35	17
utilisée en cimenterie [VEN84]	7-114	35	30
canadienne [HEM85]	-	-	15
américaine [REG86]	-	-	45

Le Tableau II-1 résume les caractéristiques granulaires de la cendre étudiée (LM) et de cendres ayant d'autres provenances. L'étendue granulométrique est définie par la plage d₁₀₋₉₀ et le diamètre moyen des grains par le d₅₀. Les centrales thermiques françaises de La Maxe et de Loire sur Rhône (LR, combustion de charbon américain) sont de vieilles centrales qui produisent des cendres moins fines que les centrales modernes. Les cendres des centrales américaines modernes (combustion de charbon américain) ont une distribution de taille de particules qui se déplace vers les faibles dimensions, c'est-à-dire que 40 à 50 % des particules sont inférieures à 10 µm et moins de 20 % sont supérieures à 45µm. Les cendres de charbon bitumineux en provenance du Canada offrent, d'après R. T. Hemmings [HEM85] une distribution de taille assez étendue, mais en général seulement 15 % des grains sont inférieurs à 10µm.

II - 3.1.2. Comparaison cendre volante et cénoosphère

La Figure II-2 montre que les distributions granulométriques de la cendre et des cénoosphères sont très différentes. Le diamètre moyen de la cendre est de 28,5 µm alors que celui des cénoosphères est de 107,9 µm. L'étendue granulaire des cénoosphères est relativement restreinte : de 65 µm à 200 µm. Les cénoosphères constituent donc des sphères de grosse taille.

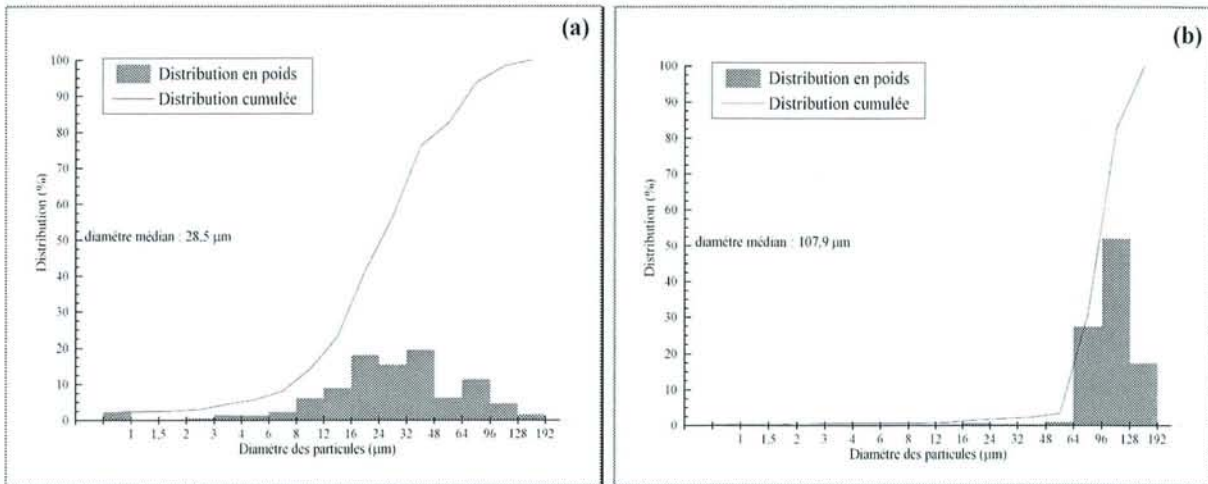


FIGURE II-2

Distribution granulométrique de la cendre volante silico-alumineuse

(a) Cendres LM,

(b) Cénosphères LM.

Pour séparer les sphères creuses du reste des cendres, nous avons simplement effectué une séparation par flottaison dans l'eau dans une ampoule à décanter. Le taux de cénosphères obtenu est relativement faible, 0,43% en masse.

II - 3.2. MASSE VOLUMIQUE

II - 3.2.1. La cendre silico-alumineuse

TABLEAU II-2

Masse volumique (g/cm³) de la cendre LM et d'autres cendres silico-alumineuses

Cendre silico-alumineuse	Masse volumique (g/cm ³)
LM	2,20
LR [DELS95]	2,10
utilisée en cimenterie [VEN84]	1,9 à 2,4
américaine [WAT65]	2,22
[LEA70]	2,0 à 2,7
[REG86]	2,2 à 2,8

Le Tableau II-2 présente la masse volumique (g/cm³) de la cendre étudiée (LM) obtenue par pycnométrie à la décaline et celles d'autres cendres silico-alumineuses mesurées selon différentes techniques.

La masse volumique des cendres volantes est plus faible que la plupart de ses composants. Le quartz a une masse volumique de 2,65 g/cm³, la mullite de 3,03 g/cm³, la spinelle magnétite entre 4,5 et 5,1 g/cm³ selon la substitution du fer, l'hématite 5,24 g/cm³, le verre aluminosilicaté environ 2,5-2,7 g/cm³ et les imbrûlés entre 1,2 et 2,0 g/cm³ selon la porosité. Durant la combustion, l'air peut être piégé par les phases en fusion. Ainsi, des vésicules et des sphères plus ou moins creuses sont formées dans beaucoup de particules diminuant ainsi la masse volumique de la cendre volante. L'étendue des valeurs présentées dans le Tableau II-2, s'explique essentiellement par un taux variable d'imbrûlés et de fer contenu dans la cendre volante.

II - 3.2.2. Comparaison cendre volante et cénoosphère

TABLEAU II-3

Masse volumique (g/cm³) de la cendre silico-alumineuse (LM) et de ses cénoosphères

Echantillon LM	Masse volumique (g/cm ³)
Cendre silico-alumineuse	2,20
Cénoosphères broyées	2,14
Cénoosphères	"0,6"

Le Tableau II-3 indique la masse volumique pycnométrique (g/cm³) de la cendre silico-alumineuse LM, de ses cénoosphères broyées et une valeur estimée par le calcul (voir plus loin) des cénoosphères. Les coques des cénoosphères ont une masse volumique de 2,14 et cette valeur s'avère très proche de celle obtenue sur la partie décantable des cendres (2,20 g/cm³).

La masse volumique des cénoosphères entières n'a pu être mesurée, le problème étant de trouver un solvant approprié, c'est-à-dire un solvant où s'opère une décantation des cénoosphères. Les essais effectués dans l'éther de pétrole montrent qu'une partie des cénoosphères flotte, d'où l'impossibilité d'ajuster le volume du pycnomètre et d'obtenir une mesure correcte. Cependant, une valeur approchée tenant compte de la granulométrie et de l'épaisseur des coques formant les cénoosphères a pu être calculée. La coque est estimée à 10 % du diamètre de la sphère. Les observations au MEB, montrent que l'épaisseur varie de 2 à 8 % du diamètre de la sphère pour un ensemble de particules de diamètre moyen 100 µm. Il faut noter que l'épaisseur n'est pas très uniforme au sein d'une même particule ; une variation de 36 % a été observée sur une cénoosphère. La valeur de "0,6", reportée dans le Tableau II-3 est donc une valeur moyenne de la masse volumique des cénoosphères. Elle correspond à un échantillonnage de particules dont le diamètre est compris 60 et 200 µm. H. S. Pietersen et al. [PIE90] indique une valeur de masse volumique des cénoosphères inférieure à 0,87 g/cm³.

II - 3.3. SURFACE SPECIFIQUE

TABLEAU II-4

Surface BET et Blaine (cm²/g) de la cendre LM et d'autres cendres silico-alumineuses

Cendre silico-alumineuse	Surface BET (cm ² /g)	Surface Blaine (cm ² /g)
LM	13 030	-
[VEN84]	8 000 à 15 000	2 500 à 4 000
[VAQ70]	12 300	3 160

Les valeurs que nous avons reportées dans le Tableau II-4 ont été déterminées selon les techniques BET et Blaine. La référence de M. Venuat [VEN84] concerne les surfaces BET et Blaine de cendres volantes issues des houilles françaises. La référence de A. Vaquier et al. [VAQ70] concerne une cendre, provenant de la centrale thermique de Violaines, représentative de la plus grande partie des cendres volantes issues des houilles françaises, dont la surface spécifique Blaine est de 3 160 cm²/g.

Remarque : la surface Blaine est toujours largement inférieure à la surface BET (voir partie expérimentale I-4.3.).

II - 4. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES

II - 4.1. COMPOSITION CHIMIQUE

Le Tableau II-5 expose la composition chimique en pourcentage massique d'oxydes de la cendre étudiée (LM) et d'autres cendres classées silico-alumineuses. Il précise, essentiellement pour notre cendre (LM), la perte au feu à 975°C, celle à 110°C et le dosage de la chaux libre par la méthode Leduc. La cendre LM a subi une combustion à 1200°C, il est donc logique que la perte au feu à 110°C soit nulle ; en revanche, la perte au feu à 975°C est de 4,5 %, en relation avec les particules de charbon qui n'ont pas brûlé.

Les cendres volantes sont classées par l'ASTM C618 en deux catégories suivant la provenance du charbon et la teneur en SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ [DIA81a], soit :

- cendre de classe F : anthracite ou charbon bitumineux, SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ > 70 %.
- cendre de classe C : lignite ou charbon subbitumineux, 70 % < SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ < 50 %.

L'origine de la différence entre les cendres de classe C et de classe F provient de la quantité différente de calcaire, d'alcalins et d'oxydes de fer contenus dans les charbons [BER86]. Les domaines de composition d'une cendre américaine issue de charbon bitumineux

[FRO81], Tableau II-5, sont beaucoup plus étendus que pour la cendre silico-alumineuse française [VEN84]. La norme pour la réutilisation des cendres, l'ASTM C618, limite la teneur en SO₃ à 5 % et recommande un taux de Na₂O inférieur à 1,5 %.

TABLEAU II-5

Composition chimique en pourcentage massique d'oxydes de la cendre LM et d'autres cendres silico-alumineuses obtenue par fluorescence X

Composition chimique	Cendre LM	% massique d'oxydes		
		CV française [VEN84]	CV française [AIT86]	CV américaine [FRO81]
SiO ₂	50,4	43-54	59,4	7-68
Al ₂ O ₃	26,8	22-32	22,4	4-39
Fe ₂ O ₃	6,9	4-15	8,9	2-44
TiO ₂	1,40		nd.	0-4
K ₂ O	2,70	2-6	2,2	0-4
Na ₂ O	0,35			0-3
MgO	2,75	1-3	1,3	0-4
CaO	2,65	1-8	2,6	1-36
SO ₃	0,80	0,2-2	2,4	0-32
P ₂ O ₅	0,54	nd.	nd.	0-3
Mn ₂ O ₃	0,20	nd.	nd.	nd.
Perte au feu 110°C à 975°C	4,5	1-8	nd.	nd.
Total	99,99	-	99,2	-
Etuve à 110°C	0,0	nd.	nd.	nd.
CaO libre Leduc	0,0	nd.	nd.	nd.

nd : non déterminé.

La France n'a pas une classification aussi distincte que celle de l'ASTM. Les cendres, suivant leur teneur en CaO et SO₃, sont identifiées comme silico-alumineuses, silico-calciques ou sulfo-calciques. Ainsi, la cendre silico-alumineuse correspond à une cendre de classe F. La cendre silico-calcique est une cendre de classe C. La cendre sulfo-calcique, dont le pourcentage massique de CaO est voisin de 60 % et celui de SO₃ de 15 %, n'entre pas dans la classification ASTM. Dans le Tableau II-5 se trouve pour comparaison la composition d'une cendre française silico-alumineuse de classe F typique établie par P. C. Aïtcin et al. [AIT86] ainsi qu'une fourchette de composition de celle-ci [VEN84].

La composition chimique globale de la cendre reflète celle du charbon. Le type de charbon utilisé à la centrale thermique de La Maxe est Lorrain, bitumineux. La cendre LM étudiée est une cendre silico-alumineuse de classe F (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 84 %), ou encore appelée cendre volante à faible taux de calcium.

Remarque : Si on analyse la composition chimique des cénosphères LM par fluorescence X, on constate que les sphères creuses LM possèdent dans l'ensemble la même composition que la totalité des cendres volantes LM. Cependant, elles contiennent moins de Fe_2O_3 (de l'ordre de 50 % en masse en moins) et plus de K_2O (de l'ordre de 40 % en masse en plus).

II - 4.2. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

II - 4.2.1. Identification des phases par DRX

La Figure II-3 présente le diffractogramme de rayons X ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$, θ -2 θ) de la cendre silico-alumineuse LM. La cendre présente une phase vitreuse et différentes phases cristallisées.

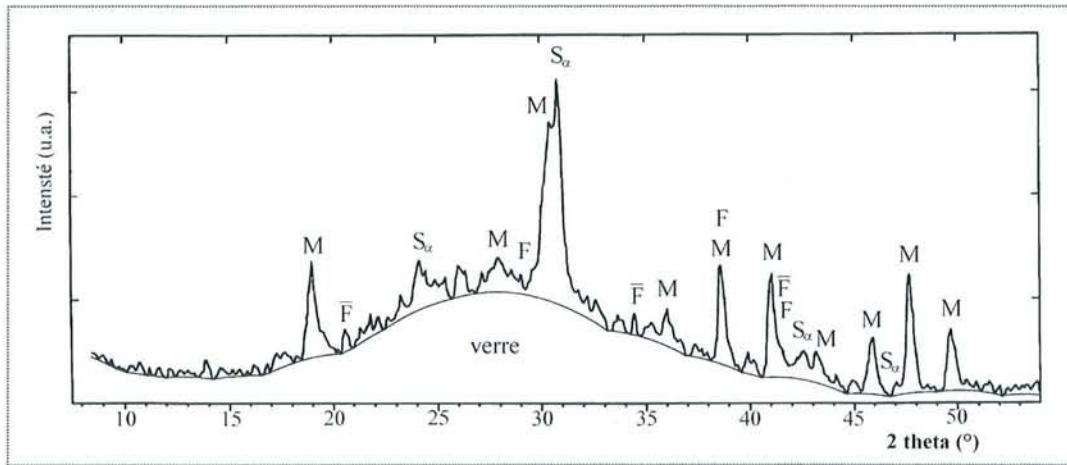


FIGURE II-3

*Diffractogramme de la cendre silico-alumineuse LM, $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$
(M = mullite ; \bar{F} (magnétite); S α et F : notations cimentières).*

II - 4.2.1.1. Phase vitreuse

La large bosse, ou halo vitreux, située entre 18° et 40° (en 2 θ) est caractéristique de la phase vitreuse contenue dans la cendre [AIT86, UCH86a, UCH86b, DIA83]. Son maximum se trouve à $\theta=14^\circ$ et correspond à $d=3,70 \text{ \AA}$. Il indique que ce verre s'apparente à la structure des verres siliceux. Une étude détaillée des halos de diffusion des rayons X a permis à S. Diamond [DIA81b, DIA83] de différencier la phase vitreuse des cendres suivant leur teneur en CaO. Une relation linéaire entre le pourcentage de chaux de la cendre, de 0 à 20 %, et la position du halo a été établie. Au-delà de 20 % de CaO, c'est-à-dire pour une cendre de classe C, la position angulaire du halo ne varie plus. En appliquant cette relation à la cendre LM étudiée ici, le

pourcentage de CaO déterminé dans la phase vitreuse est de 5,4 %. Ce qui correspond à 3,3 % de CaO dans la cendre LM (la teneur en verre de la cendre LM, 62 % en masse, est déterminée dans le paragraphe II-4.2.2. suivant). Ce résultat n'est pas très éloigné de l'analyse par fluorescence X (Tableau II-5) qui donne un pourcentage massique total en CaO de la cendre, c'est-à-dire oxyde de calcium contenu dans le verre et dans les sels de surface, de seulement 2,65 %.

II - 4.2.1.2. Phase polycristalline

Une comparaison entre les cendres d'antracite, de charbons bitumineux et subbitumineux réalisée par B. E. Scheetz, D. W. Strickler, M. W. Grutzeck et D. M. Roy [SCHE81] et S. Diamond [DIA81a] indique que les phases cristallisées ne sont pas, à quelques exceptions près, comme le quartz, les minéraux présents dans le charbon mais des constituants secondaires formés dans la zone de combustion à partir des argiles et de la pyrite (FeS₂). Les minéraux majeurs sont le quartz alpha SiO₂, la mullite Al₆Si₂O₁₃, la géhlénite Ca₂Al₂SiO₇, l'hématite Fe₂O₃, des spinelles proches de la magnétite Fe₃O₄, la periclase MgO, la merwinite Ca₃MgSi₂O₈, l'anhydrite CaSO₄, l'aphthilalite (Na,K)₂SO₄, la thenardite Na₂SO₄, l'arcanite K₂SO₄.

La cendre volante LM silico-alumineuse étudiée ici contient les phases cristallisées suivantes : la mullite, le quartz alpha, la magnétite et l'hématite.

II - 4.2.2. Analyse quantitative par DRX

TABLEAU II-6

Composition minéralogique de LM et d'autres cendres silico-alumineuses obtenue par QDRX

Phase	% massique			
	Cendre LM	Cendre LR [DELS95]	Cendre [WAT65]	Cendre [TAY85]
A ₃ S ₂	24,7	22	6,5	9
S α	8,7	7	2,8	4
F̄	4,0	2	1,9	6
F	0,6	2	1,6	0,3
Verre	62	67	86	80
Total	100,0	100	98,8	99,3

Le Tableau II-6 montre que la cendre silico-alumineuse LM est comparable à celle étudiée (LR) par C. Delsol [DELS95]. Les cendres françaises LM et LR sont relativement riches en mullite par rapport aux deux cendres étrangères [WAT65] et [TAY85]. Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [CARG81, HUS91, UCH86a], à savoir qu'une cendre volante de classe F possède environ 60 % en masse de phase vitreuse.

Rappelons que le pourcentage massique d'hématite a été déterminé après triage magnétique. Les résultats pour les oxydes de fer (magnétite, hématite) sont identiques (2 %) dans les travaux de C. Delsol [DELS95] car elle a fait l'hypothèse que le pourcentage d'hématite était du même ordre que celui de la magnétite.

II - 5. ETUDE AU MEB

Les cendres volantes LM ont été analysées au microscope électronique à balayage avant hydratation afin de pouvoir mieux identifier les changements morphologiques et de composition des différentes phases après hydratation. De plus, le MEB peut nous permettre de localiser les sels de surface.

II - 5.1. ANALYSE GLOBALE MOYENNE DE L'ECHANTILLON LM

La Figure II-4a présente une plage représentative de l'échantillon LM où l'on observe une majorité de sphères de diamètres différents, des imbrûlés et des grains sans forme spécifique. La composition chimique (Tableau II-7) calculée d'après le spectre EDS (Figure II-4b) correspond assez bien à la composition obtenue par fluorescence X (Tableau II-5). Seule la teneur en alumine diffère (il n'est pas exclu qu'il y ait une participation du support en aluminium bien qu'il soit recouvert de scotch en carbone).

TABLEAU II-7

Composition chimique (% massique d'oxydes) de la cendre LM au MEB

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅
Cendre LM (% mass.)	49,9	32,8	6,2	1,24	0,56	2,7	1,60	3,1	1,40	0,50

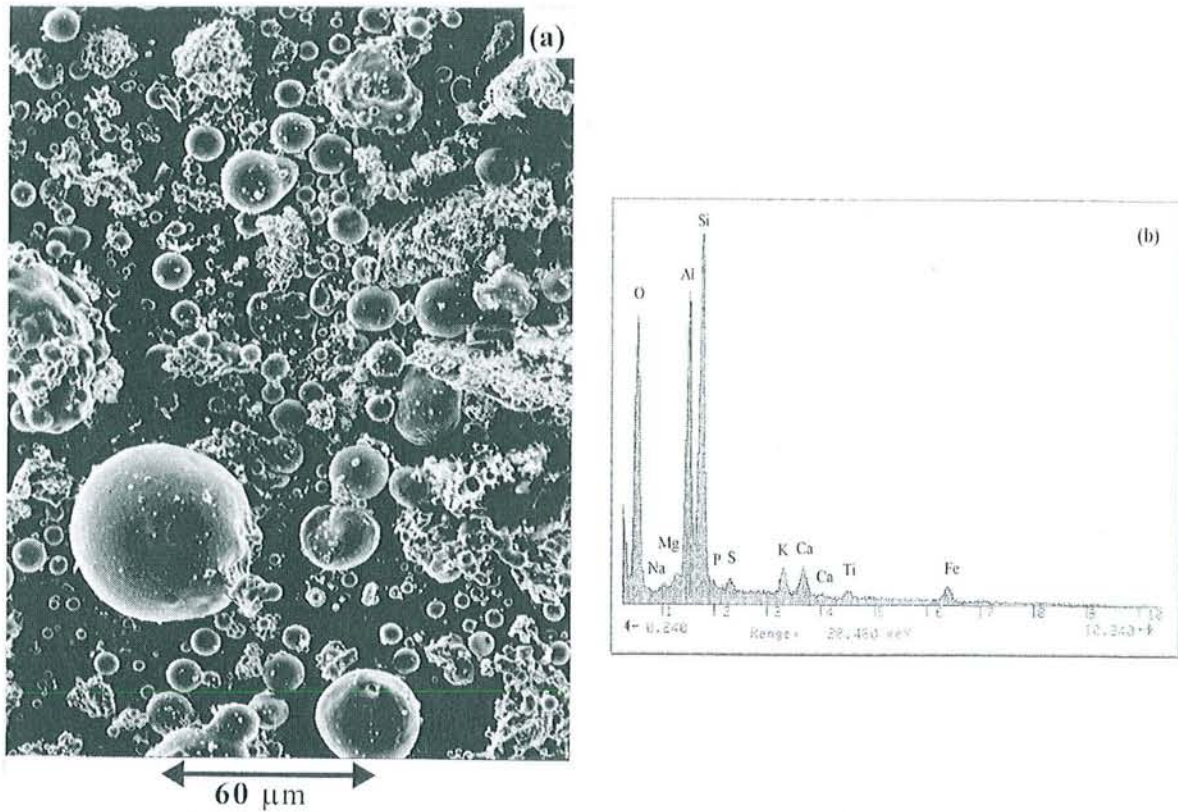


FIGURE II-4

*Observation et spectre EDS moyen au MEB de la cendre silico-alumineuse LM
 (a) Vue d'ensemble de la cendre LM, (b) Spectre EDS moyen de la cendre LM.*

II - 5.2. ANALYSE MOYENNE SUR UNE SPHERE

TABLEAU II-8

Composition chimique (% massique d'oxydes) d'une sphère LM au MEB

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	SO ₃
Sphère LM (% mass.)	54,7	33,2	3,9	1,40	3,1	2,1	1,00	0,6

L'analyse EDS a été effectuée sur plusieurs sphères de l'échantillon LM. Le Tableau II-8 moyenne la composition chimique (en pourcentage massique d'oxydes) trouvée au MEB.

Le rapport Al₂O₃ sur SiO₂ est de 0,6 environ. Cette valeur pourra être comparée à celles obtenues pour des sphères ayant réagi lors des phénomènes d'hydratation (chapitre VI).

II - 5.3. SELS DE SURFACE

D'après A. Vaquier et A. Carles-Gibergues [VAQ70], les particules les plus fines sont les plus riches en sulfates sous forme de sels dispersés à la surface des sphères. Afin de les localiser dans nos échantillons, des imageries X montrant la répartition de S, Mg et Ca sur des sphères de diamètre inférieur à 40 μm , ont été réalisées. Le sodium est présent en trop faible quantité (dans l'échantillon LM : 0,35 % massique, Tableau II-5.), pour être observé en imagerie X.

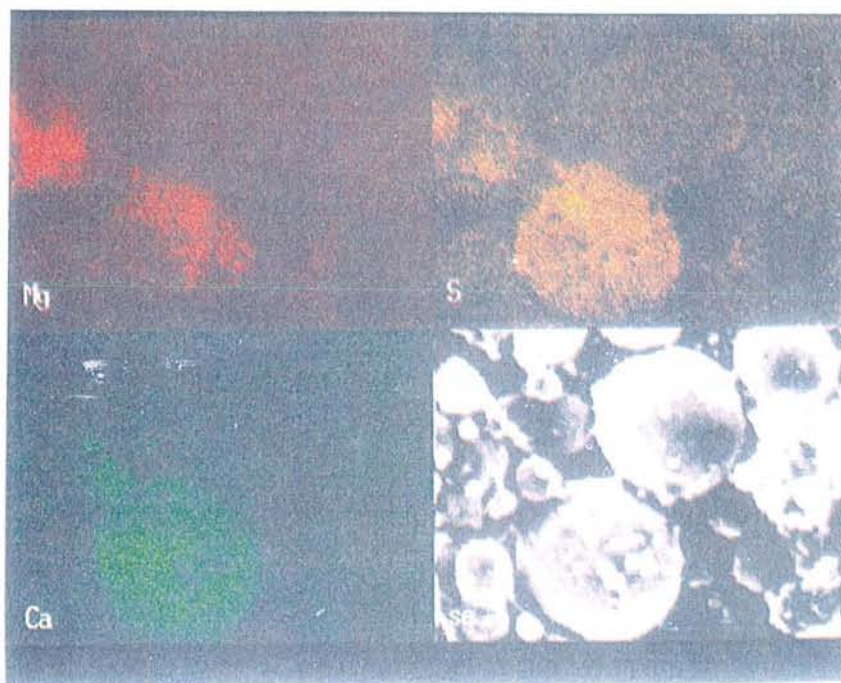


FIGURE II-5

Sels de surface recouvrant une sphère LM - MEB.

La Figure II-5 montre successivement la répartition de Mg, S, Ca et l'image acquise en électrons secondaires (Se) sur deux sphères de 20 μm de diamètre. Une des sphères (indice 1) apparaît essentiellement recouverte de CaSO_4 , en comparaison de la seconde sphère (indice 2). Le sulfate de calcium est finement divisé en surface des grains de cendre. En revanche, un sel contenant soufre et magnésium n'est pas détecté. Il semblerait plutôt que le magnésium ne soit pas lié au soufre, ni au calcium. Un spectre EDS (pas montré ici), ponctuel, indique qu'il est plutôt lié au fer. La zone analysée contient également un peu de potassium en très faible quantité. Ces résultats rejoignent ceux de M. Regourd [REG86] et de W. Richartz [RIC84] où sont mis en évidence par MEB des sels de K_2SO_4 et de CaSO_4 finement divisés en surface des grains de cendre.

II - 6. ETUDE DE LA PHASE VITREUSE

Il est important de bien caractériser la phase vitreuse des cendres volantes car le verre est le matériau actif, en présence de chaux ou de ciment [LEA70], alors que les constituants minéraux emprisonnés dans la phase vitreuse sont globalement inertes.

Remarque : Les résultats d'une étude sur des pâtes contenant mullite et chaux avec ou sans ajout de gypse, quartz alpha et chaux avec ou sans ajout de gypse, confirment que la mullite est inerte et que le quartz α présente une très faible réactivité pouzzolanique au bout de 14 mois seulement ; en revanche la phase vitreuse est réactive dès les premiers jours.

II - 6.1. MICROSTRUCTURE DE LA PHASE VITREUSE

II - 6.1.1. Composition moyenne du verre (MSE)

La composition moyenne du verre de la cendre LM a été déterminée par analyse microsonde sur sections polies. Les mesures ont été faites indifféremment sur des sphères pleines ou creuses. C'est donc une composition moyenne de la phase vitreuse (en pourcentage massique et atomique remis sur 100 %) qui est reportée dans le Tableau II-9.

TABLEAU II-9

Composition moyenne de la phase vitreuse de la cendre LM - Microsonde

Oxydes de la phase vitreuse	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SO ₃
LM (% mol.)	62,8	21,2	3,1	1,20	0,50	3,9	6,1	1,00	0,0
LM (% mass.)	51,9	29,9	6,9	1,30	0,40	5,1	3,4	0,70	0,0

D'après cette étude, nous pouvons donner une formule approchée pour le verre : $S_{16}A_{5,4}F_{0,8}(M,C)_{1,8}(K,N)_{1,1}$. La proportion de chaux, d'alumine et de silice détermine le degré de polymérisation du verre [ENG85].

Remarque : on remarque (Tableau II-9) que la phase vitreuse ne contient pas de soufre. Le pourcentage massique de SO₃, 0,8 %, trouvé par analyse fluorescence X (Tableau II-5) n'est donc pas contenu dans le verre. Il concerne les sels sulfatés finement divisés en surface des grains de cendre.

II - 6.1.2. Observation par RMN du ^{29}Si de la phase vitreuse

- Conditions expérimentales : les conditions spécifiques à l'enregistrement du spectre des cénoosphères LM sont les suivantes : temps de recyclage $d_0 = 10$ secondes, nombre d'acquisition $n_s = 15\ 000$ scans, vitesse de rotation de l'échantillon = 4 kHz. Les conditions expérimentales générales concernant l'analyse RMN se trouvent dans le chapitre I-6.9.

- Résultats : la Figure II-6 présente le spectre des cénoosphères LM.

L'oxyde de silicium contribuant au spectre est présent majoritairement dans le verre, mais aussi dans la mullite et le quartz alpha. La contribution du quartz alpha n'apparaît pas car le temps de recyclage utilisé ($d_0 = 10$ secondes) est trop faible, contrairement à celui de la mullite.

D'après l'analyse quantitative par DRX (II-4.2.2.) la cendre silico-alumineuse contient 24,7 % en masse de mullite et 62,0 % en masse de phase vitreuse dont la formule approchée est connue (déterminée à la microsonde partie II-6.1.1.). Il est donc aisé de connaître la contribution de la mullite (17 % de SiO_2) et de la soustraire à celle de la cénoosphère totale.

Remarques : - on considère que la cénoosphère contient autant de mullite que la cendre.

- rappelons que pour obtenir le spectre des cénoosphères, il est nécessaire de les "démagnétiser" (voir chapitre III-2.2.).

- le spectre de la mullite se trouve chapitre III-2.4.

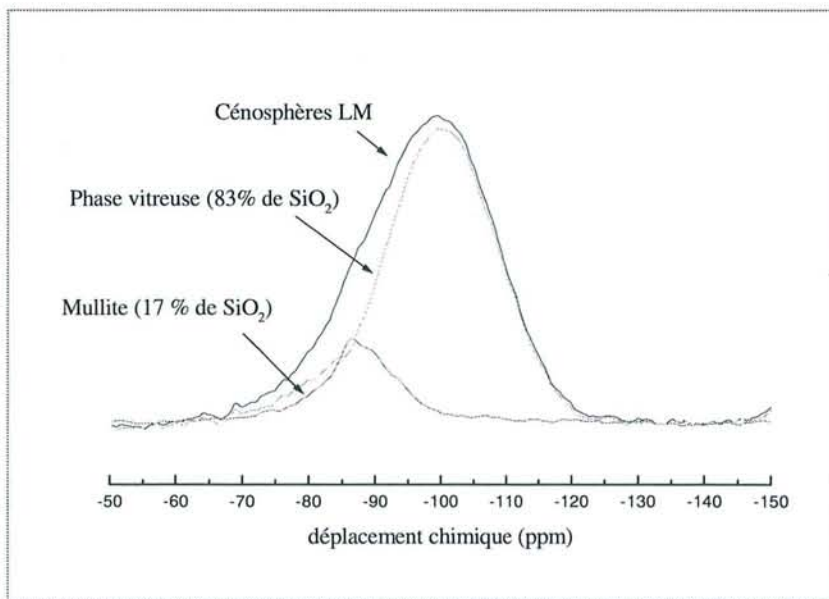


FIGURE II-6

Spectre RMN MAS ^{29}Si des cénoosphères LM, et estimation de la participation de la phase vitreuse par soustraction de la contribution de la mullite.

Le spectre RMN des cénoosphères présente un pic très étalé (d'environ -65 ppm à -125 ppm) avec un maximum à -100 ppm traduisant la présence d'un verre alumino-silicaté [PIE92],

possédant une grande distribution de sites et d'angles. On retrouve l'ensemble des déplacements chimiques du ^{29}Si en fonction de la polymérisation et du nombre de tétraèdres AlO_4 entourant le tétraèdre SiO_4 présentés sur la Figure I-4 (voir chapitre I-6.9.3.).

II - 6.1.3. Influence sur la structure du verre silico-alumineux et sur sa réactivité

Un modèle classique de structure d'un verre siliceux est présenté sur la Figure II-7 d'après [HEM87].

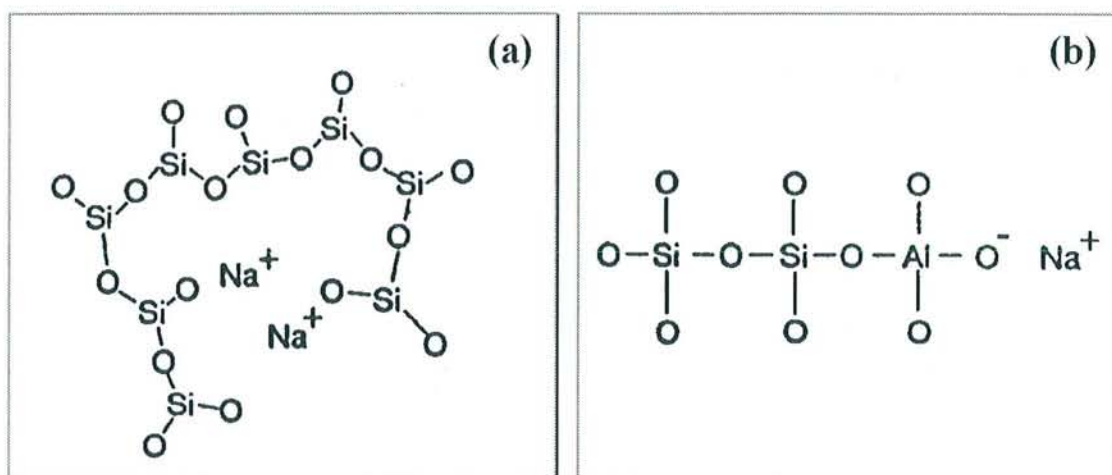


FIGURE II-7

Structure cristallographique du verre, schéma proposé par Hemmings et Berry [HEM87]
 (a) Structure du verre montrant les tétraèdres SiO_4 , les atomes Na^+ en inclusions
 (b) Influence d'Al en substitution.

II - 6.1.3.1. Formateur de réseau

La structure du verre est formée de chaînes de tétraèdres SiO_4 connectés par les sommets, mais sans organisation périodique, c'est-à-dire sans ordre à longue distance. L'oxyde Al_2O_3 joue également ce rôle de formateur de chaînes de réseau dans un verre silico-alumineux en introduisant des charges négatives compensées par l'inclusion de cations. L'oxyde Fe_2O_3 , quant à lui, joue tantôt le rôle de formateur de réseau, tantôt le rôle de modificateur de réseau.

II - 6.1.3.2. Modificateur de réseau

Le rôle de modificateur de réseau joué par des oxydes basiques : Na_2O , K_2O , MgO , CaO est schématisé sur la Figure II-7b. Ces cations alcalins ou alcalino-terreux ont pour effet de dépolymériser le verre en rompant les chaînes de tétraèdres et en adoptant des coordinations supérieures ou égales à 6 [HEM87]. En outre, la substitution de Si par Al dans le

réseau du verre est favorisée par la présence de ces cations pour des raisons d'équilibre de charges électriques, et conduit donc à un verre silico-alumineux.

II - 6.1.3.3. Indice potentiel de pouzzolanité

La réactivité de la phase vitreuse silico-alumineuse va donc dépendre de son degré de dépolymérisation directement corrélé aux taux d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux.

Pour une cendre volante l'indice potentiel de pouzzolanité, PPI, a été défini par le rapport molaire $\frac{K_2O}{Al_2O_3} \times 10$. D'après les travaux de Hubbard et al. [HUB85], sa valeur est

directement corrélée à la quantité d'aluminosilicates amorphes présents dans la cendre. Elle conduit donc à différencier les cendres suivant trois catégories : classe 1 avec $PPI > 1,0$, classe 2 avec $0,5 < PPI < 1,0$, classe 3 avec $PPI < 0,5$. La réactivité des cendres diminue de la classe 1 à 3. Cet indice PPI prédit le potentiel de réaction d'une cendre à se combiner aux ions calcium de la pâte de ciment et à participer aux résistances à long terme .

L'indice PPI de la cendre LM étudiée vaut 1,1 (valeur déterminée à partir de l'analyse fluorescence X Tableau II-5), ce qui la place dans la catégorie des cendres à haute réactivité (classe 1). Cela nous laisse donc prévoir une réactivité importante de la phase vitreuse contenue dans notre cendre.

II - 6.1.4. Variation de composition du verre

II - 6.1.4.1. Profil de concentration sur les sphères

Des profils de concentration des différents oxydes ont été réalisés le long de la coque d'une cénosphère en allant de l'extérieur vers l'intérieur. La Figure II-8 représente une photo prise en BSE de la cénosphère où ont été effectués les profils 1 (le long de la ligne 1) et 2 (ligne 2). La distance entre chaque point de mesure le long de ces lignes est de 3 μm environ (Figure II-9). La cénosphère a une épaisseur de coque d'environ 14 μm avec un diamètre d'environ 130 μm . Un grain de quartz est nettement visible (partie sombre en bas à droite de la photo). Il est emprisonné dans la coque vitreuse de la sphère. On peut observer la porosité interne, certainement engendrée par des bulles de dégazage lors de la trempe.

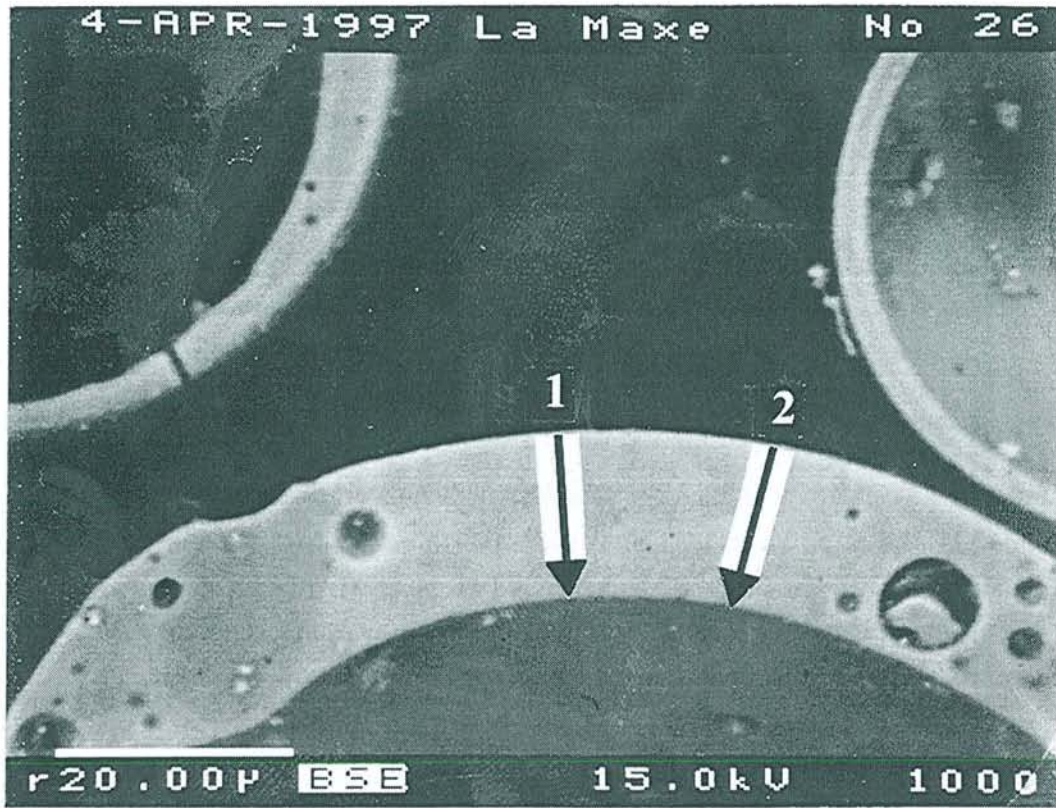


FIGURE II-8

Tranche d'une cénosphère LM, profils 1et 2 - Microsonde.

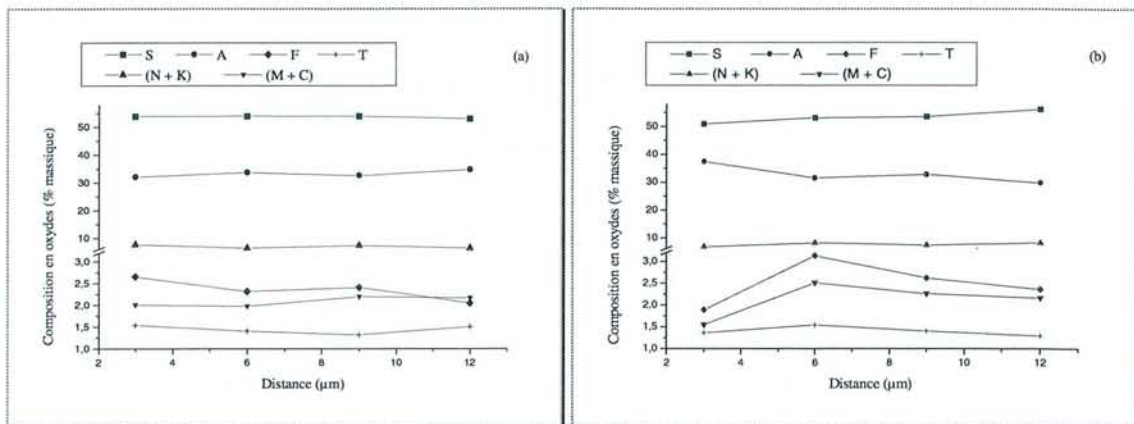


FIGURE II-9

Profils de concentration (% massique) sur une tranche de cénosphère LM - Microsonde

(a) Profil 1, (b) Profil 2

(S, A, F, T, N, K, M et C : notations cimentières).

D'après la Figure II-9 :

* Les profils 1 et 2 ne montrent quasiment pas de variation des concentrations massiques en oxydes dans l'épaisseur de la coque des cénosphères. Il semble donc que la

composition du verre soit homogène le long de la tranche de la cénosphère à l'échelle du micron.

* Les valeurs moyennes (en % massique d'oxydes) obtenues à la microsonde pour le profil 1 et 2 se situent dans le Tableau II-10.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

TABLEAU II-10

Compositions moyennes pour les profils 1 et 2, Figures II-8 et II-9 - Microsonde

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO
Moyenne du profil 1 (% mass.)	53,7	33,3	2,35	1,45	0,51	6,6	1,77	0,32
Moyenne du profil 2 (% mass.)	53,5	32,8	2,50	1,40	0,60	7,1	1,75	0,35

La cénosphère analysée (Tableau II-10) montre des différences notables avec les valeurs obtenues pour une sphère "moyenne" (Tableau II-9). Elle est notamment, comme toute cénosphère, plus pauvre en oxyde de fer Fe₂O₃ (2,4 % au lieu de 6,9 %) et plus riche en oxyde de potassium K₂O (6,9 % au lieu de 5,1 %). Elle est également plus pauvre en oxydes de calcium et magnésium (MgO + CaO) (2,1 % au lieu de 4,1 %). Ces différences de composition observées dans une cénosphère, pourraient indiquer l'existence d'hétérogénéités dans le verre qui contiendrait alors des zones riches en l'un de ces oxydes.

La présence de cristaux de mullite, dans la sphère analysée ici, n'est pas exclue et finalement empêche toute interprétation sûre concernant la composition du verre, car, d'une part, le contraste de phase entre la mullite et le verre silico-alumineux n'est pas suffisamment important pour les distinguer, et, d'autre part, l'épaisseur des cristaux de mullite est de l'ordre du micron (voir chapitre III).

Un modèle "topographique" d'une sphère vitreuse avec inclusions de quartz et de mullite, emprunté au modèle de Berry et Hemmings [HEM87] et à celui de Dudas et Warren [DUD88], est donné dans la thèse de Delsol [DELS95].

II - 6.1.4.2. Zones s'écartant de la composition moyenne

- Distribution du fer : La Figure II-10 montre une image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une sphère creuse (diamètre voisin de 100 µm et épaisseur de coque de 23 µm) de l'échantillon LM. Elle présente également des bulles de dégazage.

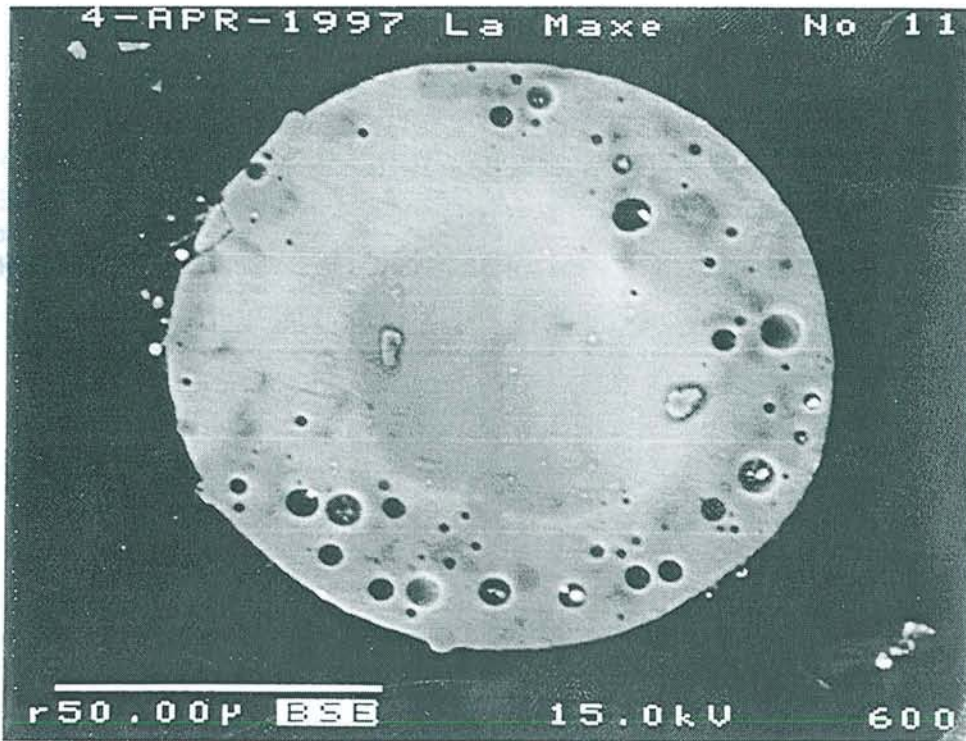


FIGURE II-10

Sphère LM riche en oxyde de fer - Microsonde.

L'analyse du profil de concentration des différents oxydes montre comme précédemment une composition quasi constante le long de l'épaisseur de la coque de la sphère. La moyenne des mesures, établie sur huit points en partant de l'extérieur vers l'intérieur de la sphère, est reportée Tableau II-11. Cette sphère apparaît beaucoup plus riche en oxyde de fer (14,0 % en masse de Fe_2O_3) que celle analysée précédemment (2,4 % en masse de Fe_2O_3 , Tableau II-10). Cet enrichissement se fait au détriment de la teneur en aluminium (25,2 % ici contre 33,0 % précédemment).

TABLEAU II-11

Composition moyenne de la sphère LM riche en oxyde de fer - Microsonde

	% massique							
Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO
Figure II-10	50,2	25,2	14,0	1,00	0,15	3,7	5,6	0,17

Nos résultats montrent que la concentration peut varier de 2 à 14 % en oxyde de fer d'une particule à l'autre. La composition moyenne en Fe_2O_3 est estimée à 6,9 % en masse (Tableau II-9) d'après l'analyse sur un grand échantillonnage. Le verre des cendres est donc

un matériau homogène au sein d'une même sphère et hétérogène quand on passe d'une sphère à l'autre.

- Distribution du calcium : La Figure II-11 présente une photo en BSE d'une cendre LM possédant une zone riche en calcium. Sur cette photo, on voit nettement grâce au contraste de phase, la zone claire riche en calcium (taille ~ 10 µm) et la zone foncée reflétant la composition moyenne d'une sphère. Le Tableau II-12 indique la composition chimique (en pourcentage massique d'oxydes) de ces deux zones.

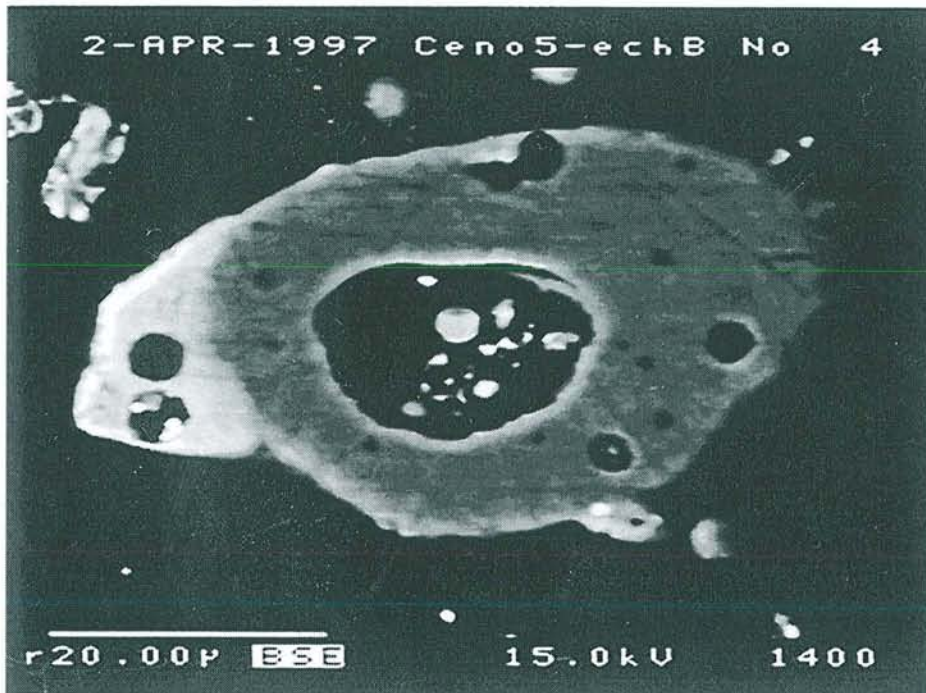


FIGURE II-11

Cendre LM contenant une zone riche en calcium - Microsonde.

TABLEAU II-12

Composition chimique des deux zones, Figure II-11 - Microsonde

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅
zone foncée (% mass.)	57,5	30,1	2,4	1,23	0,57	6,2	1,75	0,25	0,0
zone claire (% mass.)	37,7	22,4	3,1	0,90	0,30	1,30	2,2	31,3	0,70

Comme le fer, le calcium est distribué dans le verre de façon inégale. Alors que la concentration en oxyde de calcium y est de moins de 1 % en masse d'après l'analyse globale

(Tableau II-9), la zone claire en contient plus de 30 % et la zone foncée seulement 0,25 %. L'enrichissement en calcium se fait aux dépens du silicium et aluminium principalement.

Remarque : Le calcium est fortement ségrégué ce qui explique que la composition, fréquemment observée par microsonde, de la phase vitreuse ne contienne que 0,7 % en masse de CaO (Tableau II-9) contre environ 2 % de CaO globalement dans le verre. Cette valeur de 2 % provient de la valeur 2,65 % mesurée par fluorescence X (Tableau II-5) à laquelle on a enlevé la participation de CaSO₄ et CaCO₃ (voir plus loin II-8.1.).

II - 6.1.4.3. Bilan microsonde

Le quartz se trouve en inclusion dans le verre sous forme de cristaux relativement épais (visible par les zones sombres présentes sur les photos des Figures II-8 et II-10).

La mullite, beaucoup plus fine et de composition proche de celle du verre silico-alumineux, n'est pas visible. Malheureusement la présence de mullite sous-jacente est possible et a pu fausser nos résultats.

Mise à part les inclusions cristallines, la partie vitreuse présente une majorité de sphères homogènes et de composition correspondant à la composition moyenne. Elle contient des zones de compositions différentes (plus riche en fer ou calcium) et est homogène au sein de ces zones. L'observation à cette échelle (de l'ordre du micron) montre un matériau relativement homogène.

Une étude au MET, permettant l'analyse à une échelle inférieure, et permettant également de différencier la mullite (cristallisée) du verre (amorphe), s'est avérée nécessaire.

II - 6.2. NANOSTRUCTURE DE LA PHASE VITREUSE (MET)

La microscopie électronique en transmission permet de différencier les phases amorphes des phases cristallisées. Il suffit d'observer les clichés de diffraction en chaque point où l'analyse de la composition est réalisée. Les phases cristallisées comme SiO₂ α ou A₃S₂ donnent des spots de diffraction alors qu'une phase amorphe est repérée par ses anneaux de diffusion élargis.

Les échantillons analysés ont été préparés sous forme de coupes ultramicrotomiques. Bien que ces coupes se soient avérées de mauvaise qualité, à cause des différences de dureté entre la résine, le verre et les inclusions cristallines, des morceaux de cendre LM, suffisamment minces, ont pu être analysés.

II - 6.2.1. Observations des inclusions cristallines dans la phase vitreuse

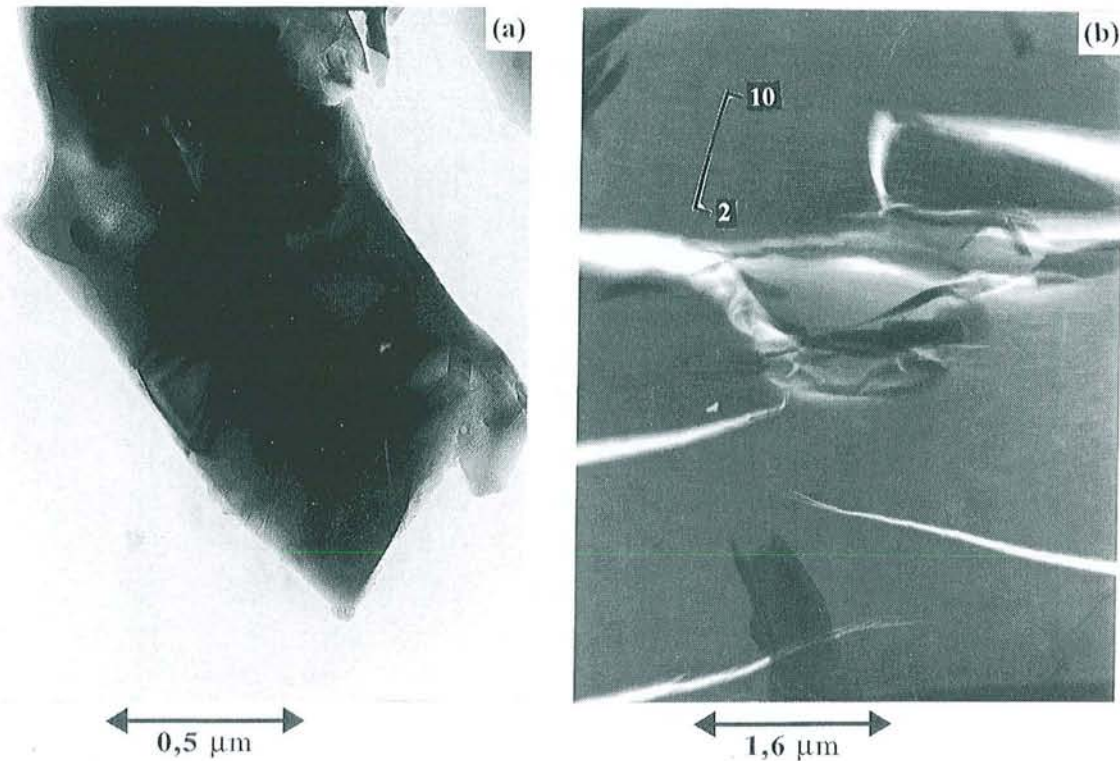


FIGURE II-12

Observations du verre de la cendre LM - MET

- (a) *Cristal triangulaire de quartz et baguettes de mullite emprisonnées dans le verre,*
(b) *Fragment de sphère contenant une majorité de verre.*

Les photos de la Figure II-12 montrent deux parties de phase vitreuse de la cendre LM observées au MET. Des cristaux de mullite sous la forme de baguettes et un cristal de quartz de forme triangulaire sont visibles en inclusion sur la Figure II-12a. Ces phases cristallisées (mullite et quartz) ont été identifiées par des clichés de diffraction des électrons. La Figure II-12b présente un fragment d'une sphère contenant une majorité de verre. Les fissures visibles sur cette photo proviennent de la fragmentation des sphères lors de la préparation des coupes ultramicrotomiques.

L'analyse de la composition, en plusieurs points (27 points) de la partie verre exclusivement, est reportée dans le Tableau II-13. Les analyses 2 à 10 ont été effectuées sur le morceau de verre présenté Figure II-12b. Rappelons que la taille du faisceau est d'environ 5-10 nm, le profil réalisé des points 2 à 10 (voir photo b) mesure donc environ 1 µm. On constate que la composition (en SiO₂ et Al₂O₃) varie de façon quasi-aléatoire autour d'une

composition moyenne. Cette composition moyenne est assez semblable à celle obtenue par la microsonde (Tableau II-9).

TABLEAU II-13
Composition (% massique) de la phase vitreuse - MET

Analyses	% massique en oxydes							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO
1	68,1	<u>23,2</u> ^(*)	5,2	2,2	0,0	0,14	0,0	1,17
2	63,8	26,8	3,2	0,75	0	5,4	0,0	0,0
3	59,6	27,6	3,4	0,84	0	5,5	3,0	0,0
4	60,0	26,1	4,1	0,82	0,0	6,0	2,9	0,0
5	60,8	26,9	3,3	0,82	0,0	5,1	3,1	0,0
6	57,7	28,5	4,1	1,00	0,0	5,0	3,7	0,0
7	54,9	30,8	4,8	1,08	0,0	5,3	3,1	0,0
8	53,9	32,5	4,5	1,13	0,0	4,5	3,3	0,0
9	<u>53,1</u> ^(*)	33,3	4,6	1,1	0,0	4,5	3,3	0,0
10	53,3	33,4	4,6	1,07	0,0	4,2	3,4	0,0
11	59,3	30,0	1,89	1,49	0,0	5,1	2,18	0,0
12	<u>69,5</u> ^(*)	25,5	1,26	1,28	0,0	0,66	1,83	0,0
13	59,9	30,9	1,89	1,4	0,0	3,5	2,5	0,0
14	65,2	29,2	1,53	1,24	0,0	0,59	2,3	0,0
15	59,8	30,6	1,85	1,24	0,0	3,9	2,5	0,0
16	61,5	30,4	1,86	1,39	0,0	2,16	2,7	0,0
17	60,1	30,2	3,6	0,0	0,0	6,1	0,0	0,0
18	58,5	30,4	3,2	1,47	0,0	6,4	0,0	0,0
19	54,4	30,8	2,9	1,21	1,75	5,4	3,5	0,0
20	53,0	33,0	3,2	1,40	1,28	4,78	3,4	0,0
21	54,9	30,0	3,6	1,48	1,09	5,5	3,2	0,29
22	56,6	30,9	3,89	1,60	1,15	2,3	3,2	0,34
23	59,7	29,3	3,3	1,55	1,2	1,6	3,1	0,28
24	55,2	31,3	4,5	1,21	1,37	3,0	3,1	0,28
25	59,9	29,9	2,9	1,41	0,0	3,7	2,05	0,13
26	58,8	<u>37,7</u> ^(*)	1,16	0,83	0,0	1,48	0,0	0,0
27	58,6	36,5	1,0	0,66	0,0	3,3	0,0	0,0
Moyenne	58,9	30,2	3,2	1,17	0,29	3,9	2,3	0,09

^(*) valeurs extrêmes.

Les analyses MET permettent de dire que la composition en éléments majeurs SiO₂ et Al₂O₃ n'est pas homogène, mais qu'elle varie autour d'une composition moyenne.

II - 6.2.2. Autres zones

La Figure II-13 montre des particules riches soit en oxyde de calcium (photo II-13a), soit en oxyde de fer (photo II-13b) ou contenant des inclusions d'oxyde de titane (photo II-13c). Les compositions chimiques correspondantes sont reportées dans le Tableau II-14.

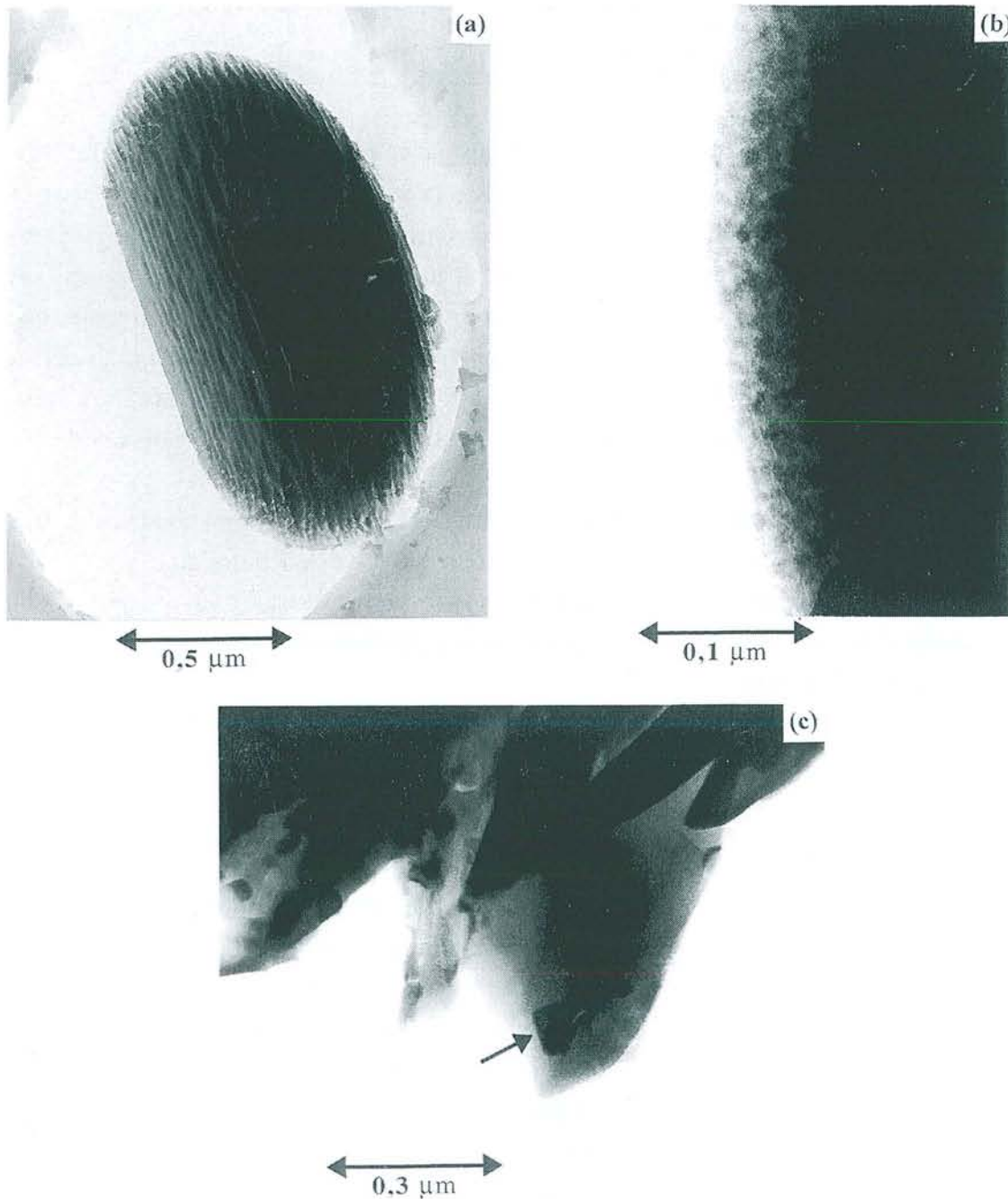


FIGURE II-13

Observations de zones riches en calcium, en fer et en titane - MET

(a) Phase riche en calcium,

(b) Phase riche en fer,

(c) Phase contenant un cristal d'oxyde de titane.

TABLEAU II-14

Composition chimique (% massique) des zones observées Figure II-13 - MET

Verre LM	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
(a) Zone riche en Ca	28,0	23,0	4,5	2,3	34,6	0,0	7,5
(b) Zone riche en fer	41,5	32,5	18,7	1,60	2,25	3,5	0,0
(b) Zone riche en fer	54,0	29,1	14,6	1,20	0,7	0,4	0,0
(c) Zone riche en titane	27,8	9,0	2,8	60,0	0,0	0,4	0,0

Ces résultats confirment ceux obtenus par microsonde électronique (Tableau II-11 et II-12), à savoir l'existence de plages amorphes (vérifié par diffraction des électrons au MET) contenant plus de 30 % de CaO ou d'autres contenant jusqu'à 19 % de Fe₂O₃. Des travaux de Qian et al, [QIA88 et 89] sur la composition du verre des cendres de classe F préparé par amincissement ionique pour le MET montrent des faits semblables. Les oxydes de calcium et de fer se trouvent parfois concentrés, séparément l'un de l'autre, à l'intérieur de la phase vitreuse des cendres. Ils montrent aussi que le calcium contenu dans la cendre en faible proportion est distribué inégalement. La majorité du calcium est concentrée dans peu de régions du verre.

Nous avons également observé au MET (Figure II-13c) l'inclusion de cristaux d'oxyde de titane (anatase ou rutile) dans le verre. Leur taille est de l'ordre du centième de micron, ce qui confirme la présence de cristallites dans le verre. Les taux de silice et d'alumine, non négligeables, trouvés dans cet oxyde de titane proviennent certainement du verre entourant cette petite cristallite.

II - 6.3. BILAN SUR L'ETUDE DE LA PHASE VITREUSE

La phase vitreuse de la cendre volante de classe F est donc constituée de différentes zones dont la principale est la phase silico-alumineuse, où le potassium semble uniformément réparti. Les autres phases amorphes identifiées, présentes en faible quantité, sont silico-alumineuse ferrique et calcique. Ce verre comporte également des cristallites (mullite, rutile ou anatase et certainement des spinelles, corindon ...) traduisant une trempe plus ou moins rapide. Ces résultats sont en accord avec ceux de la thèse de P. Adamiec [ADA98].

La présence de verre s'explique par un temps de contact très court des minéraux du charbon à une température élevée (de l'ordre de 1200°C). Ainsi, le liquide en fusion reste hétérogène car l'homogénéisation n'a pas le temps de se faire, d'où la formation d'un verre hétérogène lors du refroidissement rapide.

La conséquence de l'existence de ces phases différentes sur la réactivité des cendres volantes n'est pas encore bien connue. Cependant, l'existence à l'échelle du nanomètre de

gradients de composition implique un potentiel de nucléation hétérogène lors de l'hydratation des cendres.

II - 7. CARACTERISATION THERMIQUE

La cendre volante ne présente aucune variation enthalpique lors de l'analyse enthalpique différentielle entre -100°C et 600°C (vitesse de montée en température de 10°C/min.).

La Figure II-14 présente la courbe ATG ainsi que la courbe dérivée de la cendre silico-alumineuse LM.

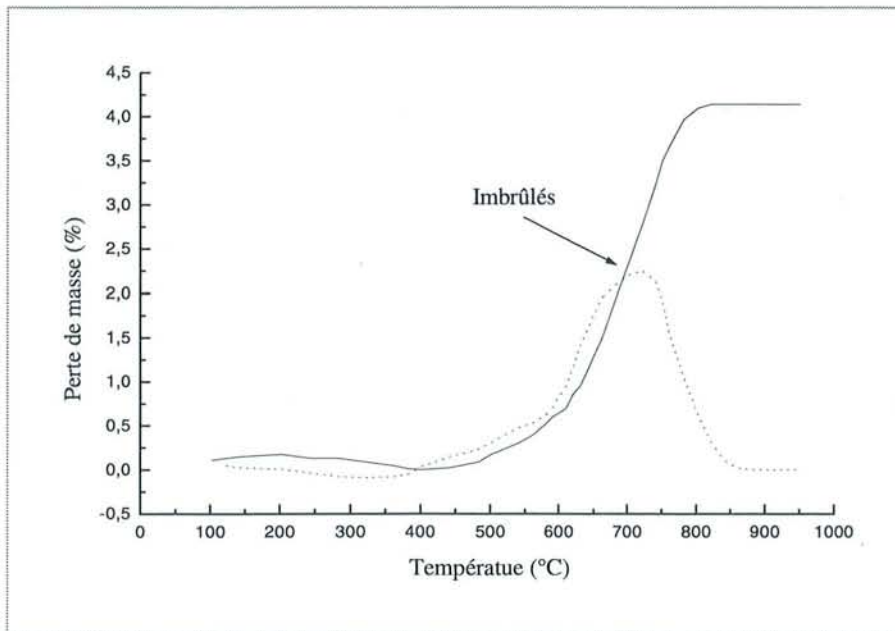


FIGURE II-14

Courbe ATG (trait plein) et courbe dérivée (trait pointillé) de la cendre LM.

La perte de poids de 4,1 % observée entre 500 et 800°C correspond à la combustion des imbrûlés. La cendre volante silico-alumineuse LM contient donc 4,1 % de charbon insuffisamment brûlé. La fraction résiduelle de charbon peut atteindre 12 % en poids de la cendre siliceuse de classe F (généralement elle est inférieure à 6 %) et constitue la part la plus importante de la perte au feu [REG86]. D'après le Tableau II-5, la perte au feu de 4,5 % de la cendre LM correspond bien au 4,1 % trouvé par ATG.

Remarque : La combustion des imbrûlés s'effectue de manière très lente en ATG. La pression partielle d'oxygène, présente dans le flux d'azote, est très faible, ce qui implique une perte très lente concernant les imbrûlés.

II - 8. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX

II - 8.1. FRACTION SOLUBLE DE LA CENDRE LM

La mise en solution des cendres LM dans un large excès d'eau déminéralisée a montré que 1,7 % en masse de la cendre est soluble. Après identification par DRX de la fraction soluble évaporée à sec et étuvée à 200°C, on constate que les phases solubles sont le sulfate de calcium, en majorité, et la calcite. Comme la cendre LM contient 0,8 % en masse de SO₃ (Tableau II-5) et que la phase vitreuse ne contient pas de soufre (Tableau II-9), on en déduit que la cendre LM contient environ 1,5 % en masse d'anhydrite et par conséquent 0,2 % de calcite. Précisons que ce faible pourcentage de calcite ne peut être observé sur l'ATG de la cendre LM (Figure II-14). Rappelons que la solubilité dans l'eau de la calcite est de 0,014 g/l à 20°C et celle de l'anhydrite est d'environ 2,0 g/l [HAN77].

Ces résultats confirment ceux obtenus au MEB (présence de CaSO₄) lors de l'imagerie X sur les cendres (Figure II-5). Nous n'avons pas identifié de sels alcalins tels que l'arcanite K₂SO₄, la thénardite Na₂SO₄ ou l'aphthalite (Na,K)₂SO₄ mentionnés dans la littérature [SCHE81].

II - 8.2. PH, CONDUCTIVITE

La Figure II-15 présente l'évolution du pH et de la conductivité électrique en fonction de la quantité de cendre LM dans l'eau déminéralisée.

D'après la Figure II-15, le pH de la cendre LM est voisin de 10,0. Il est fixé par la calcite contenue en très faible quantité dans la fraction soluble de la cendre LM. Rappelons que le pH de la calcite dans l'eau est 9,8.

La variation de la conductivité en fonction de la quantité de cendre est quasiment linéaire (Figure II-15). Cette fonction linéaire provient du fait que l'introduction d'une quantité de cendre LM apporte toujours une quantité correspondante identique de sels solubles. On n'atteint pas de palier, contrairement à la variation de pH, car la saturation en sulfate de calcium soluble est loin d'être atteinte. La conductivité toujours très faible (< à 0,5

ms pour 10 g/l de cendres) montre que relativement peu d'ions passent en solution, ce qui est en accord avec le 1,7 % de fraction soluble trouvé précédemment.

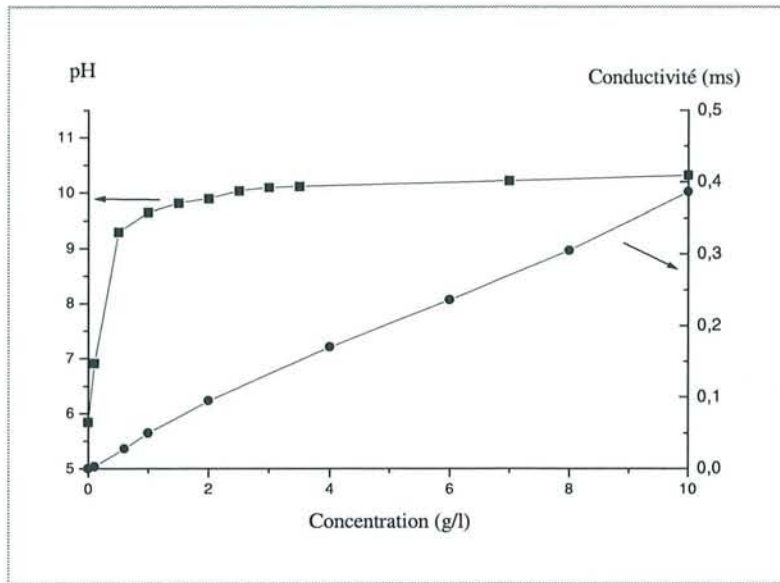


FIGURE II-15

pH et conductivité (ms) de la cendre LM en fonction de la concentration (g/l).

II - 8.3. THEORIE SUR LA DURABILITE DU VERRE - EFFET DU pH

La dissolution du verre des cendres volantes dépend fortement du pH du milieu d'attaque [PAU82, VOG85 et DOR79]. Si le pH se situe entre 1 et 9, deux processus vont gouverner la dissolution des cendres ; le premier est un échange d'ions et une interdiffusion des ions alcalins avec les ions hydroniums H_3O^+ ; le second est la dissolution globale du verre. Une couche de gel protecteur qui va inhiber la dissolution se forme à la surface du verre. Si le pH est supérieur à 9, comme c'est généralement le cas dans un système cimentier, la vitesse de dissolution de l'aluminosilicate est augmentée. Dans ce cas, le processus d'attaque est uniquement décrit en terme de dissolution globale. L'effet des alcalins et alcalino-terreux incorporés dans le réseau du verre est faible.

II - 9. BILAN

Le Tableau II-15 résume la composition minéralogique de la cendre silico-alumineuse LM.

TABLEAU II-15
Composition (% massique) de la cendre LM

Phase	Cendre LM (% mass.)	Techniques utilisées
Verre, $S_{16}A_{5,4}F_{0,8}(M,C)_{1,8}(K,N)_{1,1}$	58,3	Microsonde + QDRX
Mullite, A_3S_2	23,2	QDRX
Quartz, $S\alpha$	8,2	QDRX
Magnétite, Fe_3O_4	3,8	QDRX
Hématite, Fe_2O_3	0,6	QDRX sur enrichissement
Imbrûlés	4,1 (4,5)	ATG (Perte au feu)
$CaSO_4$	1,5	Fluorescence X
$CaCO_3$	0,2	Fraction soluble

CHAPITRE III

**ÉTUDE FONDAMENTALE DE LA
MULLITE ET DE LA MAGNÉTITE
DE LA CENDRE VOLANTE**

CHAPITRE III

ÉTUDE FONDAMENTALE DE LA MULLITE ET DE LA MAGNÉTITE DE LA CENDRE VOLANTE SILICO-ALUMINEUSE

III - 1. INTRODUCTION

La mullite, les oxydes de fer (magnétite et hématite) et le quartz α représentent environ 39% en masse de la cendre silico-alumineuse : A_3S_2 25 %, $S\alpha$ 9 %, \bar{F} et F environ 5 %. Notons que l'hématite est présente en plus faible proportion ($Fe_2O_3 < 1\%$).

Il est admis et démontré que la mullite se forme lors de la combustion du charbon à partir de la kaolinite AS_2H_2 [SLA91], une argile présente en impureté dans le charbon, et les oxydes de fer à partir de la pyrite FeS_2 .

La mullite est stable dans une solution solide et la magnétite de structure spinelle peut incorporer de nombreux cations métalliques. Cela signifie que la composition de la mullite et de la magnétite de la cendre diffèrent probablement de leur composition idéale A_3S_2 et \bar{F} respectivement. Parmi les éléments présents dans la cendre et détectés par l'analyse chimique, soit Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Mg etc... certains sont sans doute incorporés comme impuretés dans ces composés. Il nous a donc paru intéressant d'approfondir l'étude de la mullite et de la magnétite de la cendre silico-alumineuse afin de mieux les caractériser.

L'objectif est de déterminer la composition de la mullite et de la magnétite de la cendre silico-alumineuse en relation avec leur structure cristallographique.

Les méthodes d'investigations utilisées ici ont déjà été exposées dans la partie expérimentale de ce mémoire (Chapitre I). Faisons ici simplement l'inventaire des techniques utilisées lors de cette étude : DRX, RMN MAS ^{29}Si , MEB, MET, susceptibilité magnétique, microsonde électronique et spectrométrie Mössbauer du fer.

III - 2. LA MULLITE

III - 2.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

III - 2.1.1. Références ASTM

La fiche ASTM n° 15-0776 correspond à celle de la mullite (A_3S_2). Elle est reportée dans le Tableau III-1. La fiche n° 38-0471 de la sillimanite (AS), dont le diffractogramme de rayons X est très voisin de celui de la mullite, est également indiquée dans ce tableau.

TABLEAU III-1

Fiches ASTM de la mullite et de la sillimanite

		d Å	Int.	h k l
Al Si O 6 2 13		5.39	50	1 1 0
Aluminum Silicate		3.774	8	2 0 0
		3.428	95	1 2 0
Mullite, syn		3.390	100	2 1 0
		2.886	20	0 0 1
Rad: CuKα	Lambda: 1.54056	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3 3 (1964)		2.694	40	2 2 0
		2.542	50	1 1 1
		2.428	14	1 3 0
		2.393	<2	3 1 0
		2.308	4	0 2 1
Sys: Orthorhombic	S.G.: Pbam (55)			
a: 7.5456	b: 7.6898	c: 2.8842	A: 0.9812	C: 0.3751
A:	B:	C:	Z: .75	mp:
Ref: Ibid.		2.292	20	2 0 1
		2.206	60	1 2 1
		2.121	25	2 3 0
		2.106	8	3 2 0
		1.969	2	2 2 1
Dx: 3.17	Dm: 3.00	SS/FOM: F30=60(.014,37)		
ea: 1.637	nWB: 1.641	ey: 1.652	Sign: +	2V: 45-50 deg.
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 2 401		1.923	2	0 4 0
		1.887	8	4 0 0
		1.863	<2	1 4 0
		1.841	10	3 1 1
		1.7954	<2	3 3 0
Color: Colorless				
Pattern taken at 25 C. Sample was prepared from stoichiometric mixture of Al2O3 and SiO2·xH2O. Sample was repeatedly ground and heated up to temperature of 1725 C. Spectrographic analysis: 0.01 to 0.1% Fe, and 0.001 to 0.01% each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti and Zr. Chemical analysis showed Al2O3 61.6, SiO2 38 (mole%). W used as internal standard. PSC: oP15.75. Mwt: 426.05. Volume[CD]: 167.35.		1.7125	6	2 4 0
		1.7001	14	3 2 1
		1.6940	10	4 2 0
		1.5999	20	0 4 1
		1.5786	12	4 0 1

		d Å	Int.	h k l
Al Si O 2 5		5.366	12	1 1 0
Aluminum Silicate		4.575	2	1 0 1
Sillimanite		3.839	14	0 2 0
		3.743	3	2 0 0
		3.415	100	1 2 0
Rad: CuKα	Lambda: 1.54178	Filter: Mono.	d-sp: Diff.	
Cutoff: 17.7	Int: Diffractometer	I/Icor:		
Ref: Keller, L., Rask, J., Buseck, P., Arizona State University, Tempe, Arizona, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1987)		3.366	35	2 1 0
		3.196	1	0 2 1
		2.939	1	1 2 1
		2.907	1	2 1 1
		2.886	7	0 0 2
Sys: Orthorhombic	S.G.: Pbam (62)			
a: 7.486(1)	b: 7.675(1)	c: 5.7729(6)	A: 0.9754	C: 0.7522
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.		2.680	16	2 2 0
		2.542	20	1 1 2
		2.430	3	2 2 1
		2.421	20	1 3 0
		2.373	1	3 1 0
Dx: 3.24	Dm: 3.25	SS/FOM: F30=50(.016,38)		
ea: 1.6575	nWB: 1.66	ey: 1.678	Sign: +	2V: 25 deg.
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussmann, J., Rock Forming Minerals, 1 121 (1962)		2.307	2	0 2 2
		2.289	3	3 0 1, 2 0 2
		2.233	1	1 3 1
		2.204	30	1 2 2
		2.193	2	3 1 1, 2 1 2
Color: Colorless				
Specimen from Norwich, Connecticut, USA. Chemical analysis, average of seven (wt.%): SiO2 36.15, Al2O3 62.17, Fe2O3 0.90. Si used as internal standard. PSC: oP32. To replace 10-369 and 22-18. Mwt: 162.05. Volume[CD]: 331.68.		2.112	12	2 3 0
		2.092	1	3 2 0
		1.9836	1	2 3 1
		1.9653	1	3 2 1, 2 2 2
		1.8715	2	4 0 0

III - 2.1.2. Situation dans le diagramme de phase

De nombreux diagrammes de phases relatifs au système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ont été reportés dans la littérature et sont passés en revue par [KLU90]. Quoiqu'ils présentent quelques disparités autour de la composition $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ telles qu'une fusion congruente à 1850°C ou une décomposition péritectique à 1828°C , tous les auteurs sont d'accord sur le fait que la mullite se forme dans une solution solide dont le domaine d'homogénéité est environ 70,5-74,0 % en masse de Al_2O_3 .

Cette étude relativement récente de Klug et al. [KLU90] dans le domaine de composition de la mullite a permis de retracer le diagramme reporté sur la Figure III-1. Le diagramme indique les domaines d'existence des différentes phases formées à partir de 1500°C . Il confirme la décomposition péritectique de la mullite, mais à 1890°C avec un taux massique de 76 % en Al_2O_3 . A la température de 1500°C , le domaine d'homogénéité se situe entre 71 et 74 % en masse d'oxyde d'aluminium, en accord avec les résultats généralement admis.

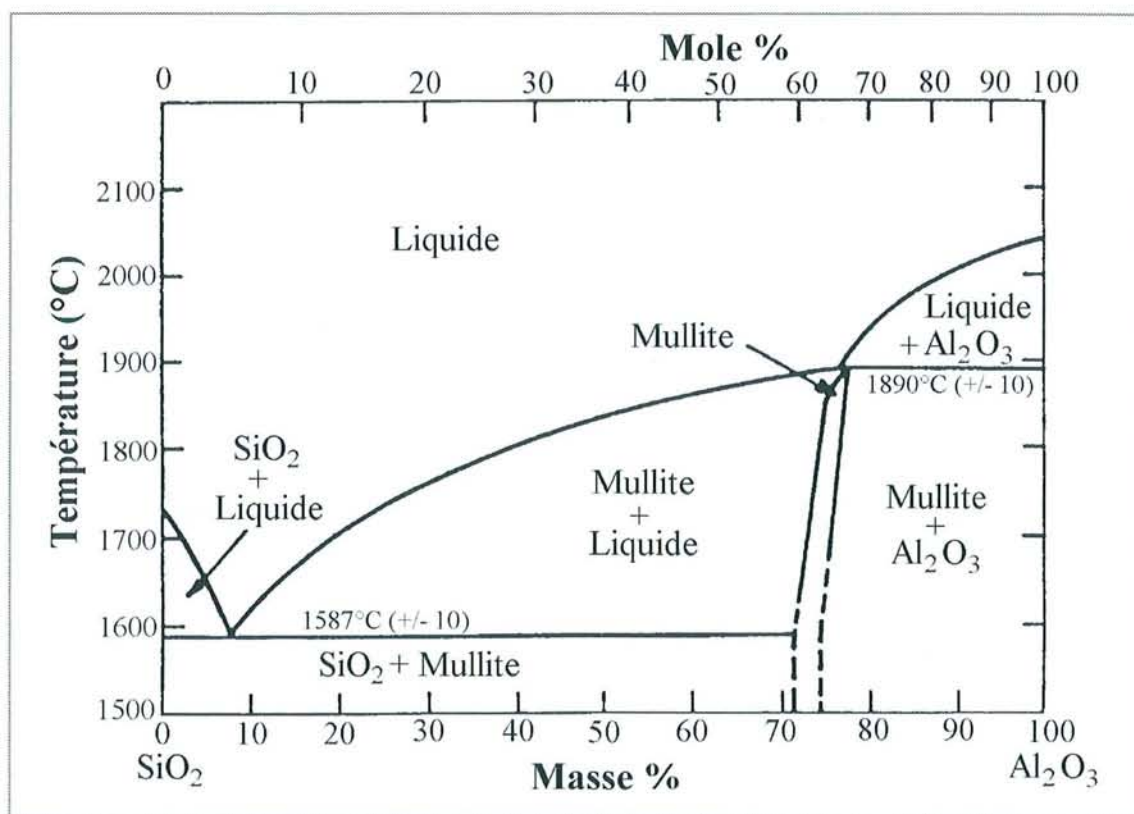


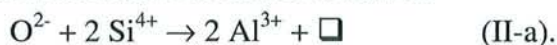
FIGURE III-1

Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, d'après [KLU90].

III - 2.1.3. Structures cristallographiques

La mullite A_3S_2 peut être considérée comme un dérivé lacunaire désordonné de la sillimanite AS. La structure de ces deux composés suivant une projection (001) a été dessinée à l'aide du programme ATOMS [DOW95]. Les coordonnées atomiques de la mullite et de la sillimanite sont reportées dans le Tableau III-2 et les deux structures sont montrées sur la Figure III-2. La mullite y est représentée de façon ordonnée.

Le mécanisme de formation des lacunes est le suivant :



Cela conduit à donner à la mullite la formule générale $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ ou x représente par unité formulaire le nombre de lacunes d'oxygène créées lors de la substitution du silicium par l'aluminium. La sillimanite correspond bien au composé sans lacunes ($x = 0$) avec la composition $Al_4Si_2O_{10}$ (soit AS en notation cimentière).

TABLEAU III-2

(a) Paramètres atomiques de la mullite (groupe d'espace *Pbam*), d'après [BAN92]

Atomes	Site	x	y	z	Occupation	Nombre d'atomes par maille
Al	2a	0	0	0	1,0	2 Al
T	4h	0,149	0,341	1/2	0,869	2 Al + 1,5 Si
T*	4h	0,260	0,207	1/2	0,131	0,5 Al
O1	4g	0,127	0,220	0	1,0	4 O
O2	4h	0,358	0,423	1/2	1,0	4 O
Oc	2d	1/2	0	1/2	0,607	1,22 O
Oc*	4h	0,442	0,052	1/2	0,131	0,53 O

(b) Paramètres atomiques de la sillimanite (groupe d'espace *Pbnm*), d'après [WIN79]

Atomes	Site	x	y	z	Occupation	Nombre d'atomes par maille
Al	4a	0	0	0	1,0	4 Al
T (Al)	4c	0,142	0,345	1/4	1,0	4 Al
T (Si)	4c	0,153	0,340	3/4	1,0	4 Si
O1	8d	0,125	0,223	0,515	1,0	8 O
O2	4c	0,357	0,434	1/4	1,0	4 O
O2'	4c	0,361	0,409	3/4	1,0	4 O
Oc	4c	0,476	0,002	3/4	1,0	4 O

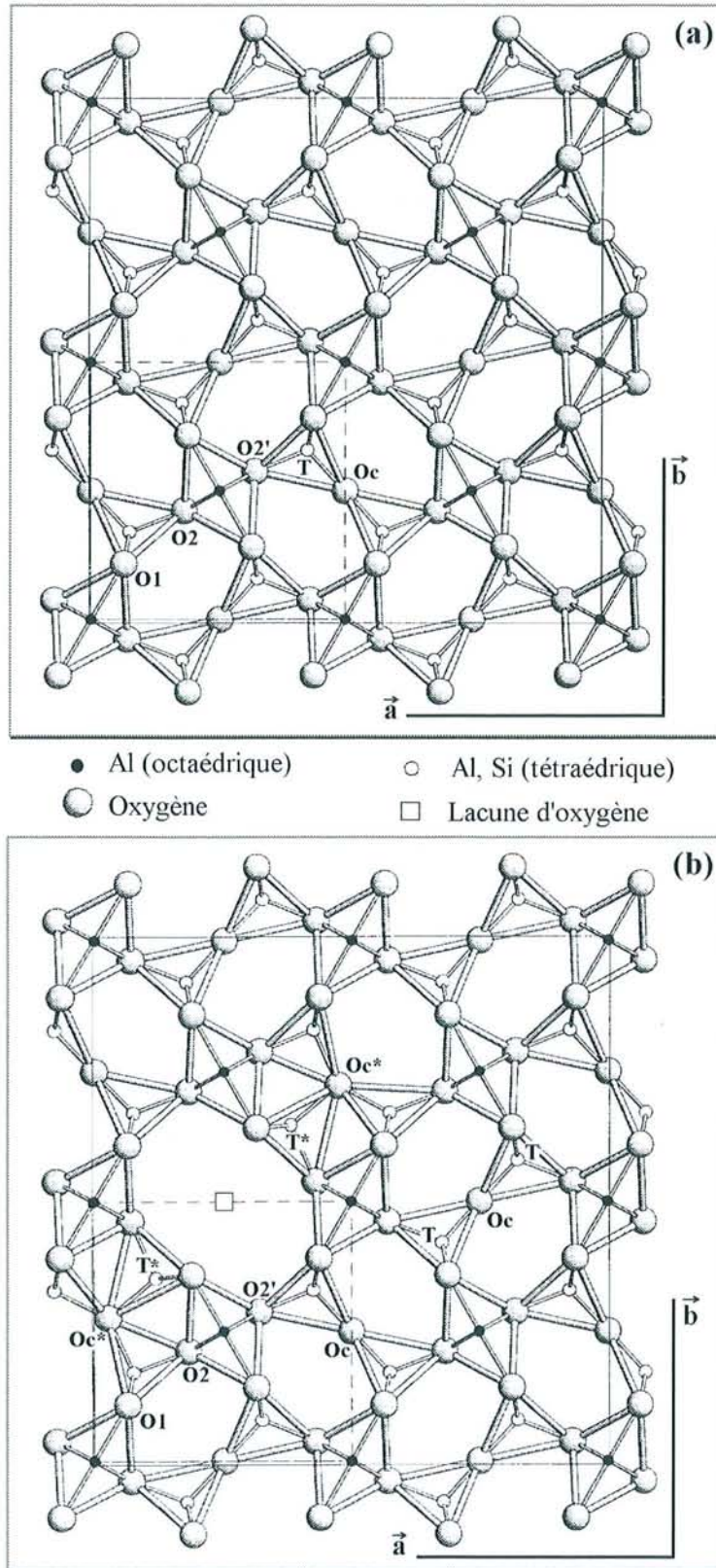


FIGURE III-2

Structure (a) de la sillimanite et (b) de la mullite ordonnée, projections selon [001] (O1, O2, O2', Oc, Oc*, T et T* : notations Tableau III-2).

La structure de la mullite est généralement décrite par des arrangements d'octaèdres 'AlO₆' connectés entre eux par des arêtes et formant des chaînes parallèles à la direction [001]. Ces chaînes sont reliées entre elles par des doubles chaînes de tétraèdres TO₄ également parallèles à la direction [001]. Dans la sillimanite, dont la structure représentée sur la Figure III-3 montre l'arrangement le long de l'axe c, ces tétraèdres sont alternativement occupés par Al et Si, alors que dans la mullite l'arrangement est plus complexe à cause de la présence de lacunes d'oxygène. Une partie des atomes d'oxygène communs à deux tétraèdres connectés (Oc) a disparu lors de la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺. Afin de maintenir une coordination de quatre, Al³⁺ est déplacé vers un oxygène voisin (noté Oc*) conduisant à la formation de tricluster (T,T,T*). Il apparaît donc dans la mullite un nouveau site T* pour les atomes d'aluminium.

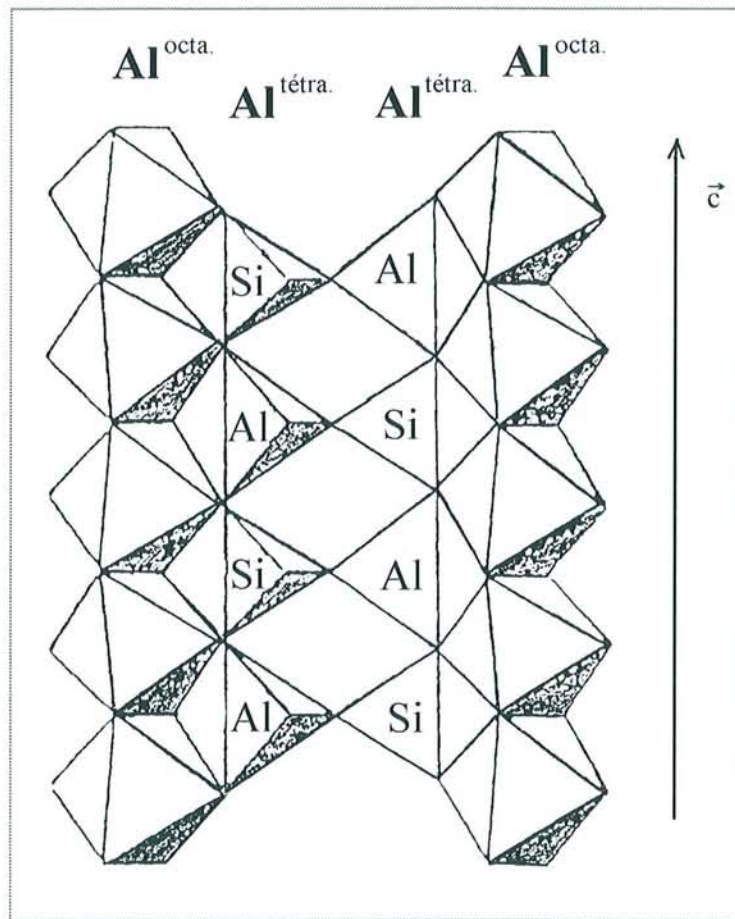


FIGURE III-3

Structure de la sillimanite, vue parallèle à [001].

La valeur du paramètre c deux fois plus petite dans la mullite que dans la sillimanite provient du fait que Al et Si sont distribués de façon statistique sur le site T, et que les lacunes □ ne sont pas ordonnées à longue distance. Les atomes d'aluminium occupent trois sites

cristallographiques différents, en totalité le site (2a) octaédrique, et partiellement les sites tétraédriques T et T^{*}. Les atomes de silicium occupent partiellement et uniquement le site T.

Des clichés de diffraction électronique [CAM77] prouvent l'existence de surstructures de plus en plus complexes à mesure que les mullites sont de plus en plus riches en Al₂O₃. Il s'agirait en fait de modulations de composition dépendantes de l'histoire thermique des échantillons. D'après les auteurs, elles résulteraient de l'existence de domaines d'antiphases et d'une mise en ordre des lacunes quand celles-ci deviennent quantitativement importantes. Des travaux ultérieurs ont été réalisés pour tenter d'élucider ces surstructures [TOK80, MOR90, ANG91, PAD92]. Celles-ci ne s'obtiennent pas de façon simple en multipliant les paramètres de maille par des nombres entiers, mais elles sont généralement incommensurables avec des vecteurs de modulation dirigés suivant a* dans le réseau réciproque. La longueur de ces vecteurs de modulation augmente avec le taux de lacunes.

L'existence d'une mullite très riche en Al₂O₃ (89 % en mole) de composition Al_{5,65}Si_{0,35}O_{9,175} correspondant donc à une valeur très élevée en lacune (x = 0,825) a été prouvée [FISX94]. La structure a été affinée par la méthode Rietveld, méthode classique pour le traitement de données de diffraction sur échantillons polycristallins, et elle diffère notablement des mullites classiques où x est compris entre 0,3 et 0,4, par la présence de tétra clusters T₄O.

III - 2.1.4. Composition et paramètres de maille

Comme dans toutes solutions solides, les paramètres de maille sont fortement corrélés à la composition, comme l'ont étudié Cameron et al. [CAM77] dans la mullite. Les auteurs de cet article montrent que c'est essentiellement le paramètre **a** qui varie avec le taux de lacune **x**. Les courbes montrant l'évolution des paramètres de maille **a**, **b**, **c** de la mullite en fonction de **x** sont reproduites sur la Figure III-4, ce qui incite d'ailleurs Klug et al. à préconiser la mesure du paramètre **a** pour déterminer la composition d'une mullite quelconque [KLU90]. D'après cette figure, il existerait une forme tétragonale de la mullite correspondant à **x** = 0,62 soit à la composition Al_{5,24}Si_{0,76}O_{9,38}. Les valeurs des paramètres extrapolés à **x** proche de 1, c'est à dire pour l'alumine, ne sont pas en accord avec les paramètres de la mullite riche en Al₂O₃ (**x** = 0,825) qui reste orthorhombique avec **a** = 7,7391 Å, **b** = 7,6108 Å, **c** = 2,9180 Å [FISH94]. Mais comme cette mullite se trouve au delà du point d'intersection (**x** = 0,62), il est normal de trouver une inversion dans les valeurs des paramètres **a** et **b**: pour **x** < 0,62 **a** est inférieur à **b**, pour **x** > 0,62 **a** est supérieur à **b**.

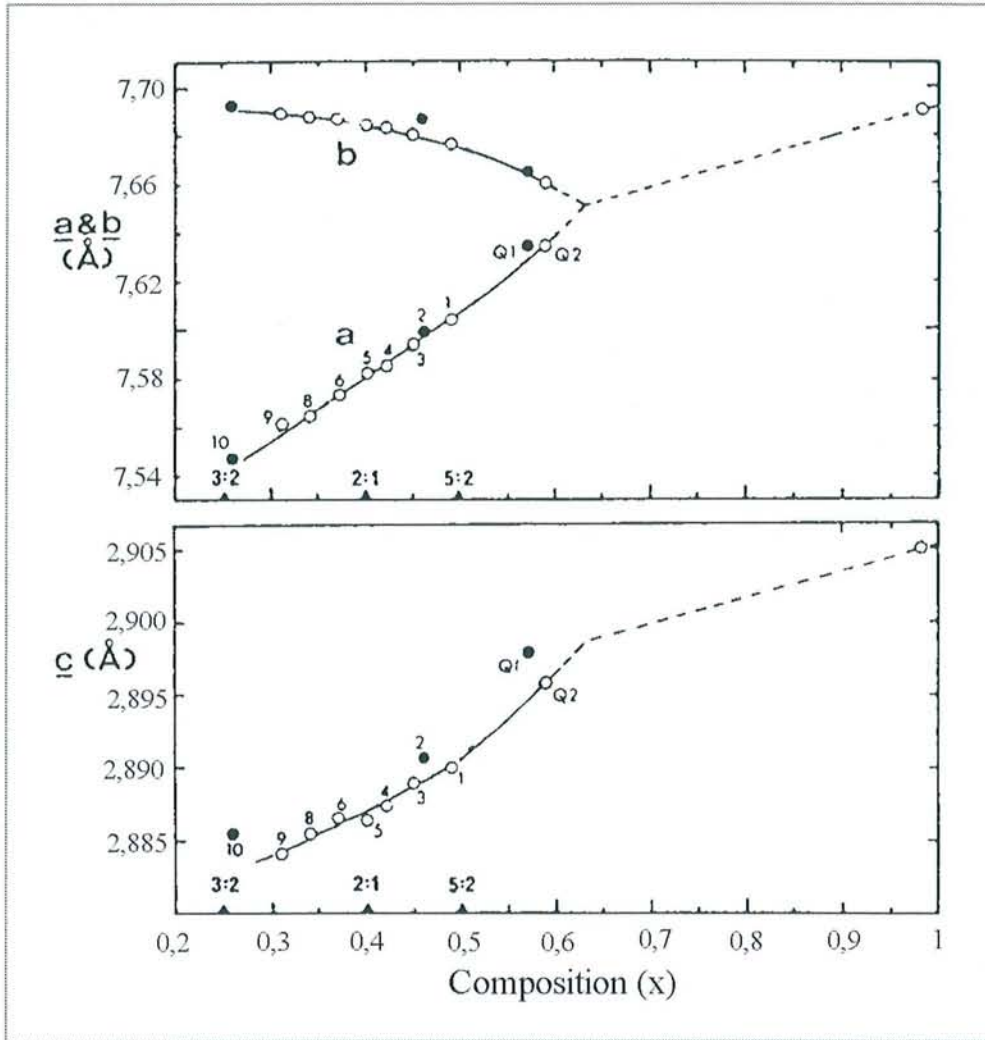


FIGURE III-4

Variation des paramètres de maille de la mullite en fonction de sa composition, d'après [CAM77].

III - 2.1.5. Etude RMN MAS du ^{29}Si

Compte tenu de la complexité de la structure réelle de la mullite et des multiples variations structurales associées à celles du taux de lacunes, l'étude par résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si à l'angle magique, nouvelle technique d'investigation des composés minéraux, s'est avérée nécessaire pour analyser l'environnement local des atomes de silicium.

Diverses études ont déjà été réalisées par cette technique sur des mullites synthétiques. La plus récente est celle de Jaymes et al., parue dans deux articles [JAY95, JAY96], deux autres plus anciennes sont celles de Ban et al. [BAN93] et de Guo et al. [GUO91]. Dans cette dernière la RMN de ^{27}Al est également utilisée.

Guo et al. font part du changement des spectres RMN lors de la formation de la mullite à partir des oxydes élémentaires durant la synthèse. Les articles de Jaymes et al. d'une

part, et ceux de Ban et al. d'autre part montrent des spectres de RMN de mullites bien cristallisées qui peuvent être utilisées comme référence pour l'étude de ce composé. Les spectres subissent des variations sensibles à la composition mais présentent toujours quatre pics dont les déplacements chimiques valent environ -81 ppm (pic n°1), -86 ppm (pic n°2), -90 ppm (pic n°3) et -94 ppm (pic n°4). L'interprétation du pic à -81 ppm varie suivant les auteurs, alors que celle des trois autres est identique.

Le pic n° 2 à -86 ppm est interprété comme étant celui de la sillimanite où jamais deux polyèdres centrés par du silicium ne peuvent être adjacents. Il est donc attribué aux atomes de silicium dans des tétraèdres SiO_4 , voisins de deux octaèdres ' AlO_6 ' et de trois tétraèdres ' AlO_4 '.

Le pic n° 3 à -90 ppm, c'est-à-dire déplacé de -4 ppm par rapport à celui du site sillimanite provient du remplacement d'un atome Al par un atome Si dans la seconde sphère de coordination. Chaque tétraèdre ' SiO_4 ' est donc entouré de deux octaèdres ' AlO_6 ', de deux tétraèdres ' AlO_4 ' et d'un unique tétraèdre ' SiO_4 ' (d'après un modèle de [SHER88]).

le pic n° 4 à -94 ppm, c'est-à-dire déplacé encore une fois de la même valeur de -4 ppm par rapport au troisième et de -8 ppm par rapport au second (site sillimanite), est dû au remplacement d'un atome d'aluminium par un atome de silicium supplémentaire dans la seconde sphère de coordination, si bien que chaque tétraèdre ' SiO_4 ' est entouré ici de deux octaèdres ' AlO_6 ', d'un unique tétraèdre ' AlO_4 ' et donc de deux tétraèdres ' SiO_4 '.

Le désaccord repose sur l'interprétation du pic situé à -81 ppm environ. Ce pic avait tout d'abord été attribué à une hypothétique phase spinelle contenant du silicium et coexistant avec la mullite [SCHN92]. Les travaux plus récents cités plus haut abandonnent cette interprétation dans la mesure où les échantillons analysés sont purs et présentent toujours ce même signal sur les spectres RMN.

Ban et al., en particulier, considèrent de nouveau les modèles de [SHE88] et concluent que le silicium concerné se trouve dans un tricluster (Si, Al, Al*), mais ce résultat est en désaccord avec des résultats de diffraction neutronique localisant Si et Al [ANG91].

Jaymes et al. considèrent que le pic à -81 ppm est seulement un épaulement et que la principale contribution lui correspondant est un pic très large, centré sur -88 ppm, car les atomes de silicium impliqués sont proches des lacunes désordonnées. Cette interprétation nouvelle a été obtenue en modélisant les spectres par des raies gaussiennes et en suivant l'évolution de leur intensité, directement liée à l'occupation des différents sites, en fonction de la composition. L'évolution des taux de population des quatre sites en fonction du nombre de lacunes x par unité formulaire a pu être ainsi tracée. Les courbes correspondantes et tirées de [JAY96] sont reportées sur la Figure III-5. Le taux d'occupation du site1 (placé cette fois-ci à -88 ppm) décroît linéairement avec $2x$ puisque la formation d'une lacune s'accompagne de la disparition de deux atomes de silicium sur ce site. L'extrapolation à $x = 0$, donne le taux d'occupation de ce site dans la sillimanite exempte de lacunes.

Le taux d'occupation des sites 2 et 3 décroît avec $1x$ et celui du site 4, le plus faiblement peuplé, reste à peu près constant.

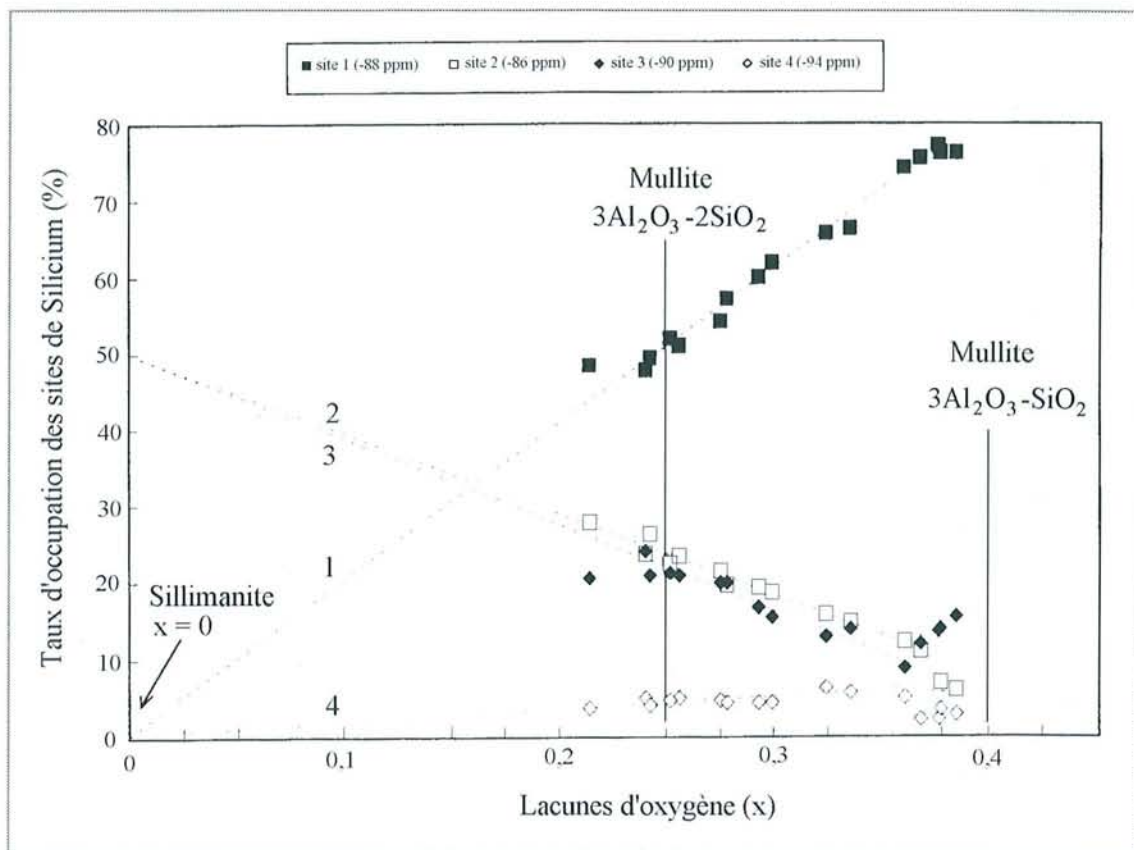


FIGURE III-5

Variation du taux d'occupation des sites du silicium (sites 1 à 4) dans $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ en fonction de x par mesure RMN MAS du ^{29}Si , d'après [JAY96].

III - 2.2. SEPARATION DE LA MULLITE CONTENUE DANS LA CENDRE

III - 2.2.1. Méthode

La mullite emprisonnée dans la phase vitreuse contenant principalement SiO_2 et Al_2O_3 (voir Tableau III-5 pour la composition) a été isolée à l'aide d'une méthode inspirée par un travail de Hulett [HUL80] dans lequel il préconise la dissolution de la phase vitreuse dans une solution d'acide fluorhydrique. Le processus expérimental se déroule en trois étapes décrites un peu plus loin.

Des cénosphères LM (provenant de la centrale thermique de La Maxe) sont utilisées plutôt que la partie fine de la cendre silico-alumineuse LM qui contient une plus grande proportion d'oxydes de fer (magnétite et hématite). En effet, la magnétite s'est avérée gênante lors d'essais préliminaires pour l'étude de la mullite par RMN.

1^{ère} étape (séparation de la magnétite)

Les cénosphères LM sont broyées dans un mortier à boulets. Les particules obtenues sont versées dans un bécher rempli d'eau et agitées magnétiquement. Les oxydes de fer sont attirés par l'aimant permettant ainsi leur élimination quasi totale après 4 manipulations successives alternées par une dispersion dans une cuve à ultrasons (voir vérification par susceptibilité magnétique). La poudre est récupérée par filtration puis séchée.

2^{ème} étape (attaque par HF)

100 mg de la poudre ainsi obtenue sont mélangés à 2,5 ml d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 1, 2 ou 3% selon les essais, dans un récipient en plastique, en maintenant une agitation constante à l'aide d'un barreau magnétique. Au bout de 15 heures, la solution est décantée.

3^{ème} étape (extraction)

La partie solide est récupérée par filtration après plusieurs lavages successifs dans l'eau, HCl (4N), HNO₃ (4N) puis dans des solutions d'acide tétra acétique d'éthylène diamine (EDTA) à pH 7 puis à pH 9. Les lavages par les acides forts HCl et HNO₃ ont pour effet de stopper la réaction d'attaque du verre en éliminant toutes traces de fluorure. L'effet complexant de l'EDTA sur les ions Ca²⁺, mais aussi sur les cations Ti⁴⁺, Mg²⁺, K⁺ et Na⁺ permet de maintenir les cations en solution et donc de les séparer de la partie solide contenant la mullite. La troisième étape doit être répétée plusieurs fois.

La perte de masse à la fin du procédé est indicative de la quantité de phase vitreuse éliminée. Compte tenu du fait que la cendre en contient environ 60% en masse, la perte de masse devrait être de cet ordre. Sur tous les essais effectués avec HF 3%, les pertes ont même été légèrement supérieures (70% environ), indiquant que la méthode est concluante. L'excédent est probablement dû à la dissolution d'une partie du quartz α et également aux pertes de matière lors des filtrations successives.

Les essais avec HF 1% et 2% ont conduit à des pertes de masse largement inférieures à 60%, montrant que la phase vitreuse est faiblement ou trop lentement attaquée à ces concentrations.

III - 2.2.2. Vérification par DRX

Les diffractogrammes de rayons X (obtenus à l'aide d'un diffractomètre à poudre muni d'une anticathode au molybdène, voir chapitre I-6.3.1.) de la partie 'cénosphère' de la cendre avant et après traitement sont montrés sur la Figure III-6. On voit notamment que le halo caractéristique de la phase vitreuse a disparu après traitement. Le quartz α est toujours présent mais en moins grande quantité. Les diffractogrammes présentent aussi les pics du silicium ajouté comme référence interne pour une mesure précise des paramètres de maille de

la mullite (voir plus loin). Le spectre du haut (b) est donc celui de la mullite quasiment pure, confirmant que la méthode de séparation utilisée est concluante.

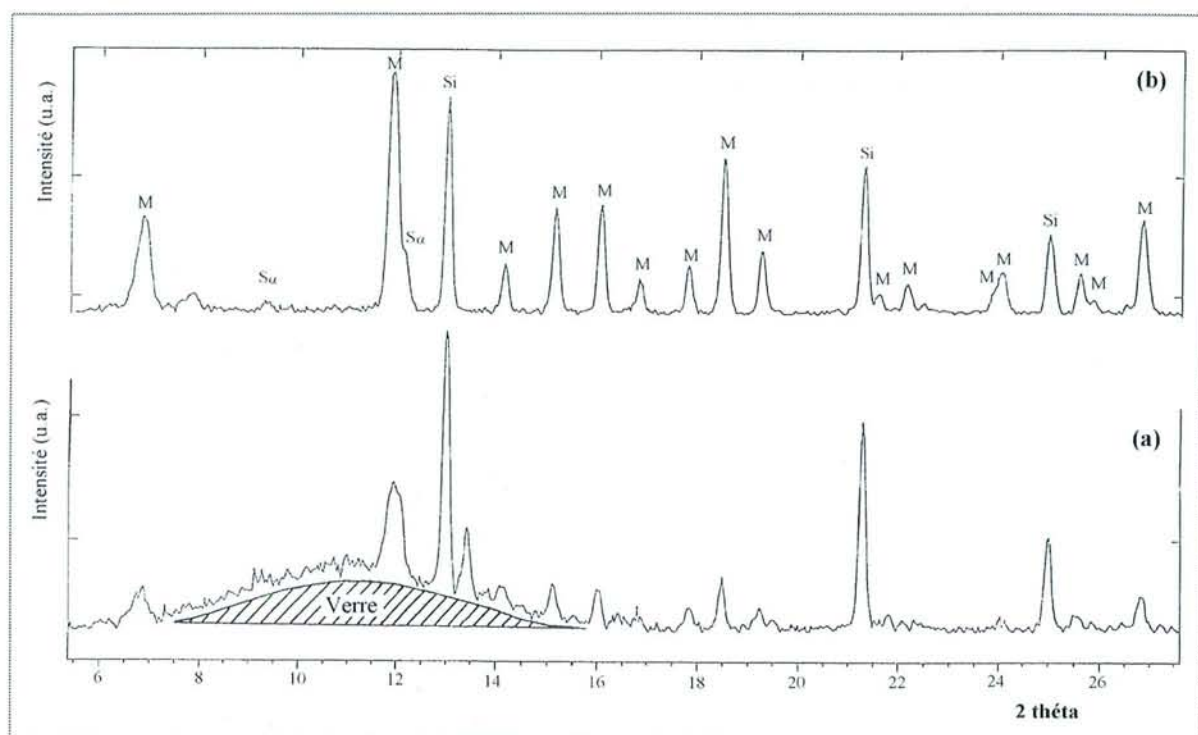


FIGURE III-6

Diffractogrammes des cénoosphères (a) avant traitement HF 3%, (b) après traitement HF 3% ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ - M = mullite, Si = silicium (étalon interne), S α : notation cimentière).

Remarque : La quantité de quartz α dans la totalité de la cendre silico-alumineuse LM représente environ le tiers de la quantité de mullite d'après les résultats précédents (25 % A_3S_2 et 9 % S_α). Or ici, il paraît évident d'après le diffractogramme de rayons X qu'il y en a beaucoup moins. Cela signifie qu'effectivement (perte de masse excédentaire, voir III-2.2.1.) une bonne partie du quartz α a été dissoute lors de l'attaque par l'acide HF et a donc été éliminée. De plus, on a pu constater que les cénoosphères sont moins riches en quartz α que l'ensemble de la cendre silico-alumineuse (comparaison du diffractogramme de la cendre silico-alumineuse LM, Figure II-3, et de celui des cénoosphères LM, Figure III-6).

III - 2.2.3. Vérification par MEB

Les photos MEB (a, b, c et d) de la Figure III-7 montrent clairement que la mullite a été dégagée de la phase vitreuse dans laquelle elle était emprisonnée. Avec HF 1% (photo b et c) les cénoosphères sont encore visibles, la phase vitreuse (1b) sous-jacente maintient le réseau de mullite aciculaire (2b). Après un traitement un peu plus corrosif (photo d, HF 2 %) la mullite apparaît déjà plus dispersée, car séparée de la phase vitreuse.

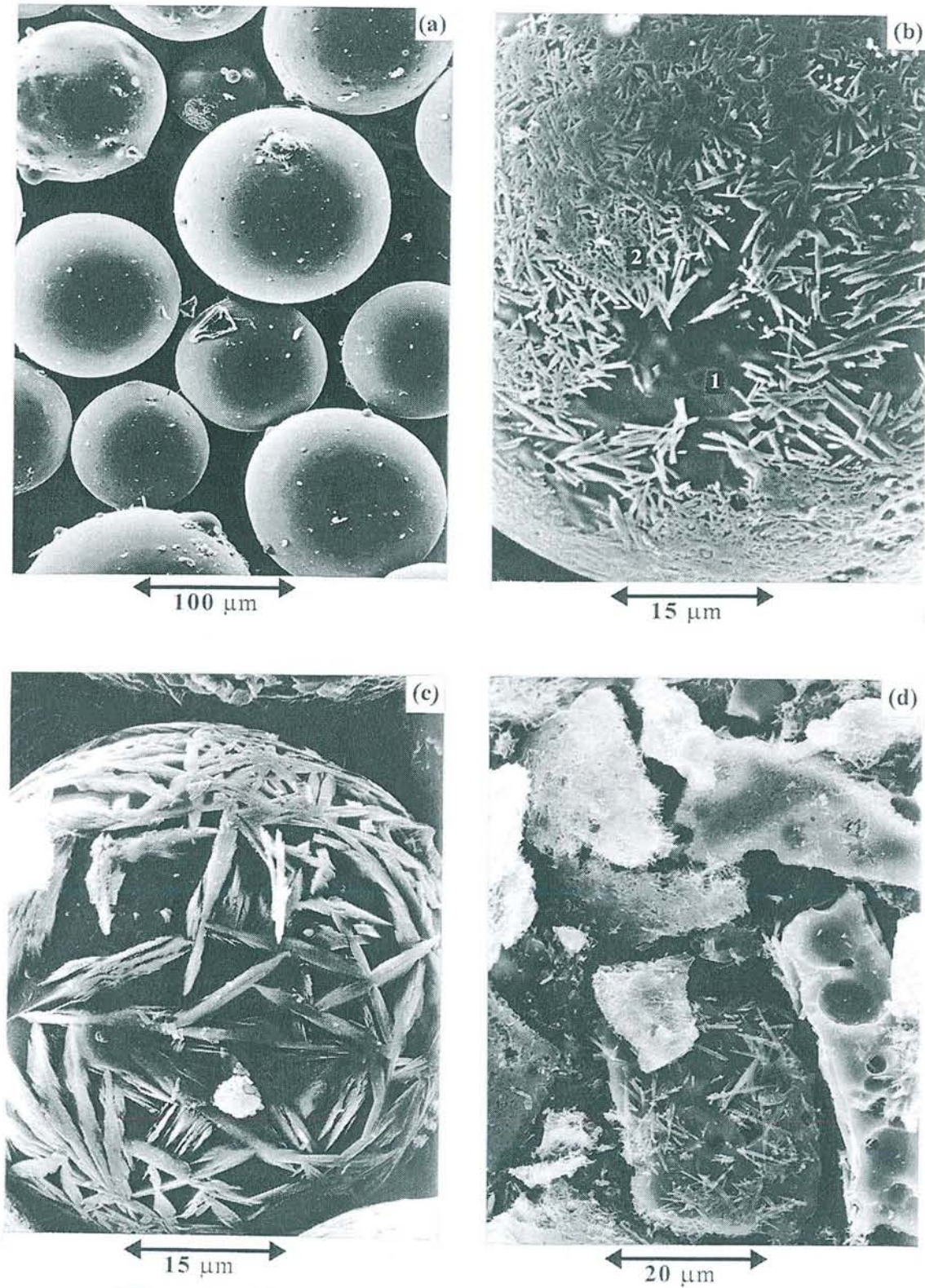


FIGURE III-7

*Photos MEB des cénoosphères avant et après traitement avec HF dilué
(a) Cénoosphères avant attaque HF, (b) et (c) Cénoosphère après attaque HF 1 %, (d) Reste de cénoosphères et tapis de mullite après attaque HF 2 %.*

III - 2.2.4. Vérification par susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité en fonction du champ magnétique ont été utilisées afin de vérifier si tout ou une partie de la magnétite a été éliminée. Ces mesures sont donc purement indicatives, notre but n'étant pas dans cette partie du travail d'analyser en profondeur des données magnétiques provenant d'un système aussi complexe que celui formé par la cendre. Il nous suffit de vérifier que le ferrimagnétisme de Fe_3O_4 a disparu de façon significative pour aller plus loin dans notre étude sur la mullite. Par contre, l'étude du comportement magnétique de Fe_3O_4 de la cendre sera détaillée plus loin.

Les courbes de susceptibilité des cénoosphères avant et après séparation de la magnétite sont reportées sur la Figure III-8. Elles montrent que les cénoosphères contiennent encore beaucoup de particules ferrimagnétiques, mais qu'après extraction, le composé restant, constitué donc de la phase vitreuse, de mullite et de quartz α , est diamagnétique ($\chi < 0$). La méthode de séparation de la magnétite (étape 1) a donc été efficace et confirme les résultats DRX qui n'ont montré aucune trace de ce composé.

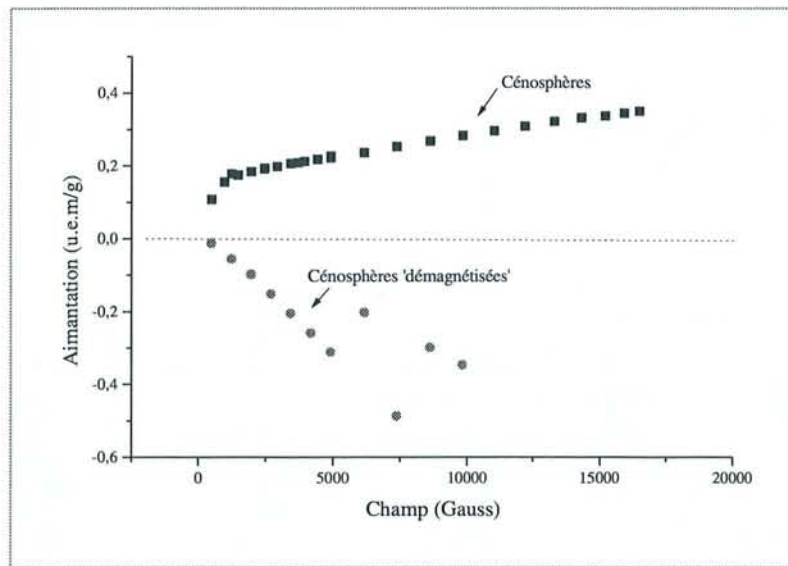


FIGURE III-8

Variation de l'aimantation (uem/g) en fonction du champ magnétique (Gauss) des cénoosphères avant et après séparation de la magnétite.

La Figure III-9 montre la courbe de susceptibilité de la mullite obtenue après l'étape 3, c'est-à-dire débarrassée de la phase vitreuse et celle d'une mullite synthétique notée MS. Il est intéressant de noter que la mullite de la cendre est faiblement paramagnétique ($\chi > 0$) contrairement à la mullite MS. La mullite issue de la cendre contient donc des éléments paramagnétiques qu'une analyse chimique lors de l'étude par MET permettra d'identifier.

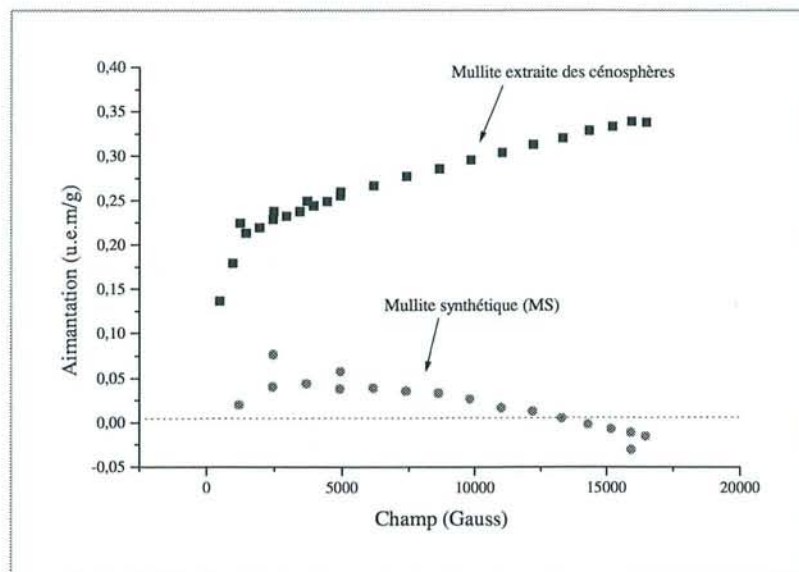


FIGURE III-9

Variation de l'aimantation (uem/g) en fonction du champ magnétique (Gauss) de la mullite extraite des cénosphères et comparaison avec une mullite synthétique (MS).

III - 2.3. ANALYSE PAR DRX SUR ECHANTILLON POLYCRISTALLIN

III - 2.3.1. Paramètre de maille

Les paramètres de maille de la mullite de la cendre ont été affinés par moindres carrés à l'aide du programme Ufit [EVA92] à partir de 40 réflexions dont les positions sont corrigées en utilisant le silicium comme étalon interne. Le Tableau III-3 donne les positions observées et calculées ainsi que les indices de Miller hkl correspondants. Le facteur de convergence R est satisfaisant et vaut 0,037. Les paramètres de la maille orthorhombique sont : $\mathbf{a} = 7,557(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7,675(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 2,882(1) \text{ \AA}$.

Les seules raies d'impureté détectées, et donc non indexées dans cette maille sont celles du quartz α résiduel, également indiquées dans la Figure III-6.

Comparaison avec une mullite synthétique: la mullite synthétique MS (voir chap. III-2.2.4.) a été obtenue à 1500°C à partir des oxydes élémentaires Al_2O_3 et SiO_2 en proportion 3/2. Le diffractogramme de rayons X obtenu est celui d'une mullite pure dont les paramètres de maille sont : $\mathbf{a} = 7,590(5) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7,701(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 2,891(2) \text{ \AA}$. Les paramètres de la mullite des cendres sont donc assez peu différents de cette mullite synthétique MS, indiquant donc que leurs compositions sont assez proches. Par contre, le paramètre \mathbf{a} donné dans la fiche ASTM n° 15-0776 de la mullite de composition $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_2$ est sensiblement différent ($\mathbf{a} = 7,5456 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7,6898 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 2,8842 \text{ \AA}$).

TABLEAU III-3

Positions des pics de Bragg ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) observées et calculées dans la mullite extraite des céosphères

h	k	l	2 θ obs (°)	dcalc (Å)	dobs (Å)
1	2	0	11,875	3,4216	3,4283
2	1	0	11,930	3,3901	3,4124
0	0	1	14,160	2,8813	2,8771
1	0	1	15,153	2,6923	2,6896
1	1	1	16,079	2,5405	2,5357
1	3	0	16,836	2,4232	2,4224
2	0	1	17,827	2,2912	2,2888
1	2	1	18,535	2,2040	2,2020
2	3	0	19,278	2,1185	2,1179
3	2	0	19,412	2,1059	2,1034
2	2	1	20,804	1,9672	1,9641
4	0	0	21,645	1,8894	1,8887
1	4	0	21,958	1,8597	1,8620
3	1	1	22,209	1,8411	1,8413
2	3	1	23,957	1,7068	1,7087
3	2	1	24,105	1,7002	1,6984
4	2	0	24,219	1,6951	1,6905
0	4	1	25,639	1,5970	1,5983
4	0	1	25,897	1,5800	1,5826
4	1	1	26,552	1,5475	1,5443
3	4	0	26,875	1,5264	1,5260
4	2	1	28,022	1,4610	1,4648
0	0	2	28,471	1,4406	1,4421
2	5	0	28,861	1,4221	1,4230
5	2	0	29,166	1,4063	1,4085
1	1	2	29,467	1,3917	1,3944
3	4	1	30,496	1,3488	1,3484
1	5	1	30,847	1,3335	1,3334
1	2	2	30,935	1,3278	1,3297
2	1	2	31,114	1,3259	1,3223
2	5	1	32,305	1,2753	1,2748
5	2	1	32,559	1,2638	1,2651
1	3	2	33,260	1,2383	1,2391
4	5	0	34,627	1,1914	1,1916
5	3	1	34,841	1,1860	1,1845
2	6	1	37,026	1,1169	1,1169
2	4	2	37,558	1,1020	1,1016
4	2	2	37,714	1,0977	1,0972
1	7	1	40,908	1,0154	1,0148
5	2	2	41,265	1,0063	1,0064

III - 2.3.2. Orthorhombicité en fonction de la composition

Afin d'utiliser la variation des paramètres de maille en fonction de la composition (ou du taux de lacunes) donnée en Figure III-4 comme courbe d'étalonnage, en se libérant d'éventuels écarts entre les mesures faites dans ce travail et celles provenant de [CAM77], écarts qui pourraient être dus à un décalage du zéro dans les diffractogrammes de rayons X, il a paru judicieux, compte tenu du fait que les paramètres **a** et **b** se rapprochent à mesure que le taux de lacunes ou la concentration en Al_2O_3 augmente, de corrélérer non pas le paramètre absolu **a** avec **x** comme il est préconisé par [KLU90], mais la mesure relative $\mathbf{b-a/b+a}$, c'est-à-dire l'orthorhombicité en fonction de **x**. La variation de l'orthorhombicité en fonction de **x** est donc calculée à partir des courbes précédentes et montrée sur la Figure III-10. Celle ci diminue linéairement de 1,2 % à 0,2 % quand **x** passe de 0,2 à 0,6.

L'orthorhombicité de la structure de la mullite de la cendre vaut 0,77(5) %, ce qui correspond à un taux **x** de 0,35(2) et à la composition $\text{Al}_{4,70}\text{Si}_{1,30}\text{O}_{9,65}$, soit à 75,5(5) % en masse ou 65,0(1) % en mole de Al_2O_3 .

Pour comparaison, l'orthorhombicité de la mullite synthétique est de 0,73(5) % ce qui correspond à un taux de lacune **x** de 0,37(2) soit à la composition $\text{Al}_{4,74}\text{Si}_{1,26}\text{O}_{9,63}$ très proche de la mullite de la cendre.

La mullite de la cendre a donc une composition tout à fait classique. Sa composition est simplement légèrement plus riche en Al_2O_3 que celle correspondant à la formule classique $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_2$ ou $\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_{9,75}$.

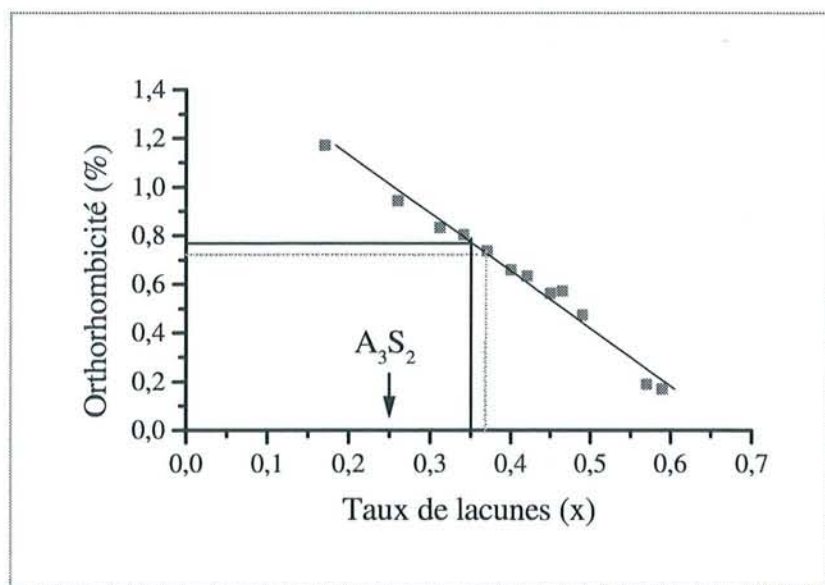


FIGURE III-10

*Variation de l'orthorhombicité $100x(\mathbf{b-a/b+a})$ de la mullite $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ en fonction du taux de lacunes **x**, calculée d'après [CAM77] (Mullite de la cendre : trait plein, et mullite synthétique : trait pointillé).*

III - 2.4. ANALYSE PAR RMN DU ^{29}Si A L'ANGLE MAGIQUE

III - 2.4.1. Conditions expérimentales

Précisons ici uniquement les conditions spécifiques à l'enregistrement du spectre RMN de la mullite, les conditions expérimentales générales concernant l'analyse RMN se trouvent dans le chapitre I-6.9.

Le temps de recyclage d_0 est de 15 secondes, le nombre d'acquisitions n_s est de 10 000 et la vitesse de rotation de l'échantillon est de 4 kHz. La durée totale de l'expérience est d'environ 42 heures.

III - 2.4.2. Résultats et interprétation

Le spectre expérimental obtenu est reporté sur la Figure III-11. Les quatre pics caractéristiques de la mullite sont visibles (notés de 1 à 4 sur la figure) et leurs positions correspondent assez bien à celles déjà reportées (voir III-2.1.5.).

Prenant exemple sur les travaux de Jaymes et al. [JAY96], le spectre expérimental a été décomposé en quatre pics de forme gaussienne notés de 1 à 4.

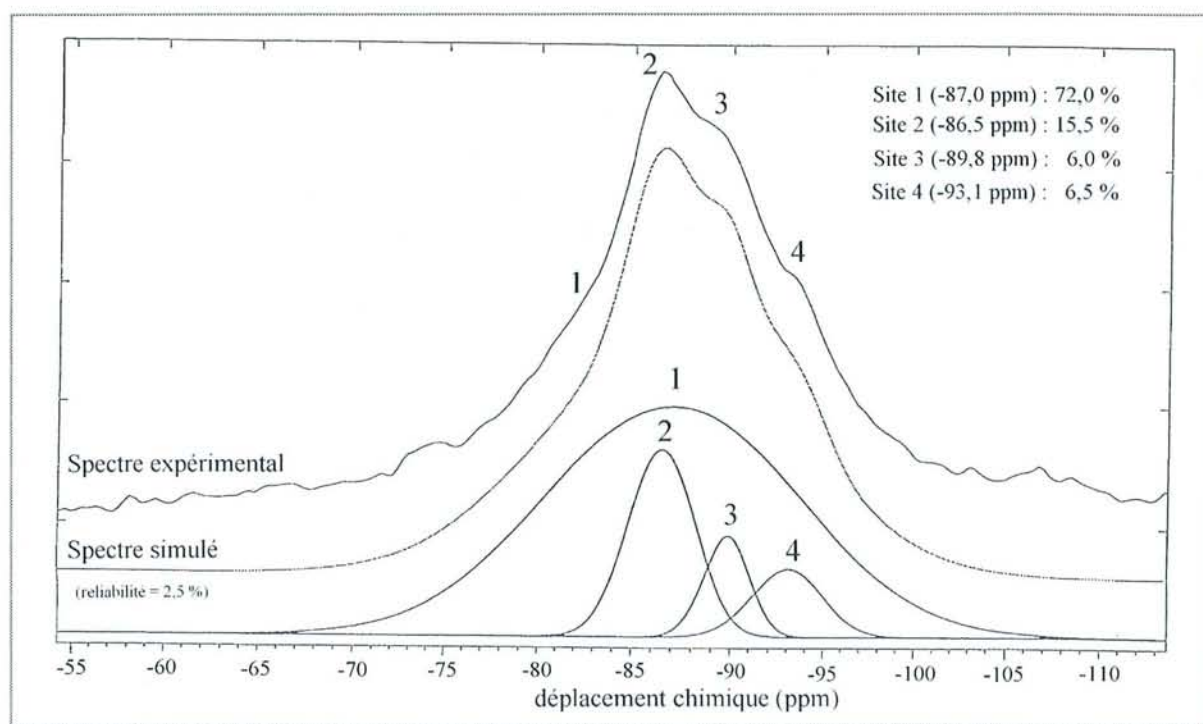


FIGURE III-11

Spectre RMN MAS ^{29}Si observé et simulé de la mullite de la cendre volante silico-alumineuse.

Les quatre raies gaussiennes et le spectre simulé qui en représente la somme sont également reportés sur la Figure III-11. Le facteur de reliabilité, R, a une valeur satisfaisante de 2,5%. L'intensité ou la surface relative de chaque pic, est également indiquée. Elle correspond à la contribution de chaque site de silicium dans la mullite au spectre global : 72 % pour le site 1 à -87 ppm (site proche des lacunes), 15,5 % pour le site 2 (le site sillimanite) et les deux autres sites moins peuplés, les sites 3 et 4 qui correspondent respectivement à un site sillimanite avec substitution de 1 et 2 Al par Si dans la seconde sphère de coordination.

Les courbes sur la Figure III-5 montrant la variation des taux de population de chaque site en fonction de x permettent d'obtenir une estimation du taux de lacunes dans la mullite. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau III-4.

TABLEAU III-4
Taux d'occupation des sites du silicium et nombre de lacunes x dans $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ de la cendre mesurés par RMN MAS ^{29}Si

	Taux de Al_2O_3 estimé	Nombre de lacunes par formule
Site 1	72 %	0,36(2)
Site 2	15,5 %	0,33(2)
Site 3	6 %	0,39(2)
Site 4	6,5 %	-
Moyenne		0,36(1)

Remarques : - Le taux d'occupation du site 4 est, d'après la Figure III-5, quasiment constant en fonction de x . De plus, la précision sur sa valeur n'est pas bonne (site faiblement peuplé). Il n'est donc pas utilisé pour l'estimation du taux de lacunes.

- L'erreur relative estimée sur la valeur de x est d'environ 5%.

Ces mesures ont donc permis d'estimer un nombre 'RMN' de lacunes par unité formulaire dans la mullite de la cendre silico-alumineuse de 0,36(1) compatible avec celui mesuré par DRX ($x = 0,35(2)$).

III - 2.5. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

L'analyse chimique des échantillons préparés sous forme de coupes métallographiques pour une analyse à la microsonde électronique n'a pas été concluante. En effet, la taille du faisceau d'électrons utilisé par cette technique n'est pas adaptée. Elle est du même ordre de grandeur que la largeur des cristaux de mullite. Chaque point de mesure analyse une surface de $1 \mu m^2$ environ, alors que la mullite se présente sous forme de baguette de largeur d'environ $1 \mu m$. L'analyse ponctuelle est donc impossible. Compte tenu de la précision recherchée, et

déjà trouvée par RMN et DRX, des analyses par MET où la taille du faisceau électronique est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle fournie par la microsonde ont été réalisées.

III - 2.5.1. Préparation de l'échantillon

Un échantillon de mullite est préparé de façon très simple par broyage et mise en suspension dans l'alcool absolu. Une goutte de la solution est ensuite déposée sur une grille d'observation en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe (voir chapitre I-6.8.1.).

III - 2.5.2. Résultats et interprétation

III - 2.5.2.1. Diffraction des électrons sur un monocristal de mullite

Des photos (a et b) de la mullite aciculaire ainsi qu'un cliché de diffraction sont présentés sur la Figure III-12. La longueur des baguettes de mullite atteint parfois 10 μm pour une largeur de 0,2 à 0,3 μm .

Tous les clichés de diffraction obtenus avec le faisceau d'électrons dirigé perpendiculairement aux baguettes sont identiques. Un seul est montré ici. La mesure des distances interréticulaires et la valeur des paramètres de maille de la mullite ont permis d'indexer toutes les taches du réseau réciproque et de conclure que l'axe de zone est la direction [1-1 0]. Le cliché théorique est semblable au cliché observé. Aucune réflexion satellite n'apparaît, confirmant donc, d'après [CAM77], que cette mullite n'est pas spécialement riche en Al_2O_3 .

III - 2.5.2.2. Analyse de la composition

Une fois vérifiée la présence de la mullite par les clichés de diffraction, l'analyse EDS est réalisée sur plusieurs baguettes et parfois en effectuant plusieurs points de mesure sur un même monocristal. Le composé $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albite) a été utilisé comme référence pour doser les éléments Al et Si.

Les oxydes TiO_2 et Fe_2O_3 sont des impuretés généralement incluses dans la mullite des cendres [HUL80]. Ils avaient d'ailleurs été détectés lors des essais préliminaires à la microsonde électronique. L'analyse chimique sur des baguettes de mullite bien isolées de toutes autres phases va permettre de doser ces impuretés avec précision.

Les compositions élémentaires ont été déterminées à partir de 59 points de mesure. Elles sont rapportées à l'unité formulaire $(\text{Al,Fe,Ti})_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, comme il est indiqué dans le Tableau III-5.

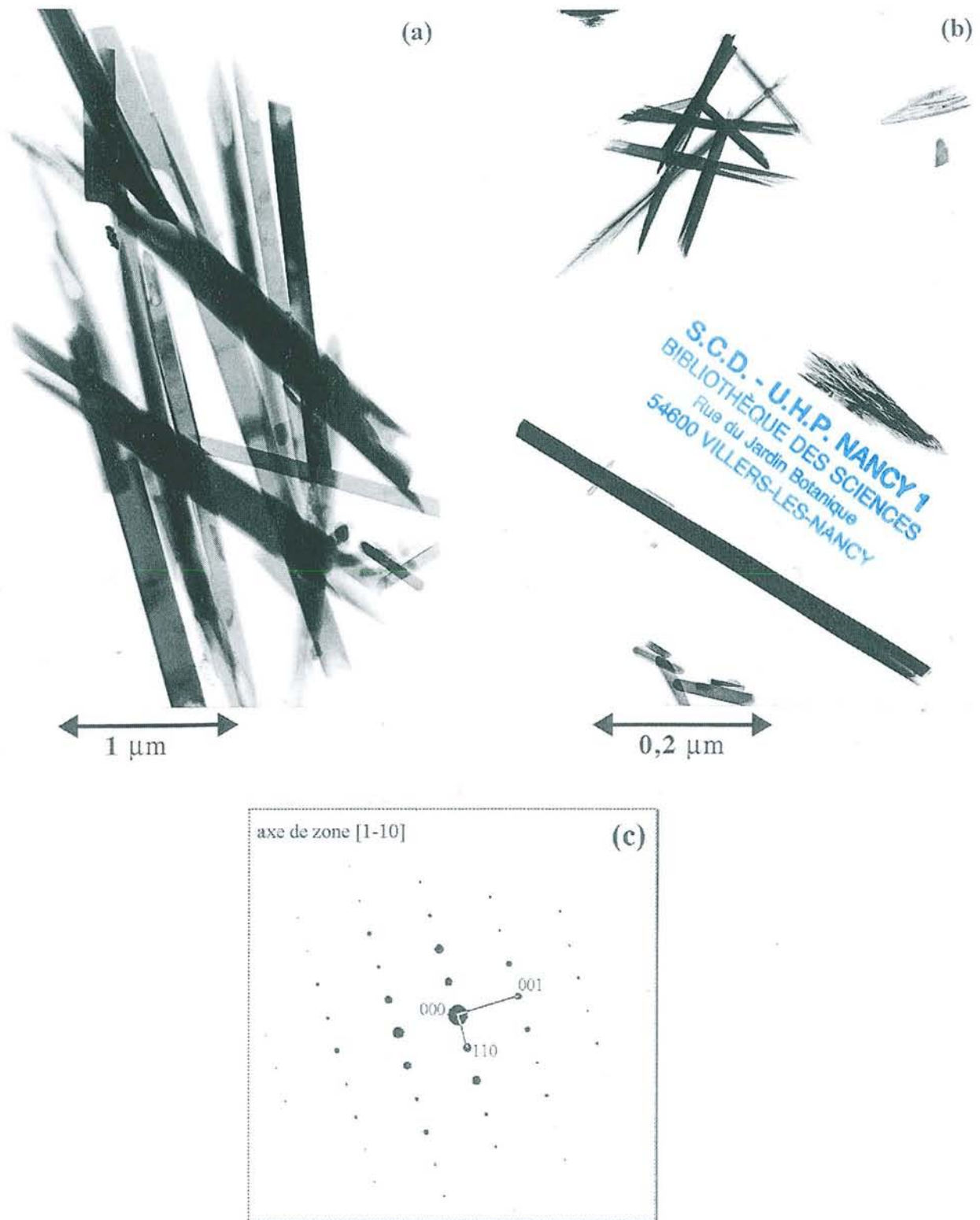


FIGURE III-12

(a) et (b) Photos MET des baguettes de mullite assemblées et isolées,
(c) Cliché de diffraction électronique selon l'axe de zone [1-10],
($2L\lambda = 49,67 \text{ mm}\text{\AA}$ - système orthorhombique $Pbam$,
paramètre de maille mesuré : $c = 2,84 \text{ \AA}$).

TABLEAU III-5

Composition MET de la mullite de la cendre et d'une mullite synthétique, rapportée à l'unité formulaire $(Al,Fe,Ti)_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$

Points de mesure		Al	Si	Fe	Ti	Taux de lacunes x
1		4,300	1,336	0,350	0,015	0,332
2		4,780	1,189	0,023	0,009	0,406
3		4,304	1,330	0,348	0,018	0,335
4		4,805	1,180	0,003	0,012	0,410
5		4,810	1,176	0,004	0,010	0,412
6		4,715	1,260	0,007	0,017	0,370
7		4,753	1,219	0,008	0,020	0,390
8		4,796	1,175	0,007	0,022	0,413
9		4,764	1,214	0,000	0,022	0,393
10		4,813	1,143	0,013	0,030	0,428
11		4,735	1,212	0,025	0,027	0,394
12		4,683	1,294	0,014	0,009	0,353
13		4,658	1,2808	0,032	0,031	0,360
14		4,667	1,332	0,001	0,000	0,334
15		4,467	1,345	0,175	0,013	0,327
16		4,539	1,413	0,032	0,015	0,293
17		4,450	1,406	0,108	0,035	0,297
18		4,627	1,310	0,017	0,045	0,345
19		4,479	1,441	0,045	0,034	0,279
20		4,576	1,369	0,020	0,034	0,316
21		4,562	1,404	0,013	0,021	0,298
22		4,538	1,393	0,054	0,015	0,303
23		4,603	1,365	0,007	0,024	0,317
24		4,481	1,499	0,016	0,005	0,250
25		4,720	1,244	0,031	0,004	0,378
26		4,764	1,208	0,015	0,013	0,396
27		4,600	1,262	0,129	0,009	0,369
28	a	4,547	1,429	0,002	0,022	0,285
	b	4,560	1,413	0,004	0,023	0,293
	c	4,587	1,385	0,004	0,023	0,307
	d	4,683	1,294	0,004	0,019	0,353
29	a	4,563	1,367	0,052	0,018	0,316
	b	4,658	1,285	0,041	0,015	0,358
	c	4,683	1,247	0,050	0,019	0,377
	d	4,554	1,358	0,064	0,024	0,321
30	a	4,582	1,334	0,068	0,016	0,333
	b	4,582	1,336	0,068	0,013	0,332
	c	4,606	1,312	0,066	0,016	0,344
	d	4,568	1,347	0,070	0,015	0,326
31	a	4,423	1,409	0,154	0,013	0,295
	b	4,529	1,320	0,143	0,008	0,340
	c	4,552	1,345	0,097	0,006	0,328
	d	4,293	1,499	0,195	0,0122	0,250
32	a	4,729	1,237	0,022	0,012	0,381
	b	4,782	1,189	0,019	0,009	0,406
	c	4,777	1,196	0,014	0,012	0,402
	d	4,658	1,320	0,012	0,010	0,340
33	a	4,668	1,297	0,018	0,017	0,352
	b	4,688	1,278	0,019	0,014	0,361
	c	4,700	1,266	0,022	0,015	0,367
	d	4,711	1,244	0,030	0,015	0,378
34	a	4,492	1,450	0,045	0,012	0,275
	b	4,552	1,411	0,027	0,009	0,294
	c	4,576	1,383	0,029	0,011	0,308
	d	4,539	1,428	0,020	0,012	0,286
35	a	4,601	1,358	0,018	0,023	0,321
	b	4,600	1,363	0,019	0,017	0,318
	c	4,568	1,399	0,015	0,0177	0,301
	d	4,555	1,402	0,016	0,027	0,299
MS	1	4,827	1,190	-	-	0,405
	2	4,893	1,125	-	-	0,437
	3	4,730	1,269	-	-	0,365
	4	4,760	1,239	-	-	0,380
	5	4,752	1,247	-	-	0,376
	6	4,754	1,245	-	-	0,377
	7	4,764	1,236	-	-	0,382

Quelques points de mesure effectués sur la mullite synthétique MS sont également incorporés dans ce tableau. Les résultats font apparaître les faits suivants :

- * les compositions sont hétérogènes d'un cristal à l'autre
- * les compositions sont relativement homogènes sur un même cristal
- * tous les monocristaux analysés contiennent Fe et Ti en faible proportion (impuretés), et il y a toujours plus de fer que de titane ; ces impuretés sont à l'origine du faible paramagnétisme observé dans la mullite de la cendre (voir Figure III.9)
- * une proportion relativement riche en fer (jusqu'à 4% en mole correspondant au point de mesure 1) est toujours accompagnée d'une plus faible proportion d'aluminium, montrant donc la substitution partielle de Al^{3+} par Fe^{3+} .

L'hétérogénéité de la composition est encore plus visible sur le graphique de la Figure III-13 représentant la fréquence de distribution du nombre de lacunes par unité formulaire. Les valeurs de x sont étalées de 0,25 à 0,45 avec une moyenne de 0,34(2). La mullite synthétique a une composition beaucoup plus homogène. La valeur de x est de 0,39(2) en accord avec celle obtenue par DRX. Cela montre la fiabilité des différentes méthodes employées.

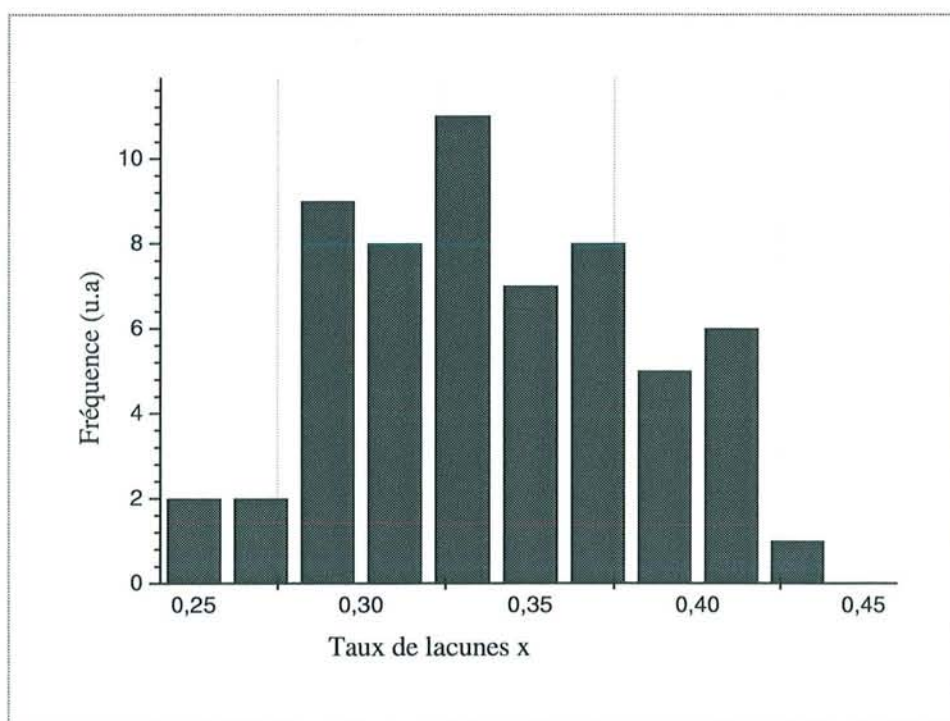


FIGURE III-13

Fréquence de distribution du taux de lacune x dans la mullite $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ de la cendre silico-alumineuse sur 59 points d'analyse EDS au MET.

III - 2.6. BILAN

Le Tableau III-6 retrace les résultats obtenus par les différentes techniques.

TABLEAU III-6

Nombre de lacunes par unité formulaire déduit des différentes méthodes utilisées

Technique	Nombre de lacune/ unité formulaire.
DRX	0,35(2)
RMN	0,36(1)
MET	(de 0,25 à 0,45) moy = 0,34(2)

La teneur moyenne en fer et titane par unité formulaire est de 0,05 et 0,02 respectivement. La composition de la mullite de la cendre silico-alumineuse est donc la suivante : $\text{Al}_{4,61}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,02}\text{Si}_{1,32}\text{O}_{9,66}$.

III - 3. LA MAGNETITE

III - 3.1. STRUCTURE ET MAGNETISME

Afin de bien caractériser la magnétite contenue dans la cendre, celle-ci est extraite par séparation magnétique et ensuite étudiée par DRX, susceptibilité magnétique, spectrométrie Mössbauer, MEB et MET couplés avec une analyse EDS.

Rappelons que la magnétite cristallise dans une structure cubique (Fd3m) de type spinelle AB_2O_4 , $Z = 8$. Les anions O^{2-} en position 32e, forment un réseau cubique à faces centrées (c.f.c) dans lequel les cations métalliques occupent 1/8 du site tétraédrique 8a, symbolisé par A, et 1/2 du site octaédrique 16d, symbolisé par B. La magnétite contient du Fe^{3+} dans le sous-réseau A et un mélange équimolaire Fe^{2+}/Fe^{3+} dans le sous réseau B. C'est donc un spinelle inverse dont la formule cristallographique est $[Fe^{3+}]^{tétra}[Fe^{2+}, Fe^{3+}]^{octa}O_4$. L'aimantation à saturation M_s est due à la contribution des sous-réseaux A et B couplés antiferromagnétiquement. Sachant que les cations Fe^{3+} et Fe^{2+} sont respectivement porteurs d'un moment magnétique de 5 et 4 μ_B , le moment M_s de la magnétite vaut donc 4 μ_B /mole ou 96,39 uem/g, valeur théorique quand tous les moments sont parfaitement alignés, c'est-à-dire à une température de 0K.

Dans la magnétite impure, les substitutions dans la structure spinelle sont bien connues et dépendent de la nature des cations. Les cations iront soit en site tétraédrique, soit en site octaédrique ou bien pourront être partagés entre les deux.

* Cas du magnésium : $MgFe_2O_4$ forme un spinelle mixte avec un taux d'inversion de $\lambda = 0,90$, soit 90% de Mg en site octaédrique et 10% en site tétraédrique. Le cation Mg^{2+} est diamagnétique, $\mu(Mg^{2+}) = 0 \mu_B$.

* Cas du calcium : l'existence d'une solution solide de type spinelle $Ca_xFe_{3-x}O_4$ où x s'étend jusqu'à 0,20 avec Ca^{2+} en site tétraédrique uniquement a été montrée dans [GER88].

* Cas du manganèse : $MnFe_2O_4$ forme un spinelle inverse. Le manganèse sera donc exclusivement en site octaédrique. Le cation Mn^{2+} porte un moment de 5 μ_B .

* Cas du silicium : le silicium se place en site tétraédrique [NEW82]. Il est diamagnétique.

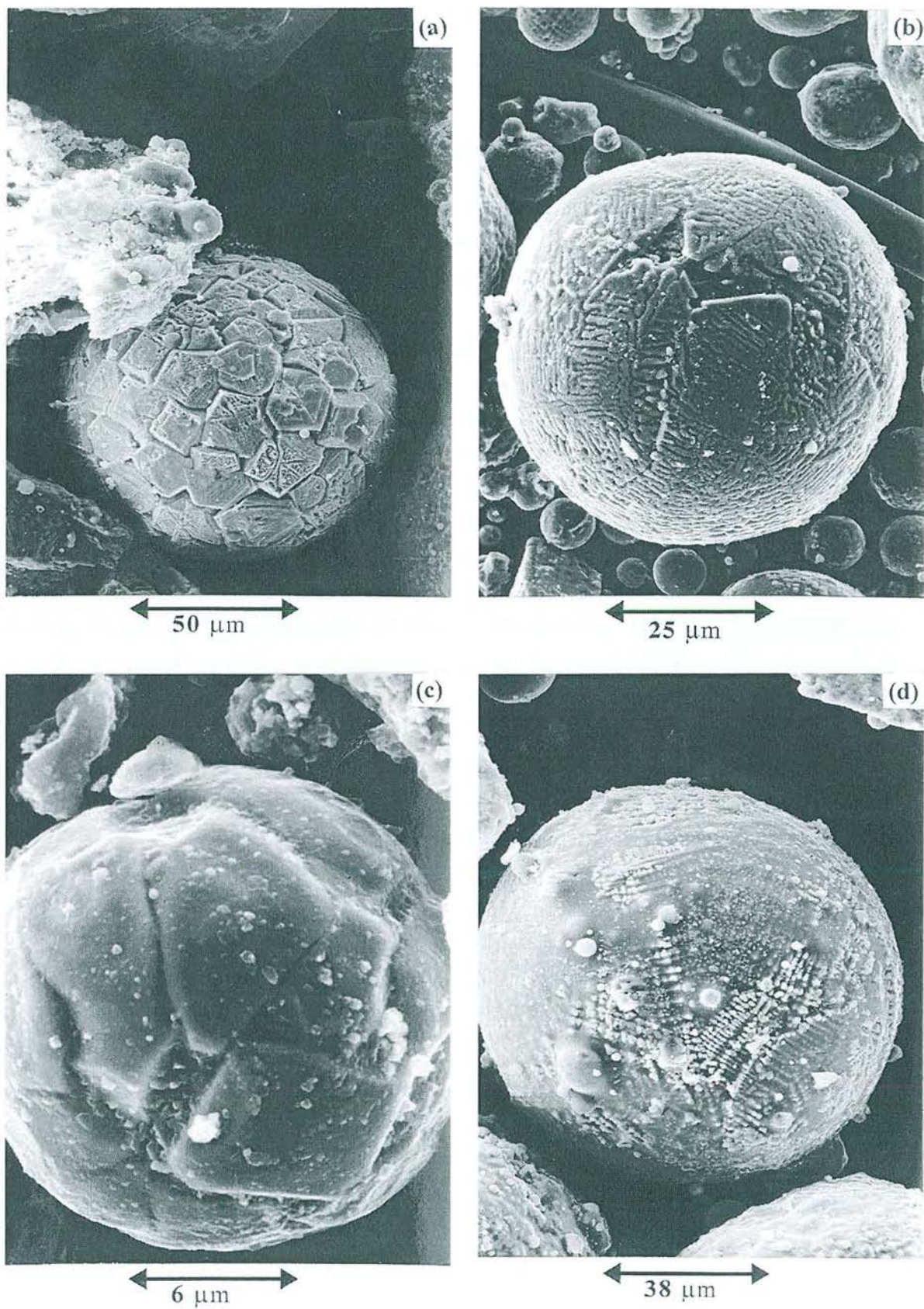


FIGURE III-14

Aspect de la partie magnétique de la cendre silico-alumineuse - MEB
(a) (b) (c) Magnétite et (d) Hématite.

III - 3.2. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

III - 3.2.1. A balayage (MEB)

Les photos MEB représentatives de l'ensemble de la partie magnétique sont reportées sur la Figure III-14. Les oxydes de fer tapissent les cendres sphériques de diamètre voisin ou supérieur à 20 μm .

Les formes cristallines assez bien définies recouvrant les sphères sont celles de la magnétite et sont visibles sur les photos **a**, **b** et **c**. Ces habitus sont ceux rencontrés majoritairement dans notre partie magnétique.

La photo **d** représente d'après [RIC84] de l'hématite finement divisée à la surface d'une sphère de la cendre. Cette cristallisation a rarement été observée dans l'ensemble de la partie magnétique.

III - 3.2.2. En transmission (MET)

Pour cette étude les échantillons sont simplement préparés par broyage dans l'alcool absolu de la même manière que pour la mullite. Des clichés de diffraction électronique dont un est représenté sur la Figure III-15 permettent d'identifier la magnétite avec certitude avant d'en faire l'analyse chimique par EDS.

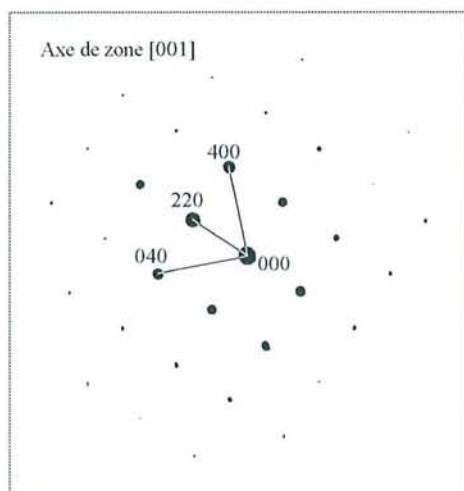


FIGURE III-15

*Cliché de diffraction électronique de la magnétite des cendres selon l'axe de zone [001]
($2L\lambda = 49,67 \text{ mm}\text{\AA}$ - système cubique $Fd3m$, paramètre de maille mesuré : $a = 8,37 \text{ \AA}$).*

Les analyses ont été effectuées sur dix cristallites différentes. Les résultats exprimés en pourcentages élémentaires sont reportés dans le Tableau III-7.

TABLEAU III-7

Composition MET de la magnétite de la cendre silico-alumineuse rapportée à l'unité formulaire $Fe_{(3-x-y-z-t)}Mg_xMn_yCa_zSi_tO_4$.

Point de mesure	Fe	Mg	Mn	Ca	Si
1	1,722	1,046	0,157	0,032	0,042
2	1,988	0,850	0,123	0,028	0,010
3	2,141	0,727	0,102	0,015	0,014
4	2,424	0,490	0,0603	0,018	0,005
5	2,485	0,402	0,078	0,023	0,010
6	2,223	0,655	0,055	0,050	0,015
7	1,879	0,929	0,098	0,046	0,047
8	1,927	0,850	0,142	0,073	0,007
9	2,019	0,795	0,129	0,049	0,007
10	2,024	0,797	0,129	0,049	0,000
Moyenne	2,08	0,75	0,11	0,04	0,02

Toutes les mesures indiquent que la magnétite de la cendre contient par ordre d'importance les impuretés suivantes : Mg, Ca, Mn et Si. Par contre, elle ne contient pas l'élément Al, contrairement à une magnétite contenue dans une cendre américaine de classe C [MCC94], où Al^{3+} serait substitué à Fe^{3+} . La composition moyenne rapportée à l'unité formulaire de la structure spinelle est la suivante :



III - 3.3. ETUDE PAR DRX

III - 3.3.1. Paramètre de maille

Le diffractogramme de rayons X (radiation molybdène $K\alpha_1$, géométrie θ - 2θ) de la partie magnétique des cendres est montré sur la Figure III-16a. Les réflexions de Bragg sont larges et indiquent que le composé est probablement mal cristallisé, ce qui n'est pas étonnant car les particules de cendres sont refroidies rapidement. Pour cette raison, et afin de mesurer avec plus de précision la position des pics, le produit a été placé en ampoule scellée sous vide et recuit à 1000°C pendant 48 heures. Le diffractogramme (b) obtenu montre des réflexions beaucoup plus fines qui apparaissent plus nettement aux grands angles.

Remarque : On peut noter la présence en faible quantité de la raie principale de l'hématite à $2\theta = 15,1^\circ$ sur le diffractogramme a de la partie magnétique des cendres avant recuit. Après recuit, cette raie n'est plus visible, l'hématite s'est certainement intégrée dans la magnétite.

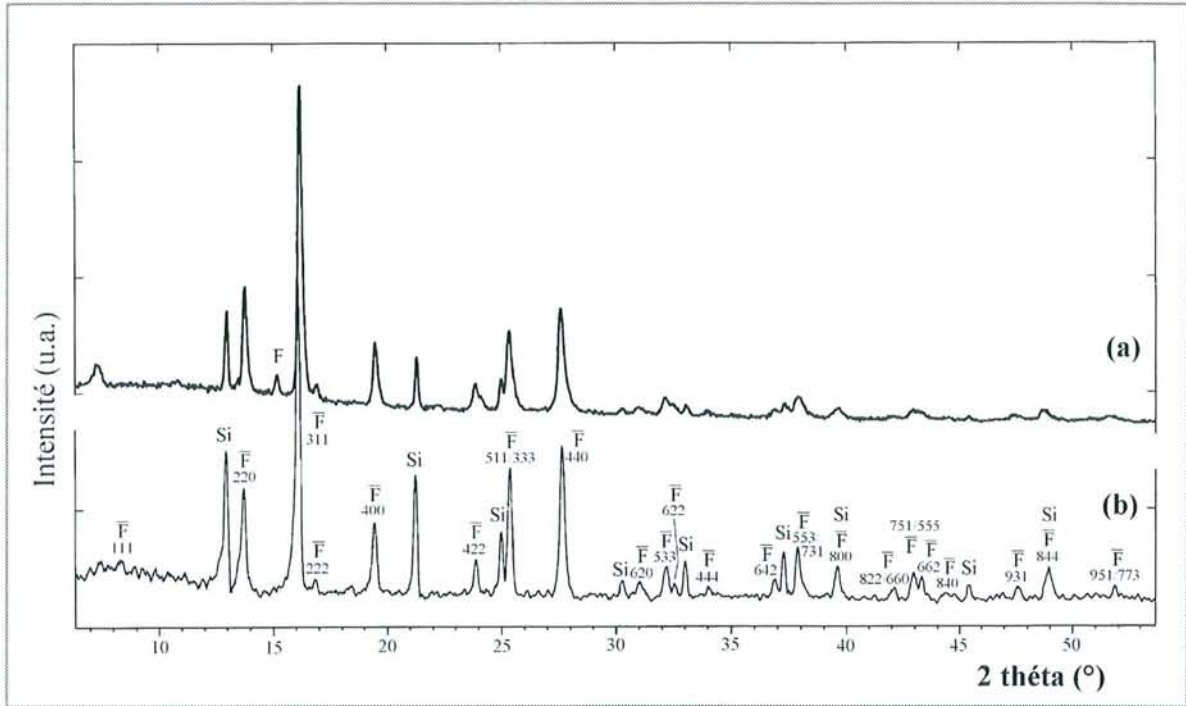


FIGURE III-16

*Diffractogrammes de la partie magnétite de la cendre silico-alumineuse
(a) avant recuit, (b) après recuit à 1000°C pendant 48 heures,
($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ - Si = silicium (étalon interne), \bar{F} et F : notations cimentières).*

Le paramètre de la maille cubique de type spinelle (groupe d'espace Fd3m) a été affiné par moindres carrés à l'aide du programme UFIT [EVA92] à partir de 16 réflexions en utilisant le silicium comme étalon interne. Les distances interréticulaires observées et calculées sont reportées dans le Tableau III-8. Le facteur de convergence est de 1,0 % et le paramètre **a** vaut 8,3801(15) Å. Cette valeur est significativement inférieure à celle de la magnétite Fe₃O₄ (**a** = 8,396 Å) donnée par la fiche ASTM n° 19-629.

La valeur du paramètre de maille de 8,380(1) Å de la magnétite de la cendre, inférieure à celle de la magnétite pure (**a** = 8,396 Å) provient essentiellement de la substitution de Fe²⁺ de rayon ionique cristallin 0,92 Å par Mg²⁺ de rayon 0,86 Å [FUM64]. La phase spinelle MgFe₂O₄ a un paramètre de 8,375 Å, d'après la fiche ASTM n° 17-0464. La valeur intermédiaire de la magnétite de la cendre correspondrait, si on admet que **a** décroît linéairement avec le taux de magnésium, à la formule Mg_{0,8}Fe_{2,2}O₄, sans tenir compte des autres impuretés Mn, Ca et Si en quantité notablement plus faible. Ce résultat est tout à fait cohérent avec la composition déterminée par MET et analyses EDS (voir paragraphe III-3.3.2.).

TABLEAU III-8

Distances interréticulaires observées et calculées dans la magnétite de la cendre silico-alumineuse (après recuit)

hkl	d _{calc}	d _{obs}
111	4.8382	4.8432
220	2.9628	2.9627
311	2.5267	2.5266
222	2.4191	2.4174
400	2.0950	2.0946
422	1.7106	1.7105
511	1.6127	1.6124
440	1.4814	1.4819
620	1.3250	1.3248
533	1.2779	1.2776
622	1.2633	1.2636
642	1.1198	1.1199
731	1.0910	1.0914
751	0.9676	0.9678
931	0.8785	0.8783
844	0.8553	0.8552

III - 3.3.2. Affinement structural

Le diffractogramme de rayons X de la Figure III-16b est celui d'une phase spinelle quasiment pure. Il a donc pu être utilisé pour déterminer la structure de la magnétite substituée contenue dans la cendre.

Les pics de Bragg ont été modélisés par des mélanges de raies gaussiennes et lorentziennes (fonction pseudo-Voigt) à l'aide du programme PROFIL (version 1.1, option du programme Diffrac-AT) [CAU88] et les intensités déduites. Le facteur de reliabilité pour toutes les réflexions ainsi déconvoluées est inférieure à 5%. La réduction des données, c'est-à-dire le calcul des facteurs de structure F(hkl) à partir des intensités est résumé dans la formule suivante :

$$I(hkl) = m(hkl) * L * P * F(hkl)^2, \quad \text{(III-b)}$$

$$\text{Facteur de Lorentz: } L = \frac{1}{2} \sin^2(\theta) \cos(\theta), \quad \text{(III-c)}$$

$$\text{Polarisation } P = \frac{(1 + \cos^2 \theta_m \cos^2 2\theta)}{(1 + \cos^2 \theta_m)}, \quad \text{(III-d)}$$

Multiplicité m(hkl) d'une réflexion hkl,

θ l'angle de Bragg.

Elle fait intervenir le facteur de Lorentz et de polarisation et tient compte bien sûr de la multiplicité de chaque plan hkl. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III-9. L'affinement par moindres carrés des facteurs de structure a été réalisé en utilisant le programme SHELX97 [SHEL97], classique pour l'étude des données DRX sur monocristaux mais également adapté pour les données sur poudres.

Remarque : Aucune correction d'absorption n'a été appliquée car il s'est avéré que celle-ci était quasiment constante dans le domaine angulaire enregistré.

TABLEAU III-9

Facteurs de structure observés et calculés dans la magnétite substituée de la cendre silico-alumineuse (après recuit)

hkl	Fobs.	Fcalc.	$h^2+k^2+l^2$
111	0	0	3
220	18	15	8
311	64	61	11
222	5	3	12
400	24	17	16
331	0	0,4	19
422	14	19	24
333	52	53	27
440	100	100	32
531	0	0,3	35
442	0	0	36
620	22	14	40
533	32	30	43
622	9	7	44
444	8	9	48
551	0	0	51
711	0	0,2	51
642	19	21	56
731	74	69	59
733	0	0,2	67
644	0	0	68
822	20	13	72
555	52	42	75
840	37	15	80
911	0	0,2	83
842	0	0,1	84
931	25	29	91
844	83	72	96
755	0	0	99
771	0	0,1	99
773	21	14	107
951	21	24	107

Remarques : Facteur de reliabilité $R_{F2} = \frac{\sum |F_{obs}^2 - F_{calc}^2|}{\sum F_{obs}^2}$, (III-e)

Pour les 32 réflexions $R_{F2} = 0,13$,

Pour $F_{obs}^2 > 4 \sigma$, $R_{F2} = 0,10$.

Afin de minimiser le nombre de paramètres libres, les quantités des éléments présents en très faibles proportions (silicium, calcium et manganèse), ont été fixées à la valeur mesurée par MET. Compte tenu des remarques faites précédemment, Si et Ca sont fixés sur le site tétra (8a) et Mn sur le site octa (16d).

Le nombre de paramètres affinés est de cinq pour 32 réflexions : 1 facteur d'échelle, 1 facteur général de température (sa valeur est de $0,2 \text{ \AA}^2$), la coordonnée x du site 32e pour les atomes d'oxygène et les taux d'occupation de Fe et Mg en site 16d uniquement. En effet, des affinements préliminaires ont montré que le magnésium se place en totalité sur les sites octaédriques, si bien que la répartition des éléments Fe, Ca et Si sur le site tétraédrique (8a) a pu être fixée. Donc, seule la répartition de Fe et Mg sur le site octaédrique est libre dans les affinements finaux. De plus, la somme des taux d'occupation de Fe, Mg et Mn sur le site octaédrique (16d) a été fixée à 100%.

Les paramètres structuraux sont résumés dans le Tableau III-10.

TABLEAU III-10

*Paramètres atomiques de la magnétite substituée (structure spinelle)
de la cendre silico-alumineuse*

Atomes	Site	x	y	z	Nombre d'atomes par u.f. (*) AB ₂ O ₄
Fe1	A(8a)	0,125	0,125	0,125	0,92(-)
Ca	A	-	-	-	0,06(-)
Si	A	-	-	-	0,02(-)
Fe2	B(16d)	0,5	0,5	0,5	1,16(1)
Mg	B	-	-	-	0,73(6)
Mn	B	-	-	-	0,11(-)
O	32e	0,249(1)	0,249(1)	0,249(1)	4 (-)

(*) u.f. : unité formulaireire

La quantité de magnésium déduite par l'affinement est de 0,73(6) par unité formulaireire, en accord avec les données MET (voir tableau III-7) où la composition en Mg est de 0,75 atome par unité formulaireire (u.f.). Ces résultats conduisent à la formule cristallographique suivante, montrant la répartition des différents cations dans les sites octaédriques et tétraédriques :



Le rapport $[\text{Fe}]^{\text{octa}}/[\text{Fe}]^{\text{tétra}}$ est de 1,26.

Le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ est de 12.

III - 3.4. MESURES MAGNETIQUES

III - 3.4.1. Aimantation à saturation

Les courbes de susceptibilité magnétique, à température ambiante (T_a) en fonction du champ magnétique, de la magnétite de la cendre silico-alumineuse après recuit ainsi que celle d'une magnétite pure Fe_3O_4 sont reportées sur la Figure III-17. L'allure des courbes est évidemment caractéristique d'un comportement ferrimagnétique avec des moments à saturation indiqués dans le Tableau III-11.

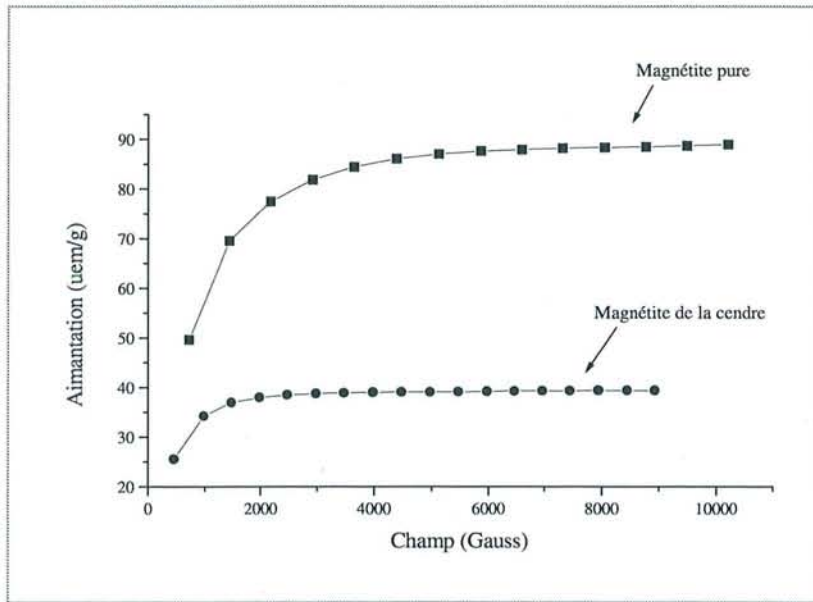


FIGURE III-17

Variation de l'aimantation (uem/g) de la magnétite de la cendre silico-alumineuse après recuit et de la magnétite pure Fe_3O_4 en fonction du champ magnétique (Gauss).

TABLEAU III-11

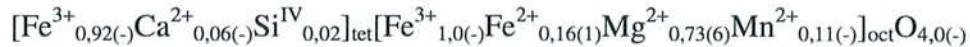
Propriétés magnétiques de la magnétite substituée de la cendre silico-alumineuse et comparaison avec la magnétite pure Fe_3O_4

	Moment à saturation à T_a		Moment théorique à 0K	
	uem/g	$\mu_B/u.f.$	uem/g	$\mu_B/u.f.$
Magnétite pure	88,95	3,68	96,39	4,00
Magnétite de la cendre après recuit	39,40	1,46	42,9	1,59

La magnétite de la cendre présente des valeurs de M_s inférieures à celle d'une magnétite pure. Il s'agit d'une magnétite 'substituée' confirmant ainsi les résultats DRX.

III - 3.4.2. Interprétation

La formule cristallochimique



correspondant à la magnétite substituée de la cendre silico-alumineuse, déduite par DRX et MET, permet de calculer un moment théorique à saturation M_s compte tenu des remarques faites au paragraphe III-3.1.

Le moment théorique à saturation M_s (0°K) vaut $M_B - M_A$, la différence des moments portés par les sous réseaux A et B couplés antiferromagnétiquement.

$$M_A = 0,92 \times 5 \mu_B,$$

$$M_B = 1,0 \times 5 + 0,16 \times 4 + 0,11 \times 5,$$

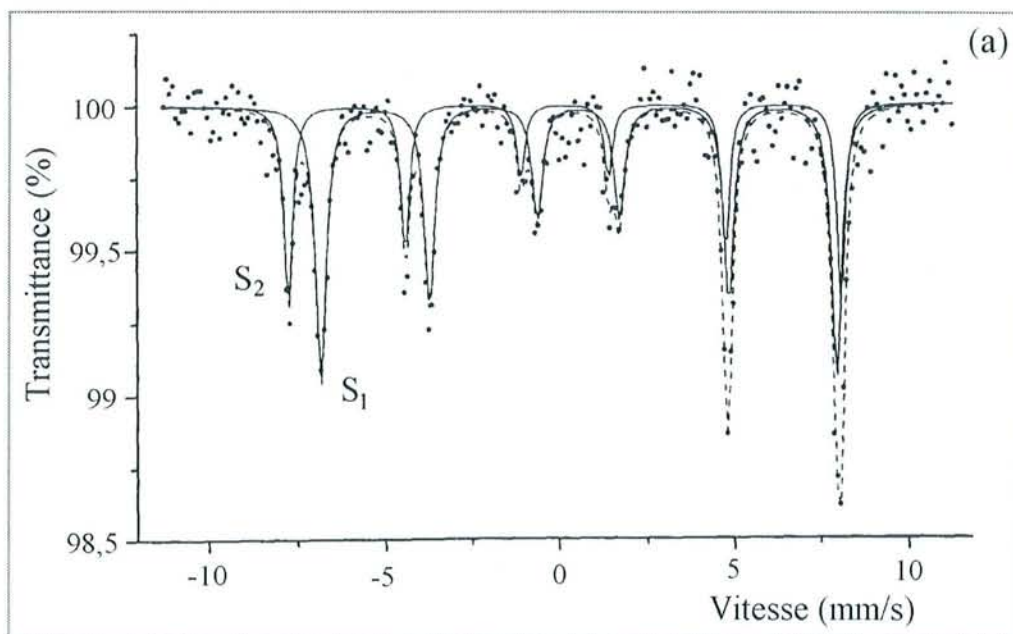
$$\text{Soit } M_s(0^\circ\text{K}) = 1,59 \mu_B/\text{mole}.$$

La masse molaire correspondant à la formule de la magnétite des cendres étant de 206,92 grammes, le moment théorique $M_s(0^\circ\text{K})$ vaut 42,9 uem/g. Pour la magnétite pure Fe_3O_4 , l'aimantation à saturation à température ambiante vaut 92% de la valeur à 0K. En supposant qu'il en est de même pour la magnétite de la cendre, la valeur calculée à température ambiante serait de 39,5 uem/g, soit quasi identique à la valeur mesurée (39,4 uem/g).

La formule cristallochimique déduite de l'affinement structural et de la composition MET est donc compatible avec les résultats des mesures magnétiques.

III - 3.5. SPECTRE MÖSSBAUER

III - 3.5.1. Résultats



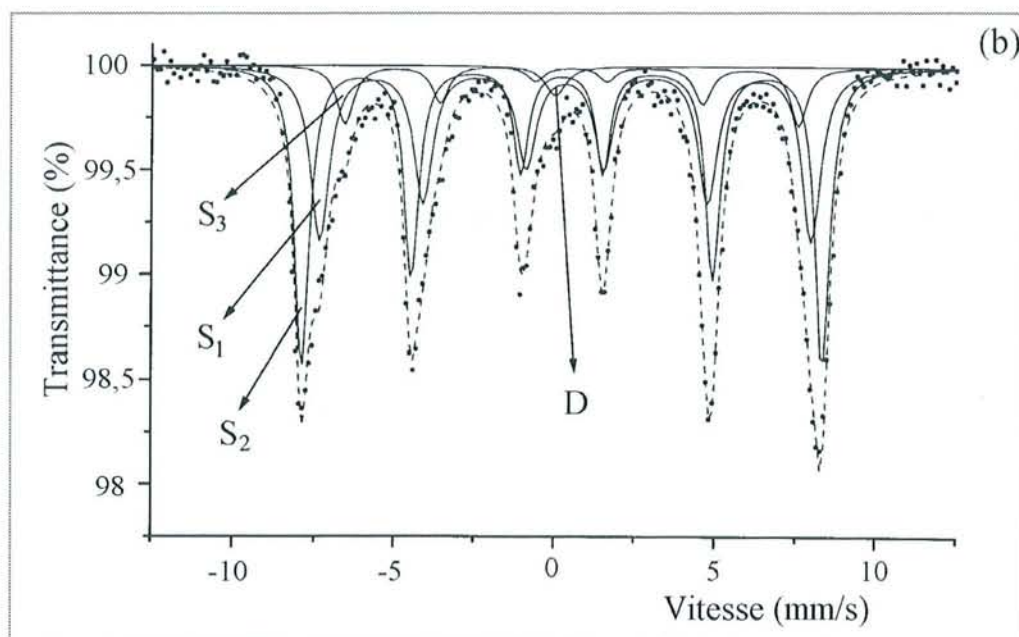


FIGURE III-18

Spectres Mössbauer de la (a) magnétite pure, (b) magnétite de la cendre silico-alumineuse.

Les spectres Mössbauer de la magnétite pure Fe_3O_4 et de la magnétite substituée de la cendre silico-alumineuse sont reportés sur la Figure III-18a et 18b respectivement.

III - 3.5.2. Interprétation

La décomposition des spectres Mössbauer de la magnétite pure et substituée a conduit aux résultats consignés dans le Tableau III-12.

TABLEAU III-12

(a) Paramètres Mössbauer de la magnétite pure

Environnement	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)	W (mm/s)	Intensité %	Interprétation
S1	0,68	0	460	0,37	63,9	$[Fe^{2+}Fe^{3+}]^{octa.}$
S2	0,29	0	492	0,29	36,1	$[Fe^{3+}]^{tétra.}$

(b) Paramètres Mössbauer de la magnétite substituée de la cendre silico-alumineuse

Environnement	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)	W (mm/s)	Intensité %	Interprétation
D	0,16	0,1			1,65	? (impureté)
S1	0,42	0	476	0,71	41,00	$[Fe^{3+}]^{octa.}$
S2	0,32	0	504	0,54	47,45	$[Fe^{3+}]^{tétra.}$
S3	0,61	0	439	0,63	9,90	$[Fe^{2+}]^{octa.}$

Le spectre de la magnétite pure $[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{tétra.}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{octa.}}\text{O}_4$, à température ambiante, se compose de deux sextuplets S_1 et S_2 caractérisés par des champs hyperfins H valant typiquement 460 et 490 kOe [DAN69], représentant respectivement 2/3 et 1/3 de l'aire totale du spectre. S_2 correspond aux ions Fe^{3+} placés dans les sites tétraédriques tandis que S_1 correspond aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} des sites octaédriques. Les électrons excédentaires apportés par Fe^{2+} se déplacent d'un atome de fer à l'autre et sont ainsi délocalisés, ce que l'on peut schématiser en considérant que chaque site octaédrique est occupé par $\text{Fe}^{2,5+}$. C'est donc cette mobilité électronique qui conduit à l'observation d'un seul sextuplet S_1 pour les sites octaédriques au lieu de deux sextuplets, l'un ferreux et l'autre ferrique.

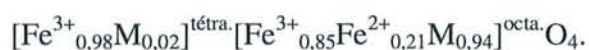
Le spectre obtenu pour la magnétite substituée est sensiblement différent. En premier lieu, il se compose de trois sextuplets, S_1 , S_2 et S_3 de champs hyperfins H valant respectivement 504, 476 et 439 kOe. Le sextuplet S_3 se caractérise en outre par un déplacement isomérique IS plus élevé, de l'ordre de 0,61 et correspond aux ions Fe^{2+} du composé. La mobilité électronique est donc perdue, impliquant l'existence des trois sextuplets, Fe^{3+} en site tétraédrique (S_2 représentant 47,45 % de l'intensité totale), Fe^{3+} en site octaédrique (S_1 représentant 41,00 % de l'intensité totale du spectre) et Fe^{2+} en site octaédrique (S_3 représentant 9,90% de l'intensité totale du spectre). Ce phénomène s'explique par la présence de cations étrangers sur une majorité des sites octaédriques, qui viennent inhiber le transfert électronique ayant lieu entre les atomes de fer. Il s'agit, en l'occurrence, principalement des ions Mg^{2+} , mais également Mn^{2+} . Comme dans la magnétite, le champ hyperfin H le plus élevé correspond aux ions Fe^{3+} en site tétraédrique.

La répartition des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} déduite de ces mesures Mössbauer est la suivante :

* Il y a environ 48% de la totalité du fer en site tétraédrique sous forme de Fe^{3+} et donc environ 52% de la totalité du fer en site octaédrique, dont 42% sous forme de Fe^{3+} et 10% sous forme de Fe^{2+} . Le rapport $[\text{Fe}]_{\text{octa}}/[\text{Fe}]_{\text{tétra}}$ (quantité de fer en site octaédrique sur la quantité de fer en site tétraédrique) est donc de 1,1, valeur assez proche de 1,26 déduite de la formule cristallographique précédente (voir paragraphe III-3.3.). Les résultats confirment que la substitution du fer a lieu essentiellement sur le site octaédrique

* Le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ (quantité de Fe^{3+} sur quantité de Fe^{2+}) déterminé par spectrométrie Mössbauer est de 8,9, valeur tout de même inférieure à 12 qui est celle déduite du modèle structural et confirmée par les mesures magnétiques.

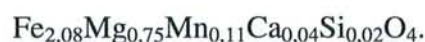
En se basant sur 2,08 atomes de fer par unité formulaire (résultat trouvé lors de l'analyse élémentaire au MET paragraphe III-3.2.2.), on peut déduire la formule approximative suivante (avec M les cations de substitution) :



La principale différence entre cette formule et la formule déterminée précédemment réside dans la répartition des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le site octaédrique. Or, l'interprétation du spectre Mössbauer de la magnétite substituée a été faite en supposant nuls les échanges électroniques entre ces cations (totalité du site S1 correspondant à l'espèce Fe^{3+} et totalité du site S3 à l'espèce Fe^{2+}). Il semble donc que la mobilité électronique entre les cations du site octaédrique ne soit pas entièrement perdue et que la proportion de Fe^{3+} est sous-estimée.

III - 3.6. BILAN

- La microscopie électronique en transmission couplée à l'analyse chimique a permis de déduire la formule chimique suivante pour la magnétite substituée de la cendre silico-alumineuse :



- L'affinement structural à partir de données DRX a permis de répartir les différents cations sur les sites tétraédriques et octaédriques de la structure et donc d'émettre l'hypothèse de la formule cristallographique suivante :



- Cette formulation a été confirmée par les mesures magnétiques.

- La spectrométrie Mössbauer a montré que la substitution a lieu essentiellement sur le site octaédrique de la structure spinelle, confirmant donc les formulations précédentes.

III - 4. CONCLUSION

L'utilisation de techniques aussi diverses que complémentaires (diffraction des rayons X, microscopie électronique, mesures magnétiques, spectrométrie RMN et la spectrométrie Mössbauer selon les cas) a permis de caractériser avec précision la mullite et la magnétite de la cendre silico-alumineuse.

* La mullite $Al_{4,70}Si_{1,3}O_{9,65}$ a une composition assez proche d'une mullite classique $Al_{4,5}Si_{1,5}O_{9,75}$, mais dans laquelle sont incorporés du fer et du titane ($(Al_{4,61}Fe_{0,05}Ti_{0,02})Si_{1,32}O_{9,66}$).

* La magnétite $[Fe^{3+}_{0,92(-)}Ca^{2+}_{0,06(-)}Si^{IV}_{0,02}]^{tétra}[Fe^{3+}_{1,0(-)}Fe^{2+}_{0,16(1)}Mg^{2+}_{0,73(6)}Mn^{2+}_{0,11(-)}]^{octa}O_{4,0(-)}$, est fortement substituée en magnésium, ce qui n'avait jamais été signalé jusqu'à présent. Elle apparaît en effet plus proche du composé $MgFe_2O_4$ que de la magnétite pure Fe_3O_4 . Cette étude fondamentale sur la magnétite permet de comprendre pourquoi ces cendres volantes (issues de la combustion d'un charbon de houille lorrain) ne possèdent pas de sels de surface contenant du magnésium et pourquoi la composition du verre est globalement celle d'un verre silico-alumineux potassique (voir chapitre II-6.3.). La majorité du magnésium contenue dans la cendre se retrouve donc piégée dans une structure spinelle inerte et ainsi ne contribue pas à la réactivité de la cendre.

CHAPITRE IV

**CARACTÉRISATION DES CENDRES
VOLANTES ISSUES DE
DÉSULFURATION
PRIMAIRE ET MIXTE**

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATION DES CENDRES VOLANTES ISSUES DE DÉSULFURATION PRIMAIRE ET MIXTE

IV - 1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu lors de l'introduction générale, deux tranches de 250 MW à charbon pulvérisé ont été équipées pour des essais dit de désulfuration, de mi 93 à début 1995. Le système de désulfuration primaire est basé sur l'injection de chaux éteinte ou de calcaire pulvérisé, à une hauteur de 30 mètres environ du cœur de la chaudière. Il peut être complété par un traitement de désulfuration secondaire qui consiste à pulvériser de l'eau et de la chaux hydratée en aval de la chaudière dans une zone où la température est de l'ordre de 120°C. La cendre volante issue de désulfurations primaire et secondaire consécutives est appelé "cendre de désulfuration mixte".

Rappelons les réactions chimiques qui se déroulent dans le foyer lors de ces désulfurations.

- Désulfuration primaire :

* décomposition du calcaire : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, à partir de 800°C,

* sulfatation de la chaux vive : $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$.

Les cendres volantes récoltées après ce traitement sont appelées "silico-calciques". Le rendement obtenu pour une désulfuration primaire est de l'ordre de 50-60 %.

- Désulfuration secondaire :

* $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{H}_2\text{O}$,

* $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les cendres volantes récupérées sont aussi appelées "cendres sulfitées". Le rendement obtenu pour une désulfuration mixte est de l'ordre de 90 %.

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence des procédés de désulfuration (primaire et secondaire) sur les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des cendres

volantes. Il se présente sous la forme d'une étude comparative des deux cendres volantes désulfurées, la cendre "silico-calcaïque" de désulfuration primaire et la cendre "sulfitée" de désulfuration mixte.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication [GOM98a] et constitue une partie du contrat EDF n°MX1502 où, entre autre, plusieurs cendres sulfitées (rapport EDF2), correspondant à différents essais pilotes, avaient été caractérisées.

IV - 2. PRESENTATION DES CENDRES VOLANTES ETUDIEES

IV - 2.1. ORIGINE

La cendre volante silico-calcaïque étudiée, provenant de la centrale thermique de Loire sur Rhône, codifiée dans le contrat EDF : 2LOI291194CV20/moy. (essai effectué fin novembre 1994), est issue d'une désulfuration primaire avec injection de calcaire dans le foyer. Celui-ci provient de la carrière Balthazard et Cotte de Sassenage près de Grenoble (teneur en CaCO₃ supérieure à 99 %). Le rapport molaire Ca/S propre à l'injection du réactif dans la chaudière était égal à 4,5.

Quant à la cendre volante silico-calcaïque sulfitée, elle est issue d'une désulfuration primaire avec injection de calcaire dans le foyer, suivie par une désulfuration secondaire en aval par pulvérisation d'eau et de chaux hydratée. Elle provient de la centrale thermique de La Maxe, codifiée dans le contrat EDF : 2MAX040195CF2/2CXH (essai effectué début janvier 1995).

Dans la suite de l'exposé la cendre silico-calcaïque de Loire sur Rhône et la cendre sulfitée de La Maxe seront abrégées respectivement LRDP et LMDM.

Le charbon utilisé est lorrain pour les deux cendres récoltées. Il contient (sur sec) 7,7 % de cendres, 0,9 % en poids de soufre, 0,3 % de chlore.

Ces cendres volantes résultent d'essais pilotes relativement récents, restreints à quelques vieilles centrales électriques françaises et donc très peu de références bibliographiques sont disponibles. Nous citerons principalement la thèse de C. Delsol [DELS95], un article de A. Carles-Gibergues et C. Delsol [CAR94] résultant de la thèse précédente et un article de I. Lecuyer et al. [LEC96] concernant les cendres volantes de désulfuration primaire. Pour les cendres sulfitées, une thèse de B. Husson [HUS91] ainsi qu'un article issu de la thèse [CARL90] sont disponibles, mais ils concernent un matériau produit en RFA et ne résultant pas du même procédé de désulfuration mixte.

IV - 2.2. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Les échantillons analysés se présentent sous l'aspect habituel des cendres volantes de désulfuration : poudre gris clair contenant des cendres volantes, des grains blancs de calcite, de chaux, d'anhydrite et des particules noires d'imbrûlés. La grande différence entre les cendres LRDP et LMDM est la présence, dans cette dernière, d'amas de grains pouvant atteindre un à deux centimètres de diamètre. Ils apparaissent durant le second procédé de désulfuration dans lequel la présence de vapeur d'eau favorise l'agglomération des différents composés.

IV - 3. PROPRIETES PHYSIQUES

IV - 3.1. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

Les courbes de distribution granulométrique des cendres silico-calciqye LRDP et sulfitée LMDM se trouvent en Figure IV-1. Elles ne sont pas très différentes, seulement un peu plus étalée pour la cendre LRDP.

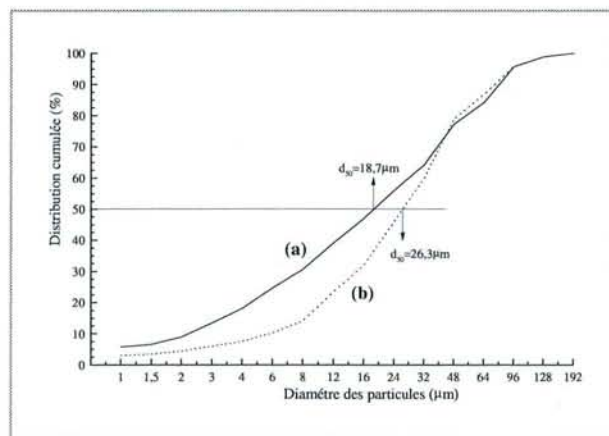


FIGURE IV-1

*Distribution granulométrique (a) de la cendre LRDP,
(b) de la cendre LMDM.*

Le Tableau IV-1 résume les caractéristiques granulaires des cendres LRDP, LMDM et, pour comparaison, celles de la cendre silico-calciqye caractérisée par C. Delsol [DELS95]. Cette dernière est une cendre volante silico-calciqye issue d'une désulfuration primaire avec injection de chaux éteinte et provenant également de la centrale thermique de Loire sur Rhône. Le charbon utilisé lors de ces essais (novembre 1993) est américain et le rapport

molaire Ca/S propre à l'injection du réactif dans la chaudière était égal à 3,5 pour un rendement de désulfuration de 50%. Les deux cendres de LR ont des caractéristiques granulaires très proches. Le diamètre médian d_{50} des particules, de 19 μm et 26 μm pour les cendres LRDP et LMDM respectivement, montre que la cendre LMDM est un peu moins fine.

TABLEAU IV-1

Caractéristiques granulaires des cendres silico-calciques LRDP et sulfitées LMDM

Cendre de désulfuration	d_{10-90} (μm)	d_{50} (μm)	% < 10 μm
LRDP	2-81	19	35
LRDP [DELS95]	4-90	15	36
LMDM	6-76	26	20

Le pourcentage de grains inférieurs à 10 μm est relativement important pour la cendre silico-calcique LRDP ; il est de 35 %, alors que pour la cendre silico-alumineuse LM, étudiée au chapitre II (Tableau II-1), sa valeur est de 12 %. La présence de particules de phases calciques peut certainement expliquer cette plus grande finesse qui se traduit également par une surface spécifique (Tableau IV-2) plus élevée, d'autant plus que le calcaire employé lors la désulfuration primaire de la cendre LRDP possède un d_{50} de 5 μm et une surface Blaine de 5,8 m^2/g .

IV - 3.2. SURFACE SPECIFIQUE

Le Tableau IV-2 présente les surfaces spécifiques des deux cendres de désulfuration.

TABLEAU IV-2

Surface BET (cm^2/g) de la cendre LRDP et LMDM

Cendre de désulfuration	Surface BET (m^2/g)
LRDP	3,34
LMDM	11,88

La cendre de désulfuration primaire LRDP possède une surface spécifique (3,34 m^2/g) plus importante que la cendre silico-alumineuse LM (1,30 m^2/g) confirmant sa plus grande finesse. La cendre de désulfuration mixte possède une surface spécifique encore plus élevée (11,88 m^2/g) indiquant une modification morphologique au niveau de la surface externe des cendres et la présence de nouvelles phases certainement hydratées, ce qui sera confirmé plus loin.

IV - 3.3. MASSE VOLUMIQUE

Le Tableau IV-3 indique les masses volumiques obtenues pour les cendres de désulfuration primaire LRDP et mixte LMDM. Ces deux masses volumiques, 2,50 et 2,27 g/cm³, respectivement pour la cendre LRDP et LMDM sont très proches et voisines de la masse volumique d'une cendre silico-alumineuse située entre 2,0 et 2,8 (Tableau II-2). Les phases calciques résultant des procédés de désulfuration possèdent des masses volumiques comprises entre 2 et 3 g/cm³ [HAN77] :

- chaux vive : $\rho = 3,25 \text{ à } 3,38 \text{ g/cm}^3$
- chaux éteinte : $\rho = 2,24 \text{ g/cm}^3$
- calcite : $\rho = 2,71 \text{ g/cm}^3$
- anhydrite : $\rho = 2,61 \text{ g/cm}^3$
- gypse : $\rho = 2,32 \text{ g/cm}^3$.

TABLEAU IV-3

Masse volumique (g/cm³) de la cendre LRDP et LMDM

Cendre de désulfuration	Masse volumique (g/cm ³)
LRDP	2,50
LMDM	2,27

IV - 4. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

IV - 4.1. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique des deux échantillons est reportée dans le Tableau IV-4. La concentration massique en oxydes acides (SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃) est de 34,7 % pour la cendre de LRDP et de 49,4 % pour celle de LMDM. Ces valeurs suggèrent qu'elles appartiennent à la classe C (cendres volantes contenant un taux de calcium important), définie dans le chapitre II-4.1, mais elles diffèrent de la véritable classe C ; le taux élevé de calcium contenu dans ces cendres provient des procédés de désulfuration et non pas de la nature du charbon produisant les déchets.

Avec un rendement de désulfuration de 56,9 %, la cendre de désulfuration primaire LRDP contient 3,8 % en masse de SO₃, contre 5,8 % en masse pour la cendre de désulfuration mixte avec un rendement de désulfuration voisin de 90 %. La cendre silico-alumineuse LM, n'ayant pas subi de désulfuration, contient quant à elle 0,8 % en masse de SO₃ (Tableau II-5).

La cendre LRDP contient une quantité énorme de chaux libre, 22,9 % en masse contre 1,5 % en masse pour la cendre LMDM et 0 % en masse pour une cendre silico-alumineuse LM (Tableau II-5).

TABLEAU IV-4

Composition chimique en pourcentage massique d'oxydes des cendres désulfurées LRDP et LMDM obtenue par fluorescence X

Composition chimique	LRDP	LMDM
	(% massique)	
SiO ₂	18,0	27,3
Al ₂ O ₃	12,2	17,0
Fe ₂ O ₃	4,5	5,1
K ₂ O	1,7	1,3
MgO	1,8	1,8
Na ₂ O	0,07	0,15
TiO ₂	0,03	0,68
P ₂ O ₅	0,03	0,26
Mn ₂ O ₃	0,07	0,10
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02
CaO	41,2	19,4
SO ₃	3,8	5,4
Perte au feu 110°C à 975°C	15,4	21,4
Total	98,8	99,9
Etuve à 110°C	0,0	5,0
CaO libre Leduc	22,9	1,5

La perte au feu à 110°C correspond à l'eau libre. L'échantillon de LMDM contient 5 % en masse d'eau libre, provenant du second procédé de désulfuration, alors que l'échantillon de LRDP est parfaitement sec.

La perte au feu à 975°C traduit l'évaporation de l'eau chimiquement liée dans les composés hydratés, le départ du CO₂ provenant de la décarbonatation de la calcite et l'élimination des particules imbrûlés. La perte au feu est plus importante pour l'échantillon de LMDM (21,4 % en masse) que pour celui de LRDP (15,5 % en masse). Cela indique que la cendre de désulfuration mixte contient plus de composés hydratés et/ou carbonatés que la cendre de désulfuration primaire.

D'après le Tableau IV-4, on peut déduire que les phases calciques et les imbrûlés représentent 60,5 % en masse de la cendre LRDP et 46,2 % en masse de la cendre LMDM. Cette somme est obtenue en additionnant le pourcentage massique en CaO, en SO₃ et la perte au feu à 975°C.

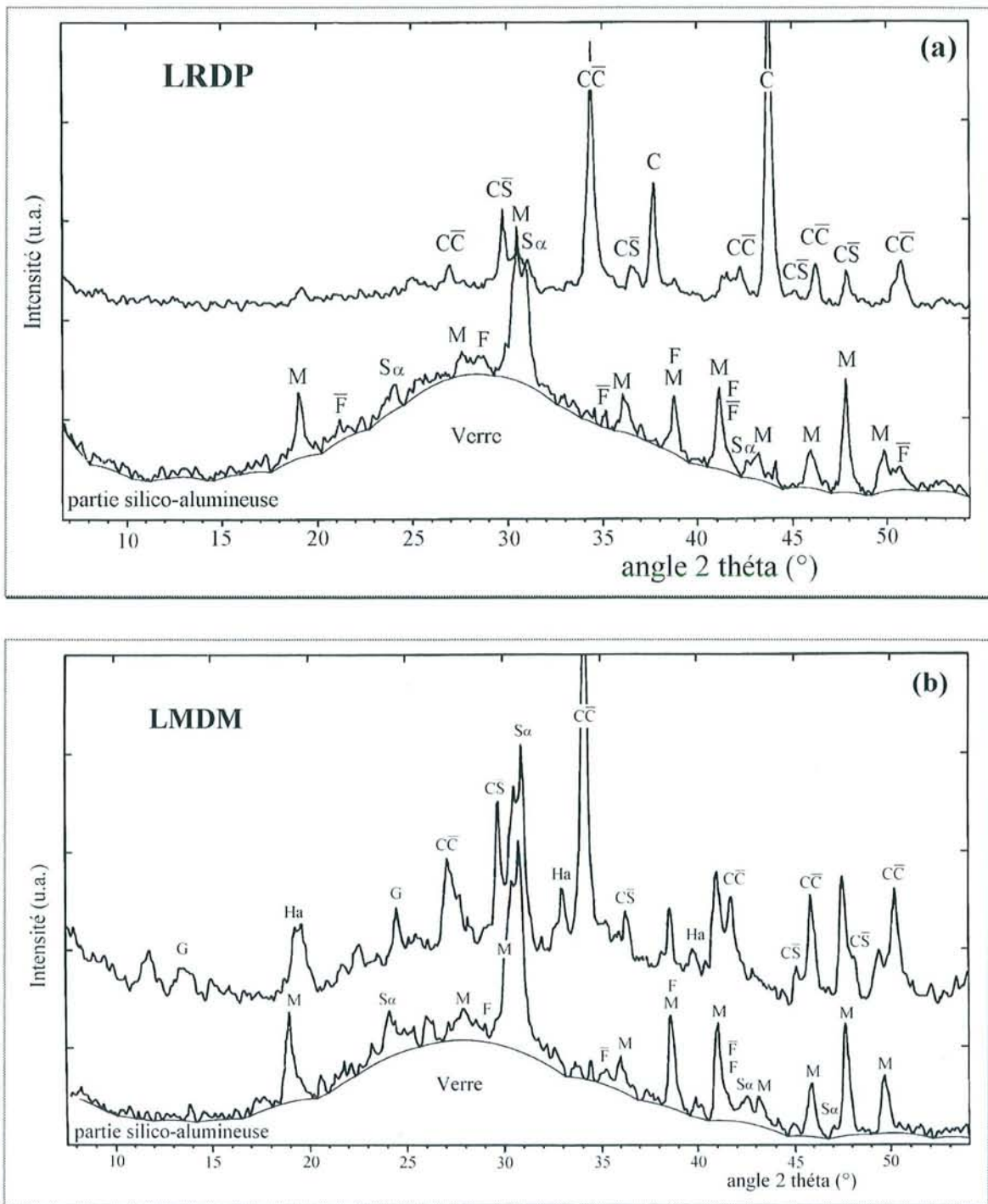


FIGURE IV-2

(a) Diffractogramme de la cendre LRDP (haut) et de sa partie silico-alumineuse (bas)
 (b) Diffractogramme de la cendre LMDM (haut) et de sa partie silico-alumineuse (bas)
 ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ - M = mullite ; G = gypse ; Ha = Hannebachite ;
 $S\alpha$, C, $C\bar{C}$, $C\bar{S}$, CH, F et \bar{F} : notations cimentières).

IV - 4.2. CARACTERISATION MINERALOGIQUE

Pour bien caractériser par diffraction des rayons X la partie silico-alumineuse des cendres de désulfuration, les phases calciques ont été éliminées par plusieurs lavages successifs en solution aqueuse acidifiée ($\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$), suivis d'une filtration et d'un séchage à 110°C . La Figure IV-2 présente les diffractogrammes de rayons X, entre $2\theta = 8^{\circ}$ et $2\theta = 54^{\circ}$, de la cendre LRDP (a), LMDM (b) et de leur partie silico-alumineuse respective.

La partie silico-alumineuse des cendres montre clairement le halo caractéristique du verre dont le maximum est situé à 28° , ce qui correspond à $d = 3,70 \text{ \AA}$, comme nous l'avons vu au chapitre II-4.2.1. et signifiant que la phase amorphe est en majorité constituée par des oxydes acides (SiO_2 , Al_2O_3) [DIA83].

Les phases cristallisées contenues dans la partie silico-alumineuse des deux cendres de désulfuration, sont celles rencontrées habituellement dans les cendres volantes de classe F : la mullite, le quartz alpha, la magnétite et l'hématite. Le charbon utilisé est du charbon lorrain pour la cendre silico-calcique LRDP et pour la cendre sulfitée LMDM, mais également pour la cendre silico-alumineuse LM. La partie silico-alumineuse de ces cendres de désulfuration devrait donc avoir la même composition minérale que la cendre silico-alumineuse LM (Tableau II-6) en négligeant la variabilité des résultats due à l'échantillonnage. Les mesures de QDRX montrent qu'il en est ainsi ; elles contiennent donc 24,7 % de mullite, 8,7 % de quartz α , 4,0 % de magnétite, 0,6 % d'hématite et 62,0 % de phase vitreuse.

Les autres phases cristallisées représentent la partie calcique des échantillons. La cendre de désulfuration primaire LRDP contient de la calcite, de la chaux vive et de l'anhydrite. La cendre de désulfuration mixte LMDM contient de la calcite, de l'anhydrite, du gypse et de l'hannebachite (sulfite de calcium hemihydraté) mais pas de chaux libre.

IV - 4.3. OBSERVATIONS AU MEB

Les échantillons LRDP et LMDM ont été observés au microscope électronique à balayage.

IV - 4.3.1. Aspect général

La Figure IV-3 présente l'aspect général et l'analyse EDS élémentaire des cendres de désulfuration primaire LRDP (photo 3a) et mixte LMDM (photo 3b).

Les deux échantillons contiennent les phases caractéristiques (sphères principalement, imbrûlés..., voir chapitre II-2.3.2.) de la cendre volante silico-alumineuse et des phases calciques. L'analyse EDS révèle les éléments Si, Al, Mg, K, Fe et Ti représentatifs de la partie silico-alumineuse des cendres, les éléments Ca et S pour la cendre LRDP et Ca, S et Cl pour la cendre LMDM, représentatifs de la partie calcique des cendres de désulfuration.

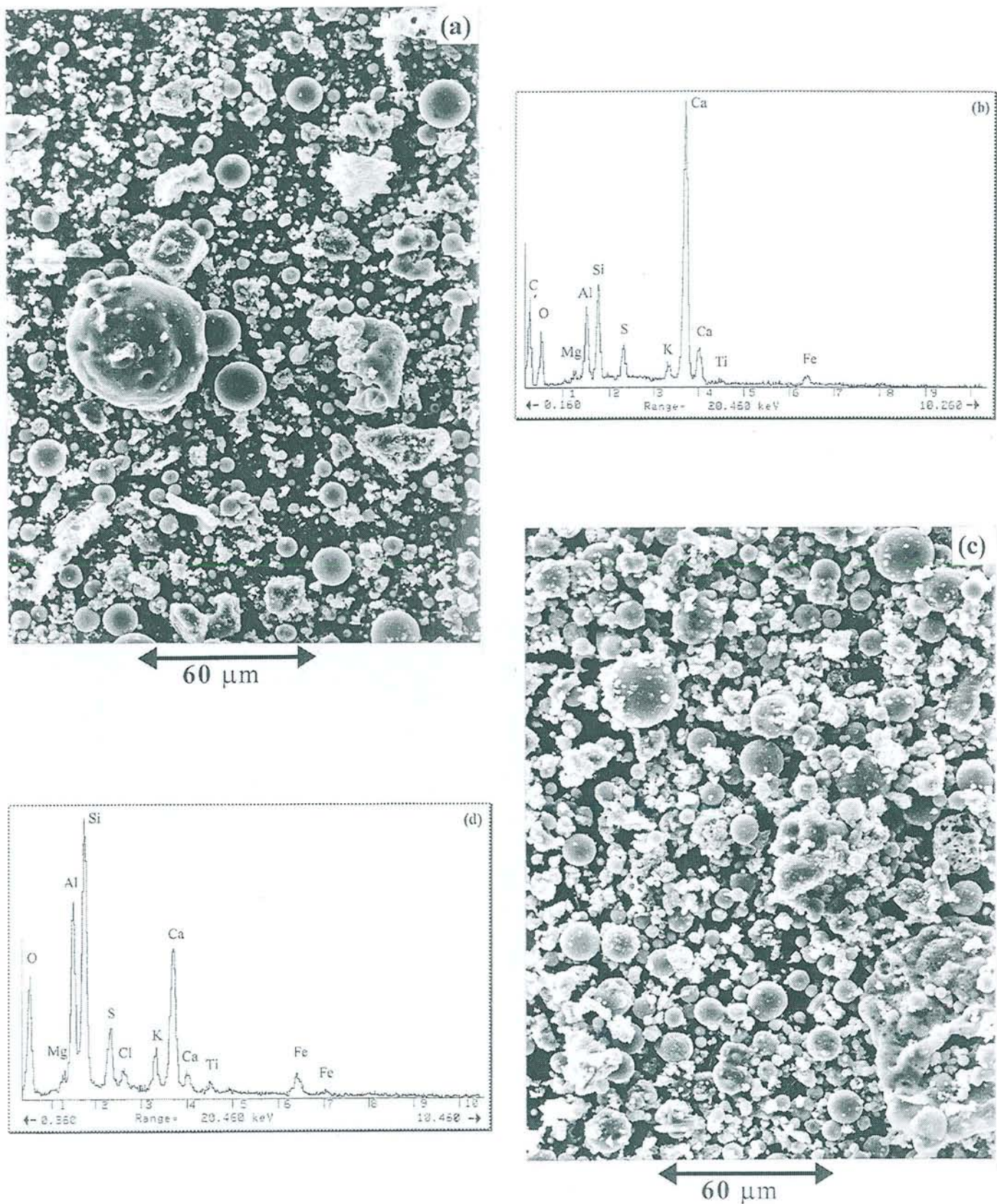


FIGURE IV-3

Vue d'ensemble des cendres étudiées - MEB

*(a) Aspect général et (b) spectre EDS moyen de la cendre LRDP,
(d) Aspect général et (d) spectre EDS moyen de la cendre LMDM*

Les différents composés des phases silico-alumineuses et calciques semblent former des amas dans la cendre LMDM alors qu'ils ne sont pas liés dans la cendre LRDP.

Le chlore contenu dans la cendre LMDM, et pas dans la cendre LRDP, provient du charbon qui contient, rappelons-le, 0,3 % en masse de chlore (chapitre IV-2.1.). Le chlore est piégé dans l'eau lors du second procédé de désulfuration, alors qu'il est éliminé dans les fumées avec le reste du dioxyde de soufre lors de la première désulfuration.

IV - 4.3.2. Aspect des différentes phases

Dans le but d'identifier les différentes parties des cendres de désulfuration (silico-alumineuses et calciques), de visualiser les modifications entraînées par les systèmes de désulfuration primaire et mixte, nous avons observé à plus fort grossissement ces deux cendres désulfurées.

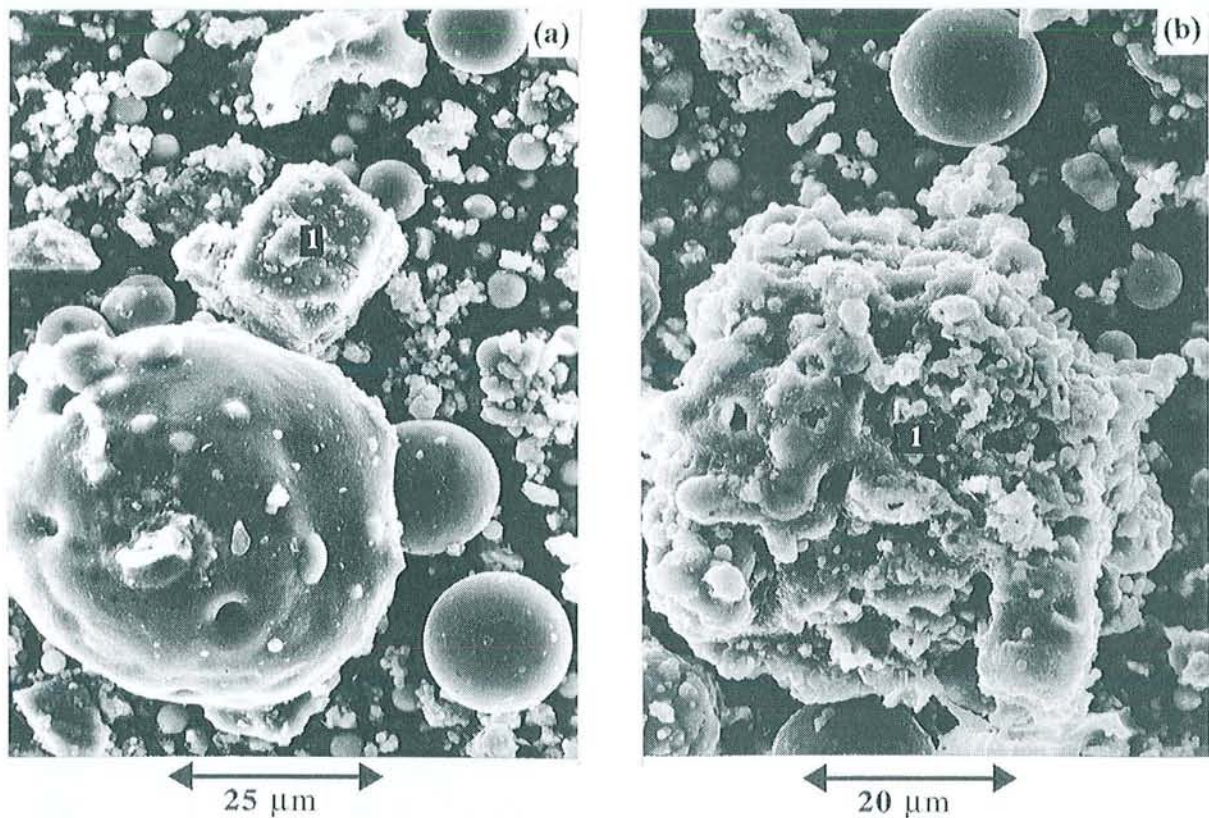


FIGURE IV-4

(a) Cendres intactes et (b) phases calciques isolées présentes dans la cendre LRDP- MEB.

Cendre de désulfuration primaire LRDP : la Figure IV-4 présente deux photos 4a et 4b de la cendre de désulfuration primaire LRDP. La partie silico-alumineuse des cendres est clairement isolée (sphères visibles sur les photos 4a et 4b) des phases calciques. On remarque dans les fines, la présence de particules de formes irrégulières souvent agglomérées en amas. La photo 4b, indice 1, montre un ensemble de phases calciques (CaO, CaCO₃ et CaSO₄). Au centre de la photo 4a, un bloc massif (indice 1) contenant une majorité de calcium et de soufre est visible. Il peut s'agir de chaux vive ou de calcite recouverte d'anhydrite. La surface des sphères est intacte, et montre que la partie silico-alumineuse des cendres volantes n'a pas été attaquée durant le procédé de désulfuration primaire.

Cendre de désulfuration mixte LMDM : toutes les observations appuient le fait que la cendre LMDM est un système beaucoup plus complexe que celui de la cendre de désulfuration primaire LRDP. La Figure IV-5 présente une zone (photo 5a) où la partie silico-alumineuse de la cendre est emprisonnée dans une phase sans forme bien définie. L'analyse EDS, spectre b, sur le point marqué 1 montre que cette phase liante contient, outre les éléments caractéristiques des cendres (silicium, aluminium, potassium), du calcium en grande quantité, du soufre et en plus faible quantité du chlore. Elle est certainement constituée d'un gel C-S-H contenant du chlore et d'autres impuretés. Mais, on ne peut écarter la présence de sulfate ou de sulfite de calcium. La présence d'ettringite n'est pas non plus exclue. La photo 5c montre un amas contenant une majorité de calcium, du soufre et du chlore (analyse EDS, spectre d, au point marqué 1). Cet amas en forme de "boulette" est probablement constitué de sulfate ou sulfite de calcium mêlé avec du chlorure de calcium, composé déliquescent et donc sans forme cristalline bien définie.

IV - 4.3.3. Aspect des différentes phases contenues dans la cendre LMDM après lavage à l'eau froide

Un lavage à l'eau froide et à pH neutre de l'échantillon LMDM a permis d'éliminer les composés les plus solubles tels que CaCl₂.xH₂O et les sulfates.

La Figure IV-6 présente le liant entre les sphères (photo 6a) et un amas (photo 6c) après ce traitement. D'après l'analyse EDS (spectre b) au point marqué 1 sur la photo 6a, le liant entre les sphères contient du calcium, du silicium et du chlore. Il s'agit donc bien, comme nous l'avions supposé auparavant (Figure IV-5) d'un gel C-S-H contenant du chlore. Le chlore est donc présent sous deux formes, soluble dans le chlorure de calcium, et insoluble dans des composés tel que le chloro-CSH.

La sphère, à la surface non lisse, visible sur la Figure IV-6a, est recouverte par des petits grains traduisant un début d'attaque de la phase vitreuse par les phases calciques.

Le spectre EDS (spectre 6d) au point marqué 1 de la photo 6c, montre très nettement la diminution des éléments chlore et soufre par rapport aux amas analysés avant lavage (spectre

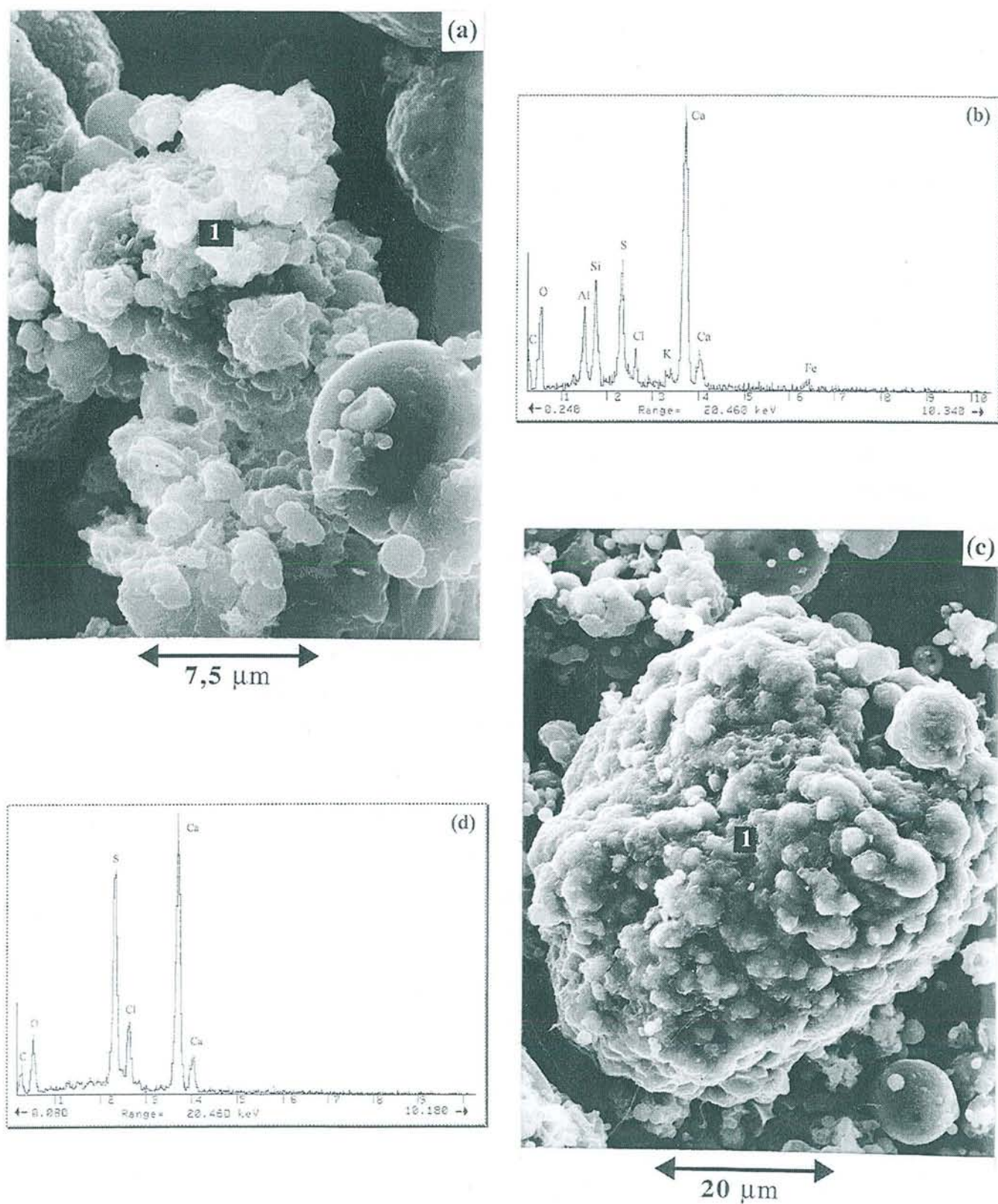


FIGURE IV-5

Phases hydratées et amas chlorés présents dans la cendre LMDM- MEB
(a) Phases hydratées entre les sphères et (b) spectre EDS au point 1,
(c) Amas chlorés et (d) spectre EDS au point 1.

EDS 5d, photo 5d). Le sulfate de calcium et le chlorure de calcium ont bien été éliminés. Le sulfite de calcium hemihydraté moins soluble que le sulfate est, d'après l'analyse EDS, présent dans cet amas avec probablement de la calcite.

IV - 4.3.4. Aspect des "amas de poudre" contenus dans la cendre LMDM

Lors de la présentation des échantillons (chapitre IV-2.2.), nous avons signalé la présence "d'amas durs" de 1 ou 2 centimètres de diamètre dans les échantillons de cendres sulfitées. Il est intéressant de les observer au MEB afin de caractériser le début de réactivité hydraulique résultant de la désulfuration secondaire.

La Figure IV-7 montre que les phases cimentières : chloro-CSH (photo 7a), chloro-ettringite (photo 7c) et chloro-aluminate (photo 7e) sont présentes dans "des amas durs" de la cendre sulfitée LMDM. Le gel C-S-H contient donc du chlore et se trouve concentré dans ces "amas durs". S. Diamond [DIA76] décrit ce C-S-H de type II comme "réticulé".

La photo 7c montre des aiguilles (longueur variant du micron à 4,5 μm , largeur pouvant atteindre 0,7 μm et épaisseur voisine de 0,3 μm) contenant du calcium, de l'aluminium, du silicium, du soufre et aussi du chlore. Il s'agit certainement de cristaux de chloro-ettringite contenant du silicium. Ce composé est également observé lors de l'attaque d'un ciment Portland par CaCl_2 [CON82].

Un diffractogramme de rayons X, présenté de $2\theta = 8^\circ$ à $2\theta = 52^\circ$ sur la Figure IV-8, effectué sur ces "amas durs" confirme la présence d'ettringite. Les autres phases cristallisées identifiées sur ce diffractogramme sont calciques (calcite, anhydrite, gypse, hannebachite, portlandite) et silico-alumineuses (mullite, quartz alpha et magnétite).

La photo 7e présente des plaquettes hexagonales (longueur $\sim 2 \mu\text{m}$, largeur $\sim 1 \mu\text{m}$ et épaisseur $\sim 0,5 \mu\text{m}$). D'après l'analyse EDS (spectre 7f), elles sont constituées de calcium, de chlore et d'aluminium ; il s'agit de monochloro-aluminate de calcium hydraté [CON82]. Cet aluminate calcique est cristallisé ; par DRX (Figure IV-8), on détecte uniquement la raie principale située vers $2\theta = 12,7^\circ$, car il est présent en faible quantité.

Remarque : la fiche ASTM n° 42-558 qui correspond au monochloro-aluminate de calcium hydraté : $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ indique la raie principale à $2\theta = 13,0^\circ$. Ce décalage de la distance interréticulaire d_{002} provient de substitutions anioniques ou/et variation du taux d'hydratation pouvant être observées dans les phases AFm [AHM68].

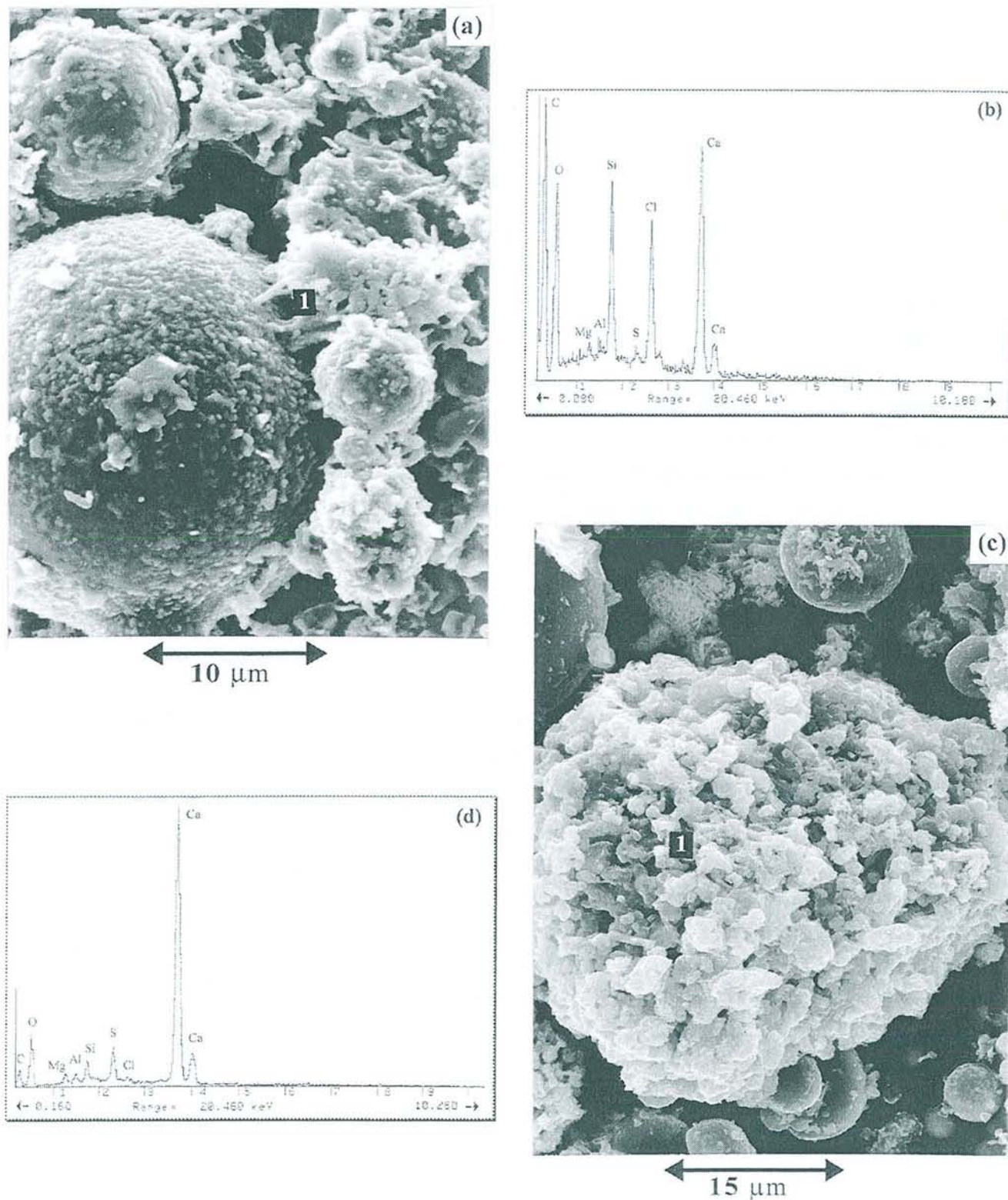


FIGURE IV-6

Aspect de la cendre LMDM après lavage à l'eau froide - MEB
(a) Liant entre les sphères et (b) spectre EDS au point marqué 1,
(c) Amas et (d) spectre EDS au point marqué 1.

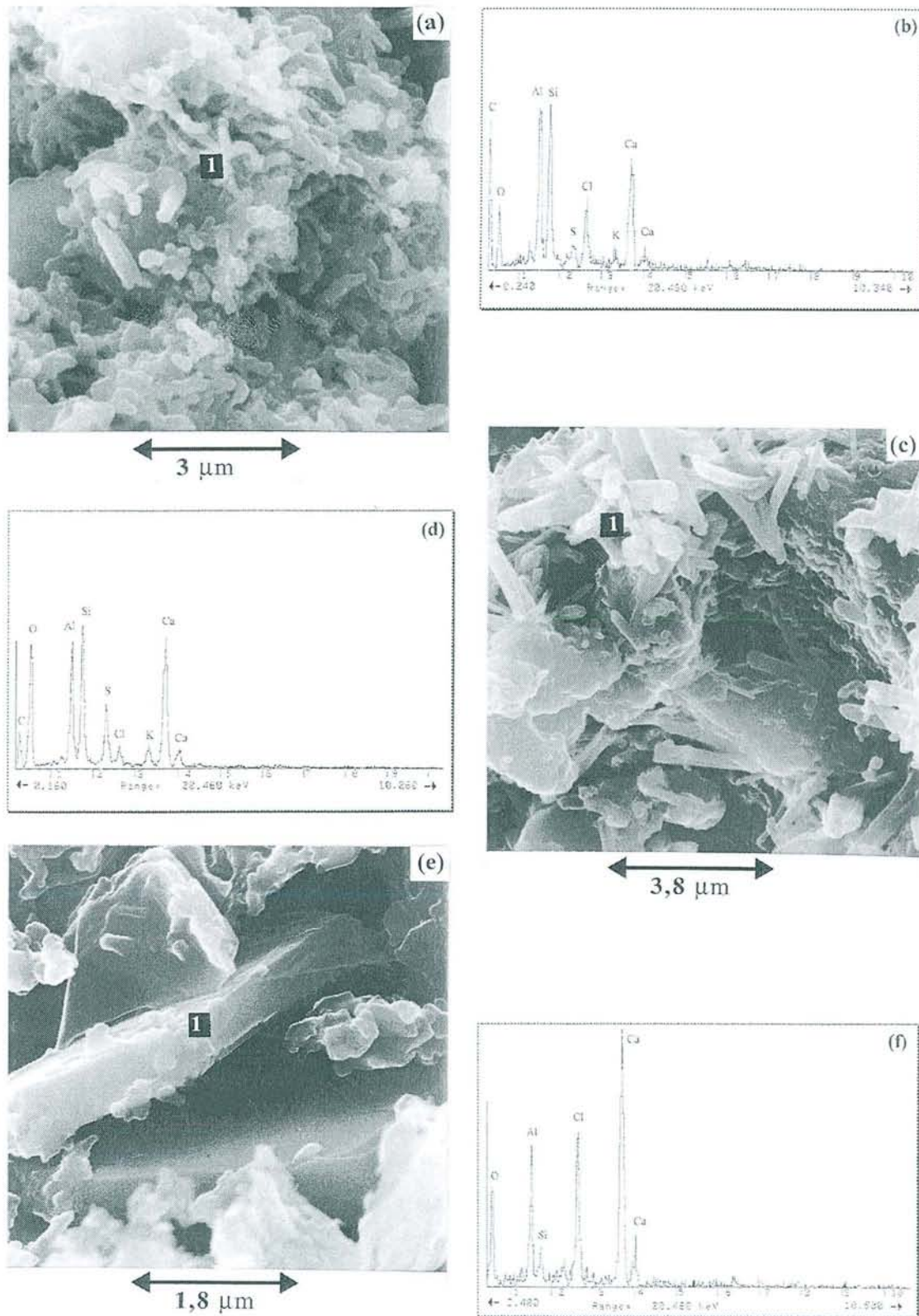


FIGURE IV-7

Aspect des "amas durs" contenus dans la cendre LMDM- MEB
 (a) Chloro-CSH et (b) spectre EDS au point marqué 1,
 (c) Chloro-ettringite et (d) spectre EDS au point marqué 1,
 (e) Chloro-aluminate et (f) spectre EDS au point marqué 1.

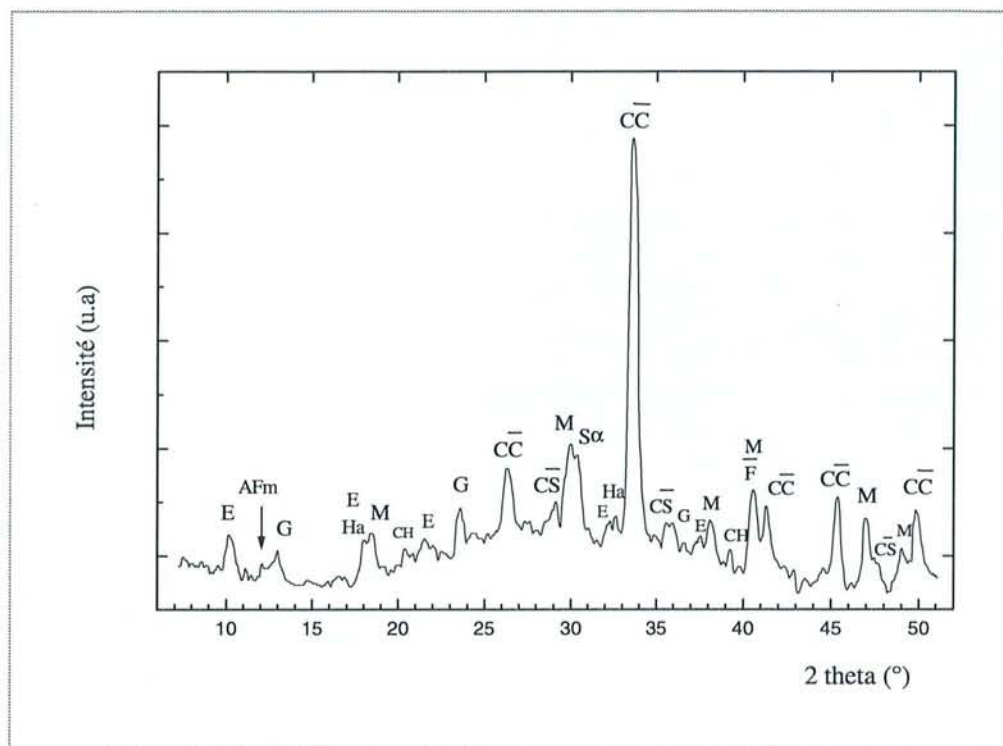


FIGURE IV-8

Diffractogramme des "amas durs" contenus dans la cendre LMDM ($\lambda=1,7889 \text{ \AA}$ - M = mullite ; G = gypse ; Ha = hannebachite ; E = ettringite ; AFm = chloro-aluminate ; S α , C \bar{C} , C \bar{S} , CH et \bar{F} : notations cimentières).

IV - 4.3.5. Bilan MEB

Cendre de désulfuration mixte LMDM : l'étude au MEB confirme bien la complexité du système qu'est la cendre sulfitée. La désulfuration par ajout d'eau et de chaux en aval modifie considérablement l'état des cendres. Un début de prise hydraulique caractérisée par la présence de phases cimentières hydratées dans les "amas durs" (gel C-S-H contenant du chlore, chloro-ettringite et chloro-aluminates) est observé.

La présence de chlorure soluble, composé hygroscopique, explique notamment l'humidité (étuve à 110°C : 5,0 %) des cendres sulfitées. Après un passage à 120°C lors de la désulfuration en aval la cendre ne devrait pas contenir d'eau libre.

Cendre de désulfuration primaire LRDP : l'étude au MEB montre que la cendre silico-calcaïque est constituée d'une partie silico-alumineuse (majorité de sphères) et d'une partie calcaïque séparées (majorité d'amas constitués de particules fines), contrairement à la cendre LMDM.

IV - 4.4. ETUDE DES PHASES CALCIQUES DE LA CENDRE LRDP

Comme la cendre LRDP s'est avérée la plus intéressante du point de vue des propriétés de liant hydraulique (voir chapitre V), une étude complémentaire par microsonde et MET a été réalisée.

Cette étude a surtout pour but de bien caractériser les phases calciques, les phases silico-alumineuses étant semblables à celles des cendres de classe F exposées dans le chapitre II.

IV - 4.4.1. Microsonde

La cendre LRDP a été préparée sous forme de coupe métallographique pour une analyse à la microsonde. Afin d'éviter l'hydratation et la solubilisation de la chaux vive et de l'anhydrite le polissage est réalisé en utilisant du kerdane comme lubrifiant.

Les résultats des analyses sont reportés dans le Tableau IV-5. Ils confirment les résultats DRX, à savoir : présence de CaO, CaCO₃ et CaSO₄ uniquement comme phase calcique dans la cendre LRDP.

TABLEAU IV-5

Composition (% massique) des phases calciques de la cendre LRDP - Microsonde

Analyse	CaO	SO ₃	MgO	Somme	Phases calciques
1	58,9	0,0	0,0	58,9	CaO
2	58,6	0,9	0,36	59,9	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
3	43,6	5,2	0,0	48,8	CaO, CaSO ₄
4	73,6	1,52	0,38	75,5	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
5	64,8	26,8	0,36	92,0	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
6	70,0	1,34	0,25	71,6	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
7	62,8	0,50	0,36	63,7	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
8	44,6	9,0	0,52	54,1	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
9	61,7	0,30	0,0	62,0	CaO, CaSO ₄
10	69,3	0,36	0,32	70,0	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
11	60,6	5,4	0,0	66,0	CaO, CaSO ₄
12	52,6	0,0	0,34	52,9	CaCO ₃
13	63,1	1,95	0,25	65,3	CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃
14	64,6	0,46	0,0	65,1	CaO, CaSO ₄
15	44,7	0,52	0,0	45,2	CaO, CaSO ₄
16	60,7	0,47	0,0	61,2	CaO, CaSO ₄
17	65,7	5,8	0,0	71,5	CaO, CaSO ₄
18	69,3	0,0	0,0	69,3	CaO

Remarques : - les coupes métallographiques sur ce type de matériau ne sont pas faciles à réaliser. Les produits sont fins, dispersés et poreux, par exemple la chaux et l'anhydrite sont concentrées dans les fractions fines [BOC94], ce qui explique la difficulté de boucler les analyses à 100 %. Le faisceau électronique ($1 \mu\text{m}^3$) est parfois plus large que les particules et déborde sur la résine.

- le carbone, élément trop léger n'est pas dosé.
- on suppose que la calcite contient en impureté du magnésium.

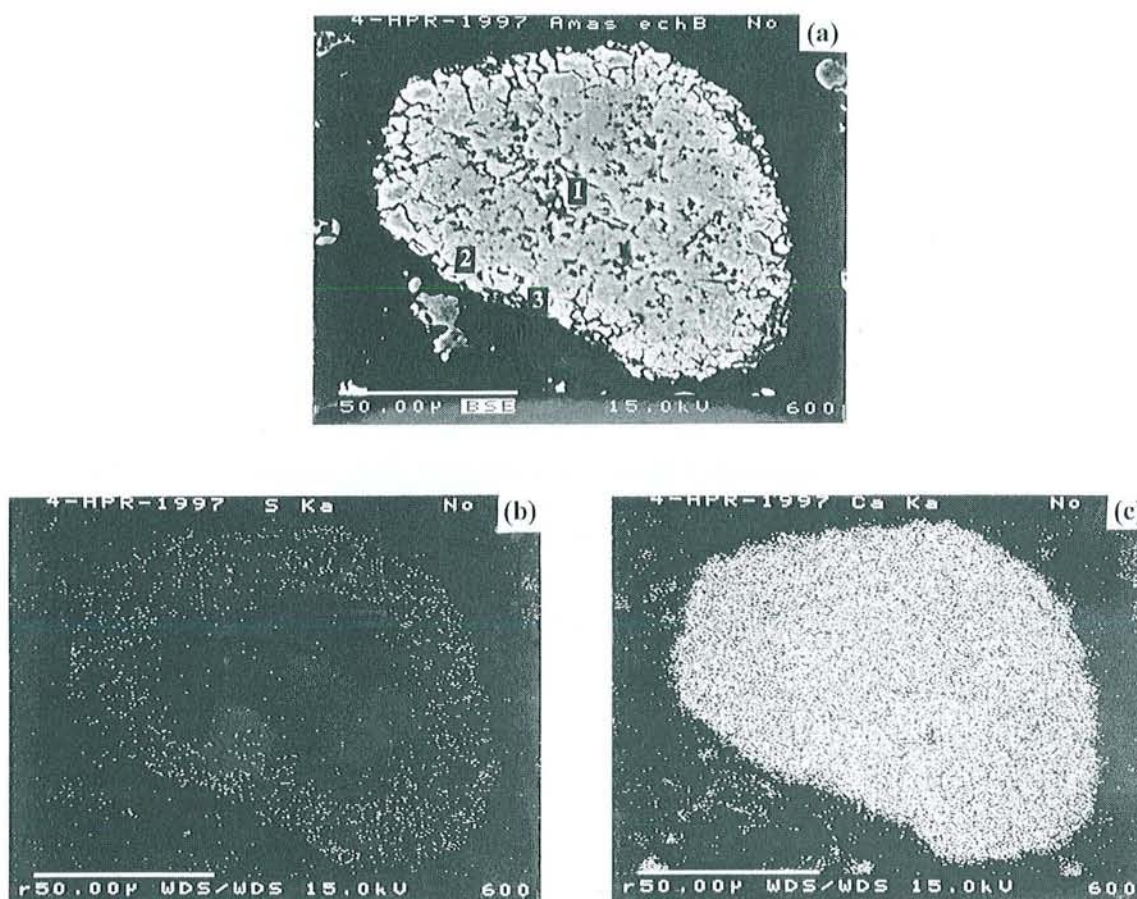


FIGURE IV-9

Amas de chaux entouré d'anhydrite - Microsonde

- (a) Image en BSE d'un amas de phases calciques, points d'analyses 1, 2 et 3,
(b) Imagerie X du soufre sur l'amas, (c) Imagerie X du calcium sur l'amas.

La Figure IV-9a montre 'un énorme grain' (100 μm) sur lequel les analyses 1, 2 et 3 (Tableau IV-5) ont été réalisées. Des images en électrons rétrodiffusés (9b et 9c) montrent que le grain est constitué d'un cœur de chaux (CaO) entouré par une gaine de CaSO_4 et de CaCO_3 . Ce résultat est en accord avec une représentation schématique du processus de formation du sulfate de calcium à partir d'un système de désulfuration primaire par injection de réactif dans la chaudière [CHU90].

Les points d'analyse (4 à 18) concernent généralement des particules beaucoup plus petites. Les éléments soufre et calcium sont finement dispersés dans tout l'échantillon. Ils se reportent à des grains contenant toujours un peu d'anhydrite. Seuls les points 1 et 18 se situent au cœur d'un amas (photo 9a) composé uniquement de chaux vive. Par un phénomène d'adsorption gaz-solide, SO_2 diffuse dans les grains de chaux, à partir de la surface.

Remarque : comme il y a un large excès de CaO par rapport au dioxyde de soufre à fixer (22,9 % de chaux libre pour 6,5 % de sulfates dans la cendre LRDP, voir plus loin), des grains de chaux isolés sont également présents dans l'échantillon.

La chaux vive, l'anhydrite et la calcite ne présentent pas de morphologie particulière à l'échelle du micron. Elles se retrouvent dans des amas constitués par des grains de très petite taille dont la forme n'est pas discernable. L'analyse à une échelle plus petite s'avère nécessaire.

IV - 4.4.2. Microscope électronique en transmission (MET)

La Figure IV-10 présente les phases calciques observées au MET. La photo 10a montre un cristal de calcite (vérifié par EELS), de diamètre voisin de 0,6 μm , la photo 10b un amas de chaux vive (pas de carbonates), de taille voisine de 1,2 μm , la photo 10c un amas contenant de la chaux vive, de la calcite et de l'anhydrite.

La majorité des particules analysées contiennent toujours plus ou moins de soufre. Toutes ces phases calciques n'ont pas cristallisé selon une morphologie particulière. Elles sont probablement plus réactives dans cet état que si elles étaient sous une forme mieux cristallisée.

IV - 4.4.3. Bilan

L'étude des phases calciques contenues dans la cendre de désulfuration primaire LRDP a permis de constater que la chaux vive est généralement entourée d'une fine couche d'anhydrite. Cette pellicule permet sans doute de diminuer la carbonatation et l'extinction de cette chaux. Il est bien sûr préférable de conserver la cendre à l'abri de l'humidité mais aussi de l'air contenant le CO_2 atmosphérique pour conserver au mieux sa réactivité.

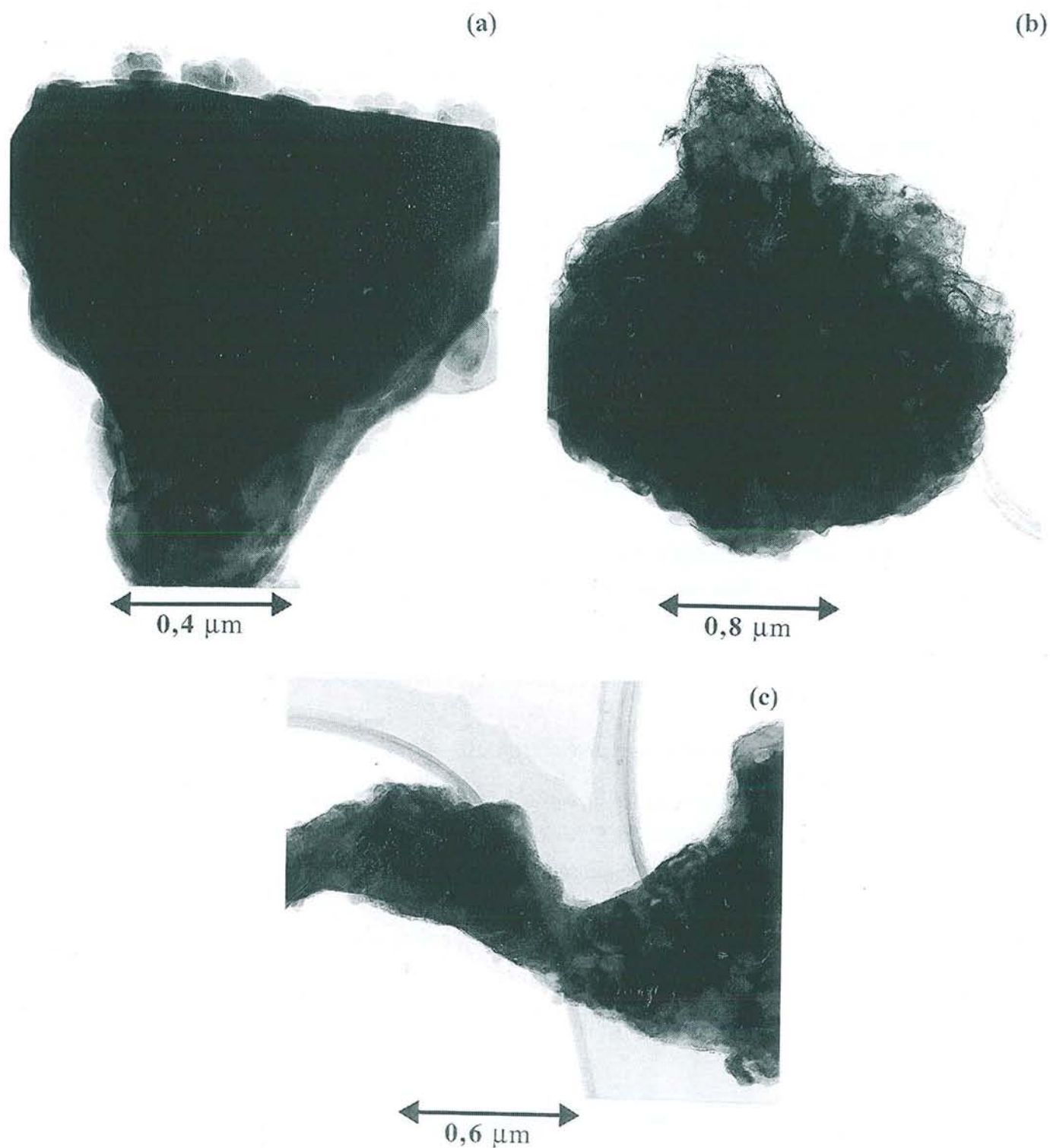


FIGURE IV-10

Phases calciques de la cendre LRDP - MET

(a) Grain de calcite, (b) Amas de chaux vive,

(c) Amas de chaux vive contenant peu de calcite et recouvert par de l'anhydrite.

Remarque : si la cendre silico-calcique est conservée à l'abri de l'humidité mais pas de l'air (dans une pièce par exemple), une pellicule de calcite entourant la chaux vive peut se former. Ce qui peut entraîner à très long terme une diminution de la quantité de chaux vive et surtout celle-ci peut devenir prisonnière de la gaine de calcite néoformée. Ce phénomène entraînerait une solubilisation beaucoup plus lente de la chaux vive emprisonnée compte tenu de la faible solubilité de la calcite (voir annexe 1.). Des problèmes de gonflement pourraient alors intervenir dans les éprouvettes confectionnées à partir des cendres LRDP.

Les phases calciques de très petite taille sont souvent regroupées en amas. La finesse des particules jouera un rôle non négligeable lors de l'hydratation de ces cendres silico-calciques. La solubilité de l'anhydrite, l'extinction de la chaux vive seront accélérées. La réactivité pouzzolanique dépend fortement de la finesse des composés.

IV - 4.5. SOLUBILITE EN MILIEU AQUEUX

IV - 4.5.1. pH et conductivité

Le pH et la conductivité des cendres de désulfuration mises en solution aqueuse sont mesurés en fonction du rapport solide /eau. Les courbes obtenues pour les échantillons LRDP et LMDM se trouvent Figure IV-11a,b.

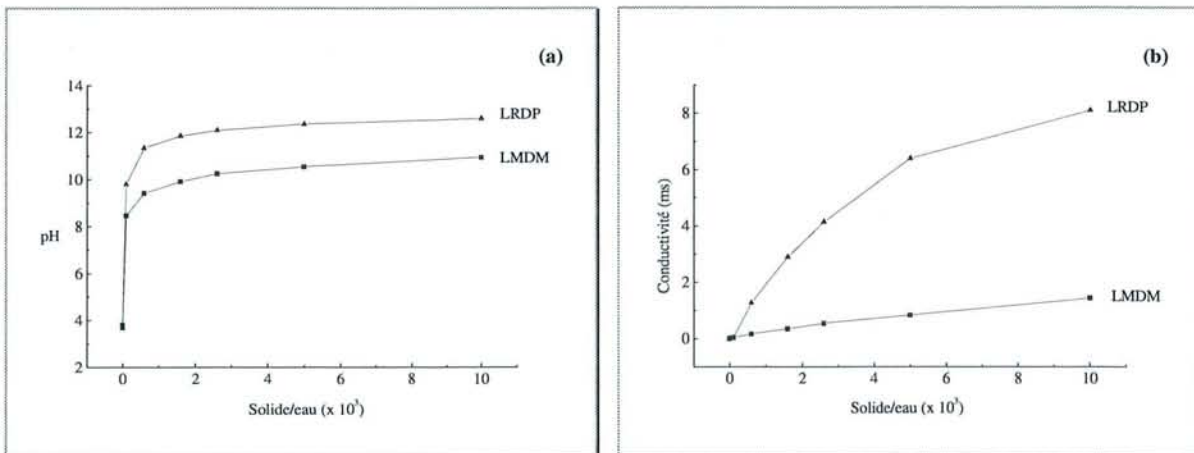


FIGURE IV-11

Comportement en milieu aqueux des cendres LRDP et LMDM

(a) pH en fonction du rapport solide/eau,

(b) Conductivité (ms) en fonction du rapport solide/eau.

La courbe de variation du pH (Figure IV-11a) indique que la cendre de désulfuration primaire LRDP est la plus basique. Sa valeur de pH, 12,6, est fixée par la présence de chaux

libre. La valeur de pH, 10,0, pour la cendre de désulfuration mixte LMDM, est fixée par la calcite, le gypse et la portlandite (non détectée par DRX mais visible par ATG et DSC, voir plus loin).

La conductivité (Figure IV-11b) et, corrélativement, la solubilité sont plus importantes pour la cendre LRDP que pour la cendre LMDM. Pour un rapport solide/eau de 1/100, la conductivité de la cendre LRDP est voisine de 8 ms contre seulement 1 ms pour la cendre LRDM. Rappelons que celle de la cendre silico-alumineuse LM est voisine de 0,4 ms, toujours pour un rapport solide/eau de 1/100. Le Tableau IV-6 indique la solubilité (g/l), des différentes phases calciques présentes dans les cendres étudiées, d'après "Handbook of Chemistry and Physics" [HAN77].

TABLEAU IV-6

Solubilité (g/l) des différentes phases calciques contenues dans les cendres désulfurées, d'après [HAN77]

Phase calcique	Ca(OH) ₂	CaSO ₄ (naturel)	CaSO ₄ .2H ₂ O (naturel)	CaCO ₃ (naturel)	CaSO ₃ .2H ₂ O ^(*)	CaCl ₂ .2H ₂ O
Solubilité (g/l)	1,85 (0°C)	2,09 (30°C)	2,41	0,014 (25°C)	0,043 (18°C)	977,0 (0°C)

^(*) pas de donnée de solubilité concernant CaSO₃.0,5H₂O.

Remarques : - si on met 3 g de chaux dans un litre d'eau déminéralisée (quantité supérieure à la saturation) on obtient une conductivité de 7,3 ms pour un pH de 12,6.

- si on met 2 g de gypse (Prolabo) dans un litre d'eau déminéralisée (quantité proche de la saturation) on obtient une conductivité de 1,4 ms pour un pH de 6,1.

- si on met 1 g de calcite dans un litre d'eau déminéralisée (quantité supérieure à la saturation) on obtient une conductivité de 0,035 ms pour un pH de 9,8.

Les solubilités de la portlandite, de la calcite, de l'anhydrite et du gypse en fonction du pH sont indiquées en annexe 1.

La valeur de 8 ms obtenue pour la cendre LRDP est donc essentiellement due à la solubilisation de la chaux et du sulfate de calcium. Le palier n'est pas encore atteint, contrairement à la variation de pH, car la quantité de sulfate de calcium (0,65 g) dans 10 g de cendres est totalement passée en solution dans un litre d'eau, d'autant plus que l'anhydrite est plus soluble à pH = 12,6 (voir annexe solubilité). Il aurait fallu mettre plus de 30 grammes de cendres LRDP dans un litre d'eau déminéralisée (soit un rapport solide/eau de 3/100) pour atteindre le palier de saturation.

De même, pour la cendre LMDM, la courbe de la conductivité ne présente pas de palier car la solution n'est pas saturée en sulfate, ni en chlorure de calcium.

Fraction soluble : la fraction soluble de la solution contenant un rapport solide/eau de 1/100 est étuvée puis pesée. Elle est plus importante pour la cendre LRDP, 30 % en masse, contre 11 % en masse pour la cendre LMDM.

La fraction soluble reprécipitée de chacune des cendres a été analysée par DRX, DSC et par dosage chimique (voir paragraphes suivants), celle de la cendre LRDP contient une majorité de chaux éteinte et du sulfate de calcium. Celle de la cendre sulfitée LMDM contient, quant à elle, des chlorures (aspect pâteux du précipité et test des chlorures positif). En revanche, elle ne contient pas de sulfites, qui pourtant sont présents dans la partie insoluble (identifiés par DRX et DSC).

Remarque : les résultats d'une étude sur des pâtes contenant des cendres sulfitées et donc de l'hannebachite confirment que le sulfite hemi-hydraté ne s'oxyde pas en sulfate et ne participe pas à la formation de composés hydratés. Ainsi, après deux ans de conservation des pâtes en milieu humide, le sulfite de calcium hemi-hydraté est toujours présent. Ce fait est confirmé par les travaux de B. Husson [HUS91].

Fraction insoluble : les phases communes contenues dans la fraction insoluble des deux cendres, en plus des minéraux considérés comme inertes (la mullite, le quartz alpha, les oxydes de fer), sont la phase vitreuse des cendres et la calcite. Outre la présence d'hannebachite, l'ettringite, plus concentrée dans la fraction insoluble que dans la totalité de la cendre LMDM, apparaît nettement par DRX.

IV - 4.5.2. Dosage chimique

La concentration des sulfates et des sulfites est déterminée par gravimétrie (voir partie expérimentale I.5.4.). La cendre de désulfuration primaire LRDP contient 6.4 % en masse de sulfates sous forme d'anhydrite uniquement et pas de sulfite. La cendre de désulfuration mixte LMDM contient 8,7 % en masse de sulfates sous forme d'anhydrite et de gypse. Elle contient également 3 % en masse d'hannebachite.

La quantité de chlorures est dosée par précipitation d'AgCl lors de l'addition d'AgNO₃ (voir partie expérimentale I.5.3). On vérifie que la cendre LRDP ne contient pas de chlorures, contrairement à la cendre LMDM. Si on considère que la totalité des chlorures dosés (chlorures solubles) se trouve sous la forme de chlorure de calcium hydraté (voir DSC), alors la cendre de désulfuration mixte contient 4 % en masse de CaCl₂·2H₂O.

IV - 4.6. CARACTERISATION THERMIQUE

IV - 4.6.1. analyse enthalpique différentielle (DSC)

Dans le but d'identifier les phases hydratées contenues dans les cendres volantes de désulfuration LRDP et LMDM, des analyses enthalpiques différentielles ont été effectuées. Les courbes DSC obtenues sont reportées sur la Figure IV-12.

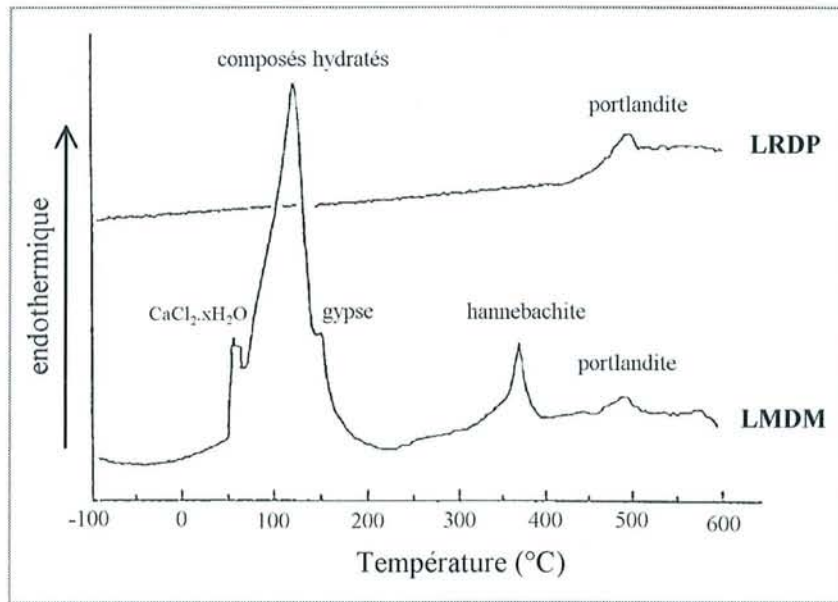


FIGURE IV-12

Courbes DSC des cendres de désulfuration LRDP et LMDM.

La courbe DSC de la cendre de désulfuration primaire LRDP est très simple. Elle présente un seul pic endothermique de faible intensité, s'étalant de 470°C à 510°C avec un maxima à 494°C qui correspond à la déshydratation de la portlandite, unique phase hydratée de la cendre LRDP, pas détectée par DRX car présente en trop faible quantité.

La courbe DSC de la cendre de désulfuration mixte LMDM est plus compliquée, ceci est à corrélérer au fait, déjà signalé, que la cendre LMDM est plus complexe que la cendre LRDP. Cinq pics endothermiques sont détectés et leur indexation, quand elle est possible, est reportée sur la Figure IV-12. L'échantillon contient du gypse (pic à 140°C), de l'hannebachite (pic à 370°C), de la portlandite (pic à 510°C). Le pic à 80°C correspond à $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et le vaste pic à 120°C est attribué au chloro-CSH, à la chloro-ettringite (phase Aft) et à un chloro-aluminate de calcium hydraté (phase Afm). L'ensemble de ces phases est appelé composés hydratés sur le dessin.

IV - 4.6.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les pertes de poids résultant des réactions de déshydratation et de décarbonatation sont reportées en fonction de la température sur la Figure IV-13, incluant les courbes dérivées.

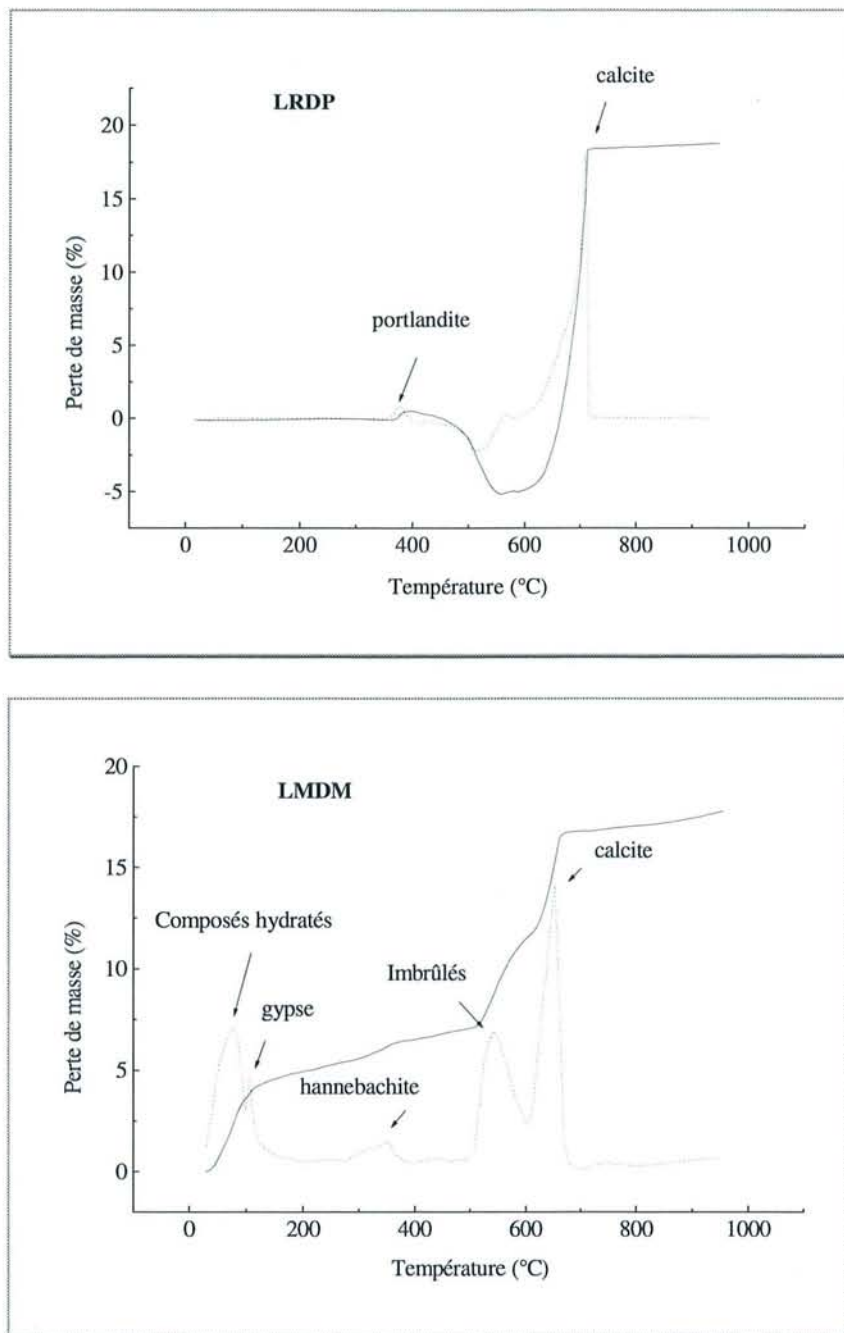


FIGURE IV-13

Courbes ATG (lignes pleines) et leurs dérivées (lignes pointillées) des cendres de désulfuration.

Cendre de désulfuration primaire LRDP : la perte de poids de 0,6 % vers 400°C correspond à la déshydratation de 2,5 % en masse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le gain de poids entre 400°C

et 600°C est remarquable et nécessite quelques explications. Le dioxyde de carbone est formé par la réaction des imbrûlés et le di-oxygène présent en très faible quantité dans l'atmosphère d'azote normalement totalement pure. D'après le diagramme d'Ellingham, une pression partielle P_{O_2} même très faible suffit pour oxyder le carbone. Le gain de poids observé proviendrait donc de la carbonatation de la chaux vive par le CO_2 nouvellement formé. Dans le but de vérifier ce fait, l'ATG a été stoppée à 550°C et le produit analysé par DRX. Les spectres DRX reportés sur la Figure IV-14 montrent l'augmentation de la calcite et la disparition de la chaux vive. La perte de masse de 17,6 % entre 650°C et 700°C correspond à la décarbonatation de la calcite. Aucun signal correspondant au départ des imbrûlés n'est visible, traduisant bien que tout les imbrûlés ont été transformés en CO_2 , piégé lui-même par CaO .

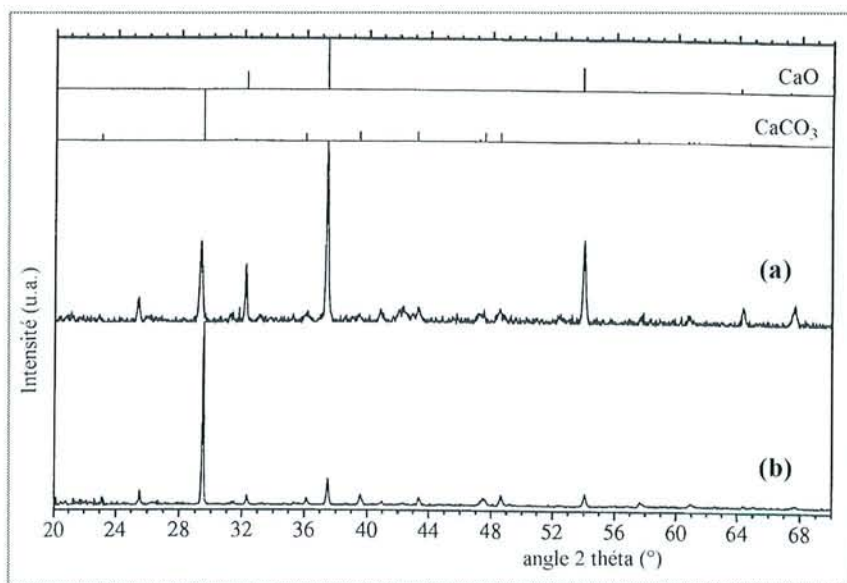


FIGURE IV-14

Diagrammes ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) de la cendre LRDP
(a) avant ATG, (b) après ATG jusqu'à 530°C.

Cendre de désulfuration mixte LMDM : la courbe obtenue, comme on pouvait le prévoir, est beaucoup plus complexe que celle de la cendre de désulfuration primaire LRDP. Cinq domaines de température peuvent être séparés et mis en évidence par la dérivée de la courbe ATG (lignes pointillées visibles sur la Figure IV-13). Précisons que la perte sous azote de l'échantillon LMDM, pendant 24 heures à température ambiante, est de 1,70 % (confirmant la présence d'eau libre dans l'échantillon).

Entre 25°C et 95°C se produit l'élimination de l'eau légèrement liée des composés hydratés ($CaCl_2 \cdot xH_2O$, chloro-ettringite, chloro-aluminate de calcium et chloro-CSH, voir DSC). La perte de poids observée est de 3,3 %.

Entre 95°C et 120°C se produit la déshydratation du gypse. La perte de poids observée de 0,7 % correspond à 3,3 % de gypse.

La perte de poids de 0,19 % observée entre 320°C et 380°C correspond à la déshydratation de 2,7 % de sulfite de calcium hemi-hydraté.

Les pertes de poids observées entre 500°C et 670°C correspondent à la décarbonatation de 14,3 % de calcite et à l'élimination de 3,3 % d'imbrûlés.

IV - 5. BILAN

IV - 5.1. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

Les mesures effectuées : QXRD, fluorescence X, ATG et les dosages chimiques aboutissent à une composition minéralogique des deux échantillons, résumée dans le Tableau IV-7.

TABLEAU IV-7
Composition minéralogique de la cendre LRDP et LMDM

Phase	LRDP (% massique)	Techniques utilisées	LMDM (% massique)	Techniques utilisées
CaO	21,0	Leduc	0,0	-
Ca(OH) ₂	2,5	Leduc + ATG	2,0	Leduc
CaCO ₃	27,9	ATG + Fluo-X	14,3	ATG
CaSO ₄	6,5 (6,4)	Fluo-X + (Dos.Chim.)	6,1	Fluo-X + Dos.Chimi.
CaSO ₄ .2H ₂ O	0,0	ATG	3,3	ATG + Dos.Chimi.
CaSO ₃ .0,5HO	0,0	ATG	2,7 (3,0)	ATG + (Dos.Chimi.)
SiO ₂	3,2	QDRX	4,7	QDRX
A ₃ S ₂	9,1	QDRX	13,5	QDRX
Fe ₃ O ₄	1,5 (2,4)	QDRX	2,2 (2,6)	QDRX
Fe ₂ O ₃	0,2	QDRX	0,5	QDRX
Imbrûlés	5,3	ATG	3,3	ATG
Phase vitreuse	22,8	QDRX	33,5	QDRX
Phase AFt	0,0	-	ε1	MEB, DSC
CSH	0,0	-	ε2	MEB, DSC
Phase AFm	0,0	-	ε3	MEB, DSC
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0	-	4	Dosage chimique
			ε1+ε2+ε3=10,0	

La cendre LRDP contient 63 % en masse de phases calciques (incluant les imbrûlés). Cette valeur recoupe celle déduite par fluorescence X (61 % en masse), elle montre que CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ et CaSO₄ sont les seules phases calciques présentes dans l'échantillon.

Les phases calciques pour la cendre LMDM (Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₄, CaSO₄.2H₂O, CaSO₃.0.5H₂O et CaCl₂.xH₂O) en incluant les imbrûlés représentent seulement 36 % en masse, alors que la valeur estimée par fluorescence X est de 46 % en masse. La différence de 10 % en masse représente les composés hydratés, CSH (ε1 % massique), AFt (ε2 % massique) et Afm (ε3 % massique) détectés au MEB, à l'ATG et à la DSC. La cendre LMDM est un système plus compliqué que celui de la cendre LRDP, elle contient 9 phases calciques différentes dont 6 sont bien quantifiées.

IV - 5.2. DISCUSSION

Les cendres volantes désulfurées sont des systèmes complexes. La cendre LRDP (désulfuration primaire) contient dix phases différentes, et quinze phases différentes ont été détectées dans la cendre LMDM (désulfuration mixte).

- Sur les méthodes employées

La diffraction des rayons X quantitative à l'aide de standard interne a été utilisée avec succès pour déterminer la composition minéralogique de la partie non calcique des cendres. La mullite, le quartz alpha, les oxydes de fer peuvent facilement être isolés par lavages successifs à l'eau légèrement acidifiée (avec HCl 10⁻² M) et donnent des pics de Bragg bien définis. En outre, la séparation magnétique permet de concentrer l'hématite liée à la magnétite et de la doser par QXRD. La technique QXRD employée ici, permet de déduire la phase vitreuse par différence.

Les analyses thermogravimétriques sont quantitatives pour la calcite (CaCO₃), le gypse (CaSO₄.2H₂O), l'hannebachite (CaSO₃.0.5H₂O), la chaux libre (Ca(OH)₂) et les imbrûlés.

Le dosage en solution aqueuse permet de déterminer la proportion d'anhydrite (CaSO₄) pour la cendre LRDP. La proportion relative de gypse, d'hannebachite et d'anhydrite pour la cendre LMDM est déterminée grâce à trois techniques complémentaires : fluorescence X, dosage chimique et ATG.

La méthode Leduc utilisée pour déterminer la chaux libre (CaO + Ca(OH)₂) est complétée par l'analyse thermogravimétrique (Ca(OH)₂).

La proportion de CaCl₂.xH₂O est facilement déterminée par le dosage en solution aqueuse des chlorures.

Les phases hydratées C-S-H, phases AFt et Afm sont détectées par ATG, DSC et MEB mais elles ne sont pas quantifiées séparément. Elles représentent environ 10 % en masse de la cendre LMDM.

- Sur la nature des cendres LRDP et LMDM

Comme le montrent les analyses exposées auparavant, les cendres LRDP et LMDM sont très différentes du point de vue des propriétés physiques, chimiques et minéralogiques. Il est très important de bien comprendre l'influence de la désulfuration primaire et secondaire sur les cendres volantes, afin de pouvoir les valoriser dans le domaine du génie civil comme le sont actuellement les cendres volantes silico-alumineuses.

La plus forte conductivité et par conséquent la plus grande solubilité de la cendre LRDP comparées à la cendre LMDM, dépendent fortement de la concentration de chaux libre dans les échantillons (21,0 % en masse de CaO, 2,5 % en masse de Ca(OH)₂ pour la cendre LRDP contre 2,0 % en masse pour la cendre LMDM). La partie silico-alumineuse n'est pas soluble dans l'eau. La forte solubilité de l'échantillon LRDP suggère pour cette cendre des propriétés cimentières plus développées que pour la cendre LMDM.

La proportion relative de phases calciques contenant SO₂ piégé (CaSO₄.2H₂O, CaSO₄, CaSO₃.0,5H₂O) est de 10,3 % en masse de la partie calcique de la cendre LRDP alors qu'elle est de 26,3 % en masse pour celle de la cendre LMDM. Cela exprime clairement l'efficacité de la désulfuration secondaire.

La concentration de CaCO₃ dans la partie calcique est importante pour les deux échantillons, 44,3 % en masse et 31,1 % en masse pour la cendre LRDP et LMDM respectivement. Cela signifie probablement qu'une partie du calcaire pulvérisé se recarbonate durant la désulfuration primaire avec le CO₂ présent dans les fumées.

La concentration de chaux libre est très élevée dans la cendre de LRDP (37 % en masse des phases calciques) révélant que la quantité de calcaire injectée dans la chaudière était trop importante, alors qu'elle est beaucoup moins importante dans la cendre LMDM (3,3 % en masse des phases calciques). De ce fait, la cendre LRDP donnera lieu certainement à des réactions pouzzolaniques beaucoup plus intenses que la cendre LMDM. La cendre de désulfuration primaire LRDP possède les caractéristiques d'un matériau hydraulique.

La désulfuration secondaire engendre la formation de composés hydratés généralement rencontrés dans les pâtes de ciment (CSH, phases AFm et AFt). Ils sont présents dans l'échantillon LMDM avec une proportion de 10 % en masse, prouvant que les réactions d'hydratation ont déjà débuté durant la seconde désulfuration. Ces réactions d'hydratation mènent à des phénomènes partiels de durcissement clairement visibles par la formation de conglomerats. Les silicates et les aluminates, contenus dans la phase vitreuse des cendres, sont légèrement attaqués par la chaux pour former des phases cimentières (C-S-H, phases Afm et AFt).

La quantité de chlorures détectée dans la cendre LMDM, et non dans la cendre LRDP, est loin d'être insignifiante. Les chlorures proviennent du charbon ; ils sont piégés par l'eau lors de la désulfuration secondaire alors qu'ils sont éliminés dans les fumées lors de la désulfuration primaire. La quantité de chlorures piégée est assez importante (4 % en masse de CaCl₂.xH₂O) pour induire des problèmes lors de la confection de matériau hydraulique. Il faut donc être prudent pour l'utilisation des cendres de désulfuration mixte comme ajout dans les

ciments. Selon la norme EN-450 pour les bétons prêts à l'emploi (BPE), les cendres utilisées comme additions minérales en substitution partielle du ciment, ne doivent pas contenir plus de 0,10 % en masse d'ions chlorures (= 0,4 % en masse de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Et, selon la norme française homologuée NF P 15-301 (datant de 1981) des sels solubles peuvent être incorporés aux autres ciments (haut fourneau, pouzzolanique, de laitier et aux cendres) que les ciments Portland, en faibles proportions (moins de 1 %), en vue d'améliorer certaines de leurs caractéristiques [VEN84, p116].

La différence de surface spécifique, significativement plus élevée pour la cendre LMDM que pour la cendre LRDP, peut s'expliquer par les deux raisons suivantes. Premièrement, la présence de gel C-S-H dans la cendre LMDM implique une surface spécifique plus importante pour l'échantillon. Rappelons que la surface spécifique d'une pâte de ciment complètement hydratée est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et qu'au moins 80 % de cette surface est due aux C-S-H. Mais ce n'est probablement pas ici l'unique raison car le CSH n'est présent qu'en faible quantité. Deuxièmement la phase vitreuse des cendres LMDM a été légèrement attaquée par des réactions pouzzolaniques provoquant une augmentation de la surface des sphères comme le montrent les photos MEB. Cela doit être la raison principale de l'augmentation de la surface spécifique de la cendre LMDM comparée à la cendre LRDP.

Notons également que ces cendres (désulfuration primaire et mixte) possèdent une surface spécifique plus importante qu'une cendre classique silico-alumineuse ($S_s = 1,303 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la cendre LM - Tableau II-4). La différence de surface spécifique entre la cendre silico-alumineuse LM et la cendre silico-calcique LRDP ($S_s = 3,34 \text{ m}^2/\text{g}$) s'explique essentiellement par la présence de phases calciques finement divisées dans l'échantillon LRDP. Cette plus grande finesse se traduit également par un pourcentage de particules inférieures à $10 \mu\text{m}$ beaucoup plus important pour la cendre silico-calcique LRDP que pour la cendre silico-alumineuse LM.

IV - 5.3. CONCLUSION

Cette étude montre que la cendre issue de la désulfuration primaire et celle issue de désulfuration mixte possèdent des propriétés physiques, chimiques et minéralogiques différentes. Les changements observés sur la cendre LMDM comparée à la cendre LRDP sont bien expliqués par les réactions se produisant durant le second procédé de désulfuration, essentiellement les réactions pouzzolaniques, aboutissant à de nouvelles phases calciques (AFm, AFt, C-S-H). Les modifications concernent donc forcément aussi la partie silico-alumineuse des cendres dont la phase vitreuse des sphères a déjà subi une attaque en surface.

La cendre silico-calcique semble avoir toutes les qualités requises (présence de phases vitreuses acides et calciques basiques) pour être considérée comme un matériau hydraulique. Rappelons que dans les travaux publics, lorsque la cendre silico-alumineuse est utilisée dans

le domaine routier, les activateurs préférés sont la chaux et les sulfates. Il est donc très intéressant d'étudier le système cendre silico-calcique en tant que matériau hydraulique.

En revanche, la cendre sulfitée semble posséder un avenir de valorisation très limité. La présence de chlorures solubles ne peut que freiner son intérêt dans le domaine des ciments. Mais surtout, cette cendre a déjà commencé à réagir. La présence "des amas durs" révélant cette réactivité diminue encore son intérêt. Le seul point positif visible de cette cendre est qu'elle contient des sulfites très stables dont l'oxydation en sulfates est quasiment impossible. Ainsi les sulfites ne pourront pas engendrer de gonflement si elle était un jour utilisée dans des pâtes.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

CHAPITRE V

ESSAIS MECANIKUES

CHAPITRE V

ESSAIS MÉCANIQUES

V - 1. INTRODUCTION

Les premières données concernant l'utilisation des cendres volantes dans les bétons ont été publiées par Davis et ses collaborateurs en 1937 [DAV37], bien que d'autres recherches sur l'activité pouzzolanique des cendres aient été menées auparavant. Léa [LEA38], qui s'est intéressé à la chimie des pouzzolanes (naturelles et artificielles) en 1938, a résumé les méthodes pour tester l'activité de matériaux comme les cendres volantes. Les propriétés pouzzolaniques des matériaux sont liées à leur aptitude à fixer de la chaux en milieu aqueux, avec production de phases nouvelles ayant le caractère de liant. Les actions de la chaux sur les cendres volantes ont déjà donné lieu à diverses études. Signalons, en particulier, que L. J. Minnick [MIN68] et R. Turriziani [TUR64] ont suivi la marche de la réaction chaux hydratée-cendres volantes par analyse thermique des mortiers et par diffraction des rayons X. A. Carles-Gibergues [CARL61] a étudié les cendres volantes du point de vue minéralogique et a examiné les effets mécaniques de leur comportement pouzzolanique.

Ce bref rappel historique montre que les cendres volantes sont utilisées comme matériau pouzzolanique. Les Romains utilisaient déjà des mélanges de chaux et de cendres volcaniques, dont la composition chimique se rapprochait de celle des cendres volantes des centrales thermiques modernes.

Le comportement des nouvelles cendres volantes de désulfuration au contact d'un milieu aqueux est donc très intéressant à connaître, d'autant plus que c'est un facteur déterminant pour leur valorisation.

Le mélange cendre-chaux-gypse, utilisé en couches d'assises, est un mélange bien connu, bien expérimenté et normalisé. La cendre silico-calcique de désulfuration primaire contient principalement des cendres silico-alumineuses, de la chaux et de l'anhydrite ; à elle seule, elle constituerait donc un mélange qui pourrait être considéré comme un liant hydraulique. En revanche, la cendre sulfitée issue de désulfuration secondaire contient des cendres silico-alumineuses qui ont déjà subi un début de réaction, très peu de chaux libre et de l'anhydrite. Elle ne constitue donc pas à elle seule un liant hydraulique, mais peut-être un matériau pouzzolanique artificiel.

L'objectif sera donc principalement d'estimer par des essais mécaniques de résistance en compression l'aspect liant de ces deux cendres de désulfuration. Une étude complémentaire d'essais mécaniques a été effectuée sur l'activation mixte sodo-sulfatique des cendres volantes ; dans ce cas, nous avons traité, bien évidemment, une cendre silico-alumineuse et la cendre sulfitée. L'ensemble de ce travail constitue une partie du contrat EDF (n°MX1502).

V - 2. DEMARCHE

Il s'agit d'une étude paramétrique des propriétés mécaniques (résistance en compression) à 8, 28, 90, 210 et 360 jours d'éprouvettes de cendre pure (ni sable, ni grave) en fonction de la composition de la cendre que l'on fera varier par des ajouts de chaux, de gypse, de soude ou par dilution avec une cendre silico-alumineuse classique.

V - 2.1. COMPOSITIONS RETENUES POUR LA CENDRE SILICO-CALCIQUE

V - 2.1.1. Matériaux utilisés

La cendre volante silico-calciue employée pour effectuer ces essais est la cendre que nous avons nommé "LRDP" et dont la caractérisation est reportée au chapitre IV. Rappelons que la cendre LRDP provient de la centrale thermique de Loire sur Rhône et a subi une désulfuration primaire par injection de calcaire dans le foyer lors de la combustion du charbon lorrain.

La cendre volante silico-alumineuse employée pour la dilution et que nous nommons "LR", provient également de la centrale thermique de Loire sur Rhône. Elle n'a donc pas subi de désulfuration. Elle contient cependant 2,5 % en masse de chaux libre (dosage Leduc) et 3,4 % en masse d'anhydrite. Sa composition chimique (en pourcentage massique d'oxydes) est indiquée Tableau A2-1 en annexe ATG. Le diamètre médian (d_{50}) de cette cendre est de 27,9 μm et sa surface spécifique BET est de 2,91 m^2/g ; précisons qu'elle résulte de l'essai effectué le 29/11/94 (désignation EDF : 2LOI291194CV10/Gi).

Le gypse utilisé pour ces essais est du gypse Prolabo. Sa masse volumique varie entre 2,32 et 2,33 g/cm^3 et 0,10 % des particules sont retenues à un tamis d'ouverture de maille 90 μm .

V - 2.1.2. Recherche des fourchettes de composition

Au tout début de l'utilisation des mélanges routiers cendre-chaux-gypse, une recherche a été effectuée par le CETE Nord-Pas de Calais [AND78] sur la résistance obtenue en fonction de la composition des mélanges. Ceux-ci comportaient entre 0 à 30 % en masse de chaux hydratée, 0 à 30 % en masse de phosphogypse (gypse chimique), le complément étant la cendre silico-alumineuse. Les meilleures résistances étaient obtenues pour des mélanges contenant environ 75 % de cendre, 15 % de chaux éteinte (= 11,5 % CaO) et 10 % de phosphogypse (= 7,9 % CaSO₄). La réalisation de ces mélanges est communément appelée activation sulfato-calcique de la cendre volante silico-alumineuse.

La cendre LRDP contient déjà 23,0 % en masse de chaux libre (déterminée par dosage Leduc). Il est donc raisonnable de ne pas dépasser ce pourcentage élevé néfaste non pas à la prise immédiate de l'échantillon (rigidification) mais pour ses propriétés mécaniques. Elle contient également 6,5 % en masse d'anhydrite. Une attaque sulfato-calcique de cette nouvelle cendre est inutile ; pour fabriquer des éprouvettes, il suffit simplement d'ajouter de l'eau.

V - 2.1.3. Choix de composition des éprouvettes

Pour choisir nos compositions, nous avons, d'une part, tenu compte des résultats d'Andrieux [AND78] (pourcentage voisin de 12 % pour CaO et de 8 % pour CaSO₄) et, d'autre part, de la composition initiale de la cendre silico-calcique LRDP (23,0 % de CaO et 6,5 % de CaSO₄).

Quatre mélanges ont été confectionnés :

- mélange A constitué de 59 % en masse de la cendre silico-calcique LRDP, 39 % de la cendre silico-alumineuse LR et de 2 % de gypse,
- mélange B constitué de 95 % en masse de la cendre silico-calcique LRDP et de 5 % de gypse,
- mélange C constitué de 56 % en masse de la cendre silico-calcique LRDP, 37 % de la cendre silico-alumineuse LR et de 7 % de gypse,
- mélange D constitué uniquement de la cendre silico-calcique LRDP.

Le Tableau V-1 affiche le pourcentage de chaux libre (exprimé en CaO) et de sulfate de calcium (exprimé en CaSO₄) des différents mélanges préparés.

On constate que deux mélanges (A et C) ou (B et D) contiennent pratiquement le même pourcentage de chaux libre et que deux mélanges (A et D) ou (B et C) présentent pratiquement le même taux de sulfate de calcium. L'étude de ces différents mélanges devrait donc indiquer l'action d'une diminution ou d'une augmentation des concentrations, en chaux d'une part, en sulfate de calcium d'autre part, dans les résistances en compression des éprouvettes.

TABLEAU V-1

Pourcentages massiques de CaO et CaSO₄ contenus dans chaque mélange

Mélange silico-calcique	CaO (% massique)	CaSO ₄ (% massique)
A	14,5	6,5
B	21,5	10,0
C	13,5	10,5
D (= LRDP)	23,0	6,5

Remarques : - les pourcentages massiques en CaO et CaSO₄ contenus dans chaque mélange, indiqués dans le Tableau V-1, sont arrondis à la demi-unité. Il en est de même pour les autres pourcentages massiques des mélanges E, F, G et H présentés dans la suite du chapitre.

- rappelons que dans ce manuscrit (voir le lexique cimentier , chapitre I-2.), le terme mélange (=M) désigne uniquement l'ensemble des phases solides mélangées lors de la confection des éprouvettes. L'eau ajoutée n'est donc pas prise en compte.

V - 2.2. COMPOSITIONS RETENUES POUR LA CENDRE SULFITEE

V - 2.2.1. Matériaux utilisés

La cendre sulfitée utilisée pour les essais est celle caractérisée au chapitre IV. Rappelons que la cendre LMDM provient de la centrale thermique de La Maxe. Elle a subi une désulfuration primaire (avec injection de calcaire) et secondaire (traitement complémentaire des fumées où l'on injecte de la chaux éteinte et de l'eau à une température voisine de 120°C).

La chaux vive utilisée provient de la décarbonatation de la calcite Prolabo.

V - 2.2.2. Activation alcaline

Cette cendre sulfitée LMDM contient seulement 1,5 % en masse de chaux libre (dosage Leduc). Pour l'activer, nous avons donc choisi d'y ajouter de la chaux vive. Nous avons délibérément choisi d'utiliser de la chaux vive (et non pas de la chaux éteinte) pour la confection de nos éprouvettes, ceci en vue de forcer la réactivité "des cendres silico-alumineuses" contenues dans la cendre LMDM d'une part, et, d'autre part, dans le but d'accélérer l'oxydation des sulfites en sulfates, grâce à l'énergie apportée (dégagée) lors de l'hydratation de la chaux vive.

V - 2.2.3. Choix de composition des éprouvettes

Deux compositions ont été testées :

- mélange E composé de 96,5 % en masse de la cendre sulfitée LMDM et de 3,5 % de chaux vive,
- mélange F composé de 81 % en masse de la cendre sulfitée LMDM et 19 % de chaux vive.

Le Tableau V-2 présente le pourcentage massique exprimé en CaO, en CaSO₄ et en CaSO₃.0,5H₂O contenu dans les deux mélanges réalisés.

Le but de ces essais est de vérifier la stabilité de l'hannebachite. Logiquement, la transformation des sulfites en sulfates ne doit pas avoir lieu. La cendre sulfitée, comme nous l'avons précisé lors du chapitre IV (bilan), constitue un système très complexe qui a déjà subi une légère prise (présence d'amas).

TABLEAU V-2

Pourcentage massique de CaO, CaSO₄ et CaSO₃.0,5H₂O présent dans chaque mélange

Mélange sulfitée	CaO (% massique)	CaSO ₄ (% massique)	CaSO ₃ .0,5H ₂ O (% massique)
E	5,0	8,5	3,0
F	20,0	7,0	2,5

V - 2.3. TENTATIVE D'ACTIVATION PAR UNE BASE FORTE SOLUBLE : LA SOUDE

Comme nous le savons, les laitiers renferment beaucoup de constituants silico-alumineux qui sont généralement activés par des bases. L'activation alcaline par la chaux ou la soude, sulfatique par les sulfates de calcium et l'activation mixte sodo-sulfatique sont préconisées.

Comme les cendres volantes silico-alumineuses sont composées en majorité d'oxydes acides (SiO₂, Al₂O₃) contenus dans le verre (> 60 % en masse de la cendre), il nous a semblé intéressant de tenter une activation mixte sodo-sulfatique sur la cendre silico-alumineuse et sodique sur la cendre sulfitée LMDM qui contient déjà des sulfates. En fait, la soude réagit sur le sulfate de calcium pour donner de la chaux et du sulfate de sodium. La soude joue un rôle de catalyseur alors que la chaux et le gypse participent aux réactions d'hydratation [VEN84, p. 234].

V - 2.3.1. Matériaux utilisés

La cendre silico-alumineuse LR (voir paragraphe V-2.1.2.) provenant de la centrale thermique de Loire sur Rhône a été utilisée pour ces essais.

La cendre sulfitée LMDM a également été testée avec une activation sodique.

Les pastilles de soude caustique ont été solubilisées dans l'eau déminéralisée employée pour le gâchage lors de la confection des éprouvettes afin de bien homogénéiser l'activateur.

Le sulfate de calcium employé est de l'anhydrite naturelle de Faulquemont.

V - 2.3.2. Choix de composition des éprouvettes

Les deux essais réalisés sont les suivants :

- mélange G constitué de 85 % en masse de la cendre silico-alumineuse LR, 12 % d'anhydrite et 3 % de soude,

- mélange H contenant 97 % en masse de la cendre sulfitée LMDM et 3 % de soude.

Le Tableau V-3 présente le pourcentage massique exprimé en NaOH, CaO, CaSO₄ et CaSO₃.0,5H₂O contenu dans les deux mélanges réalisés.

TABLEAU V-3

Pourcentage massique de NaOH, CaO, CaSO₄ et CaSO₃.0,5H₂O présent dans chaque mélange

Mélange activé à la soude	NaOH (% massique)	CaO (% massique)	CaSO ₄ (% massique)	CaSO ₃ .0,5H ₂ O (% massique)
G	3,0	2,0	15,0	0,0
H	3,0	1,5	8,5	3,0

V - 3. PREPARATION ET CONSERVATION DES EPROUVETTES

V - 3.1. DETERMINATION DU RAPPORT E/M DES EPROUVETTES

Le rapport E/M (eau sur mélange) a été déterminé en considérant l'eau nécessaire aux cendres volantes (afin d'obtenir de bonnes propriétés rhéologiques du mélange) ainsi que la quantité d'eau suffisante pour l'extinction de la chaux vive. Nous nous sommes inspirés des données de la littérature sur les cendres silico-alumineuses pour déterminer la quantité d'eau nécessaire à nos différents mélanges.

$$\text{Ainsi : } E = E_{\text{extinction}} + E_{\text{mélange}}$$

Le terme $E_{\text{extinction}}$ représente la quantité d'eau nécessaire pour éteindre la chaux vive. Il est déterminé d'après l'équilibre chimique suivant : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$. Comme il faut 1 mole d'eau pour éteindre 1 mole de chaux vive, il faut ajouter 32 % en eau de la masse totale de chaux libre.

Le Tableau V-4 donne les rapports E/M et $(E-E_{\text{ext}})/M$ utilisés pour la confection des éprouvettes des mélanges étudiés.

TABEAU V-4

Rapport E/M des mélanges confectionnés

Mélange	A	B	C	D	E	F	G	H
$(E-E_{\text{ext}})/M$	0,40	0,47	0,38	0,46	0,42	0,51	0,45	0,46
E/M	0,44	0,54	0,42	0,53	0,47	0,57	0,46	0,47

Il est connu que l'ajout de cendre volante silico-alumineuse dans un ciment permet de réduire la teneur en eau tout en conservant la même ouvrabilité [VEN84,p. 249]. Ce comportement est relié à la présence de nombreuses particules sphériques de faible surface spécifique BET (porosité ouverte quasi-inexistante). La cendre silico-calcaïque et la cendre sulfitée, qui possèdent une partie silico-alumineuse, se comporteront également en réducteur d'eau. La présence des phases calcaïques, et notamment de la chaux vive, implique que ce caractère sera moins marqué. Ce résultat est confirmé par les valeurs de $(E-E_{\text{ext}})/M$ et E/M reportées dans le Tableau V-4 pour les différents mélanges.

V - 3.2. CONFECTION DES EPROUVETTES

Les différentes éprouvettes ont été préparées à l'aide d'un malaxeur à mortier (Perrier-Labotest, contenance 5 litres). La pâte est malaxée 10 minutes, puis la température du mélange est prise afin d'estimer l'exothermicité de la réaction. Enfin, après la mise en place du matériau dans les moules, ceux-ci sont secoués manuellement.

Le Tableau V-5 présente les températures obtenues après 10 minutes de malaxage pour les différentes pâtes.

TABEAU V-5

Température (°C) des mélanges lors du malaxage

Mélange	A	B	C	D	E	F	G	H
T (°C)	37	50	33	65	36	65	36	28
% CaO vive	14	22	14	23	5	20	2,1	1,5

Comme l'extinction de la chaux vive engendre un fort dégagement de chaleur, la température est supérieure ou égale à 50°C après 10 minutes de malaxage pour les mélanges B, D et F riches en chaux vive. Les températures atteintes par les mélanges A et C (37°C et 33°C) contenant 14 % de chaux vive sont plus raisonnables pour d'éventuelles utilisations.

Le moulage des pâtes est réalisé une fois l'extinction de la chaux vive terminée. Le temps d'attente doit être d'environ 25 minutes, selon une étude par diffraction des rayons X [CARG94] sur l'extinction de la chaux vive dans les cendres silico-calciques.

Précisons que pour confectionner les éprouvettes contenant des cendres sulfitées, il a été nécessaire d'effectuer un tamisage vulgaire dans le but d'éliminer les amas contenus dans ces cendres (voir chapitre IV).

Les éprouvettes sont démoulées 48 heures après fabrication et placées dans leur milieu de conservation.

V - 3.3. CONSERVATION DES EPROUVETTES

Il est prévu que les éprouvettes soient conservées, à température ambiante, en milieu ambiant, humide et sous eau dans le but de suivre l'influence de l'eau sur le gonflement mais également sur le développement des phases hydratées.

Il est bien connu que la cendre silico-alumineuse réagit avec la chaux pour former des produits similaires aux hydrates des ciments uniquement en présence d'humidité. L'humidité relative dans laquelle l'échantillon est conservé joue également un rôle important pour l'évolution des phases d'un clinker. Elle influence les vitesses de réaction ; par exemple, dans une pâte formée à partir de ciment Portland, la proportion de bélite $\beta\text{C}_2\text{S}$ formant des phases hydratées après 90 jours d'hydratation est cinq fois plus importante si la pâte est curée dans une atmosphère où règne 100 % d'humidité relative (HR) plutôt que 70 % [PAT88]. Précisons que la vitesse d'hydratation de la bélite est particulièrement sensible à l'humidité relative du milieu de conservation. Les autres phases telles que l'alite, l'aluminate et le ferrite sont plus réactives et les vitesses d'hydratation sont nettement moins sensibles à une augmentation de l'humidité relative. Dans ce cas, la proportion de phases hydratées est seulement de 1,2 (ou 1,5 pour le ferrite) fois plus grande quand on passe de 70 % à 100 % d'humidité. La bélite est une des phases les moins réactives des ciments, c'est donc celle qui "s'apparente" le plus au verre dont la réactivité est très lente. Il est raisonnable de penser que la cendre volante réagira beaucoup mieux en présence d'une forte humidité relative. La solubilité et la mobilité des ions seront favorisées en présence d'humidité.

L'étude sous eau est nécessaire pour vérifier le caractère liant des mélanges étudiés. Un matériau gâché avec de l'eau (ou/et de la chaux) sera considéré comme hydraulique (ou pouzzolanique) si, même conservé sous eau, il fait prise et durcit.

La conservation des éprouvettes est faite sans condition particulière pour simuler au mieux la réalité. Nos éprouvettes subiront donc l'effet du CO₂ atmosphérique. La carbonatation est un phénomène naturel que subit tout matériau à base de ciment au contact du CO₂ de l'air. Afin de suivre l'évolution du milieu ambiant et humide de conservation, nous avons déterminé à chaque échéance (8, 28, 90... jours), à l'aide d'un témoin d'eau déminéralisée, le pH du milieu extérieur. Pour les éprouvettes conservées sous eau, le pH est pris directement dans l'eau du bain ; sa diminution, observée quel que soit le milieu de conservation, résulte de la carbonatation par le CO₂ atmosphérique.

Le Tableau V-6 résume les conditions (température, humidité relative, pH) de chaque milieu de conservation entre 0 et 360 jours d'hydratation.

TABLEAU V-6

Conditions (T°, HR, pH) des milieux de conservation (entre 0 et 360 jours)

Milieu de conservation	T (°C)	HR (%)	pH extérieur
Ambiant	20±2	≈ 40	7→5
Humide	20±2	≈ 80	9→7
Sous eau	20±2	sous eau	12→9

V - 4. RESISTANCES EN COMPRESSION

Les essais de compression ont été effectués sur la face 4x8 cm² des éprouvettes 4x4x8 cm³. La résistance en compression est la moyenne des valeurs mesurées sur trois éprouvettes de même type testées au même âge ; elle est présentée, d'abord pour les cendres silico-calciques, ensuite pour les cendres sulfitées et enfin pour les cendres activées par la soude.

V - 4.1. LES CENDRES SILICO-CALCIQUES

Les valeurs de résistances à la compression en milieu ambiant sont indiquées dans le Tableau V-7.

- Quel que soit le mélange étudié, les résistances en compression des éprouvettes conservées en milieu ambiant sont toujours très faibles. Comme elles sont généralement inférieures à 3 MPa, la précision sur les valeurs n'est pas bonne et les variations observées en fonction du temps et de la composition ne sont pas significatives.

- Aucune des éprouvettes ne présente de fissures, ni internes ni externes.

- Nous n'avons pas confectionné assez d'éprouvettes pour certains mélanges, ce qui explique l'absence de valeurs de résistances en compression, essentiellement à 210 et 360 jours.

- L'éprouvette D, celle riche en chaux et pauvre en sulfate n'a pas tenu sous eau (délitage après quelques heures), pour des raisons qui ne sont pas liées à la composition puisque les éprouvettes de composition extrêmes (A et B) sont restées compactes. A 48 heures, les éprouvettes n'ont pas encore développé des résistances en compression suffisantes pour tenir (pour rester compactes) sous eau. Attendre 8 jours avant de les placer sous eau eut été préférable. De plus, la persistance de bulles d'air à l'intérieur de l'éprouvette malgré le serrage, et leur remontée en surface n'ont pu qu'aggraver cette mauvaise tenue.

- Les résistances en compression deviennent non négligeables en milieu riche en eau (milieu humide et sous eau) mais à partir de 28 jours seulement.

TABLEAU V-7

Résistances à la compression (en MPa) des éprouvettes de cendres silico-calciques conservées en milieu ambiant, humide et sous eau en fonction du temps (en jours)

Eprouvette		Rc (MPa)			
Milieu ambiant	8 jours	28 jours	90 jours	210 jours	360 jours
A	3,3	3,5	3,2	4,5	4,3
B	1,6	1,5	2,5	3,4	3,1
C	1,6	2,7	1,8	2,8	3,2
D	0,7	3,0	1,8	3,5	4,6
Milieu humide					
A	1,4	9,7	12,3	12,0	13,0
B	0,9	9,2	12,7	16,5	23,1
C	0,8	11,4	13,3	-	-
D	1,0	7,3	12,0	-	-
Sous eau					
A	1,2	7,4	16,3	-	-
B	0,8	6,5	13,7	30,0	31,0
C	1,1	6,3	15,5	18,9	27,1

Afin de discuter de l'importance des différents paramètres influençant les résistances, le temps, le milieu de conservation ou la teneur en eau du milieu, la composition, de dissocier leurs effets et de dégager les principales tendances, les variations des résistances ont été représentées graphiquement selon :

- le temps et la composition à milieu constant,
- le milieu et la composition à temps fixe,
- le temps et le milieu à composition constante.

V - 4.1.1. Variations des résistances en compression en fonction du temps et de la composition

Les variations des résistances en compression en fonction du temps et de la composition sont représentées sur les Figures V-1, V-2 et V-3 pour les milieux ambiant, humide et sous eau respectivement.

- Milieu ambiant : quel que soit le mélange étudié, les résistances en compression restent faibles. La Figure V-1 ne montre pas de variation significative des résistances en fonction du temps et de la composition. Aucune des éprouvettes ne présente de fissures. Les phénomènes de prise commencent et s'arrêtent rapidement.

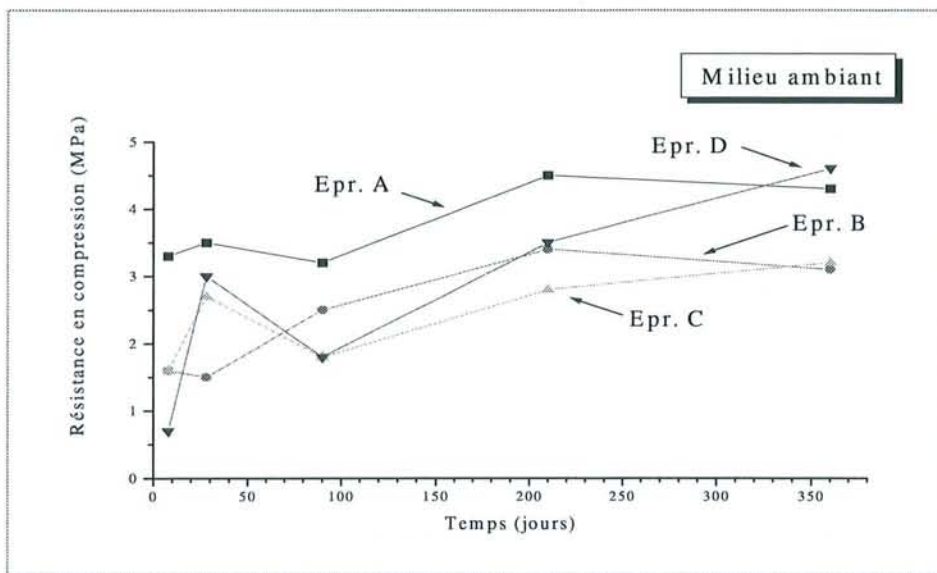


FIGURE V-1

Variation des résistances en compression en fonction du temps et de la composition en milieu ambiant.

- Milieu humide : quel que soit le mélange, les résistances en compression sont très faibles à 8 jours, mais ont augmenté significativement à partir de 28 jours. La résistance continue d'augmenter pour l'éprouvette riche en chaux (épr. B) ; elle atteint 16,5 MPa à 210 jours et 23,1 MPa à 360 jours, alors qu'elle stagne à 12-13 MPa à 210 jours environ pour une éprouvette pauvre en chaux (épr. A).

Remarque : compte tenu de l'évolution des résistances en compression en milieu humide de 8 à 360 jours et surtout de la composition de l'éprouvette C (même taux de chaux que l'éprouvette A), on pouvait attendre des valeurs de résistance en compression comparables à 210 et 360 jours pour l'éprouvette C et pour l'éprouvette A.

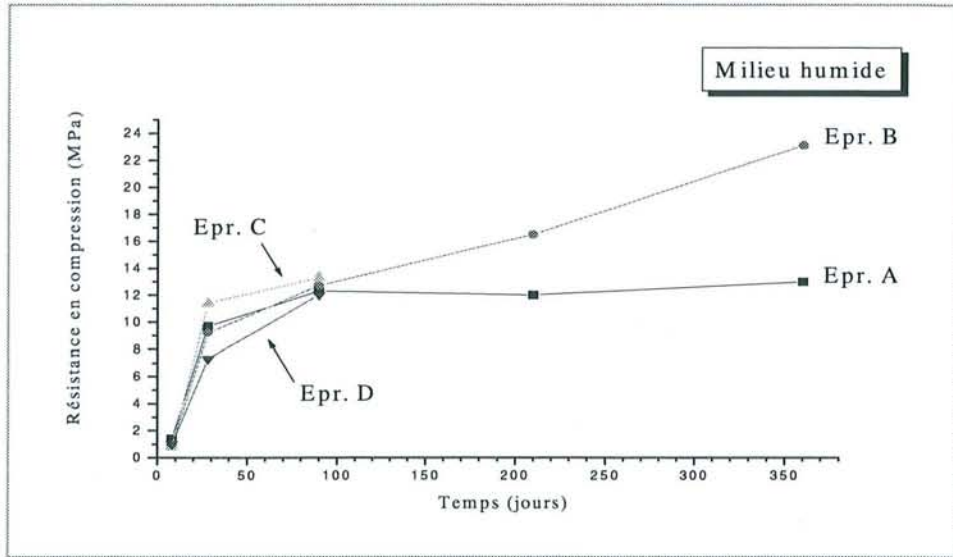


FIGURE V-2

Variation des résistances en compression en fonction du temps et de la composition en milieu humide.

- Sous eau :

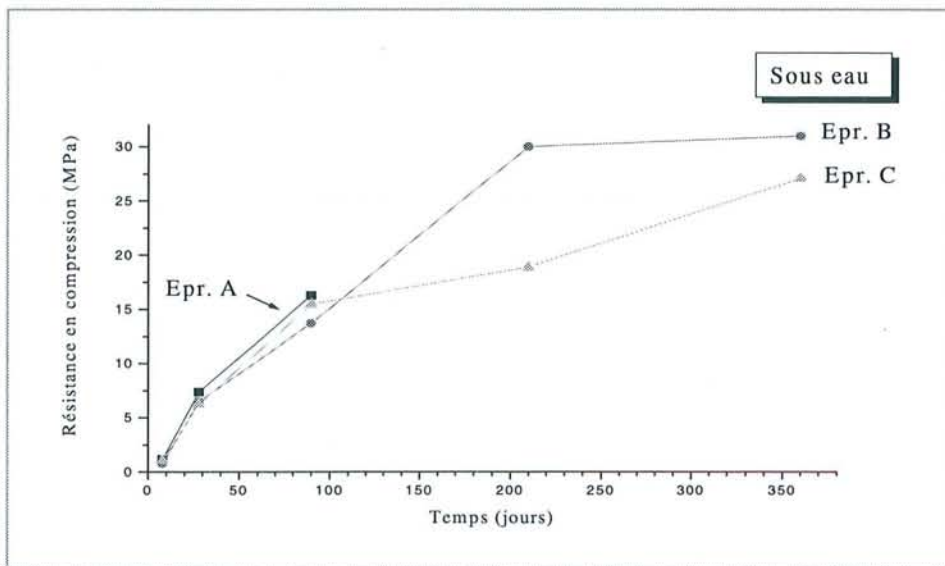


FIGURE V-3

Variation des résistances en compression en fonction du temps et de la composition sous eau.

Comme en milieu humide, les résistances sont particulièrement faibles à 8 jours. Les éprouvettes n'ont pas des résistances très différentes jusqu'à 90 jours. C'est à partir de 210 jours que l'éprouvette B riche en chaux se distingue et montre des meilleures performances comparée à l'éprouvette C pauvre en chaux (30,0 MPa pour l'éprouvette B contre 18,9 MPa

pour l'éprouvette A). Mais à 360 jours, leur résistance en compression est voisine (de l'ordre de 30 MPa pour les deux éprouvettes).

Remarque : compte tenu de l'évolution des résistances en compression sous eau de 8 à 360 jours, on pouvait attendre des valeurs de résistance en compression de l'ordre de 30 MPa à 360 jours pour l'éprouvette A.

V - 4.1.2. Variation des résistances en compression en fonction du milieu et de la composition

L'humidité relative des milieux ambiant et humide était en moyenne de 40 % et 80 % respectivement. Pour de simples raisons de commodité, nous considérons que la conservation des éprouvettes sous eau est équivalente à une conservation dans une atmosphère contenant 100 % d'humidité. La variation des résistances en compression des différentes éprouvettes en fonction de l'humidité est représentée sur les Figures V-4, V-5, V-6, V-7 et V-8 à 8 jours, 28 jours, 90 jours, 210 jours et 360 jours respectivement.

- A 8 jours : plus le milieu est riche en eau, plus les résistances sont faibles, et elles sont inférieures à 4 MPa quelle que soit la composition des éprouvettes.

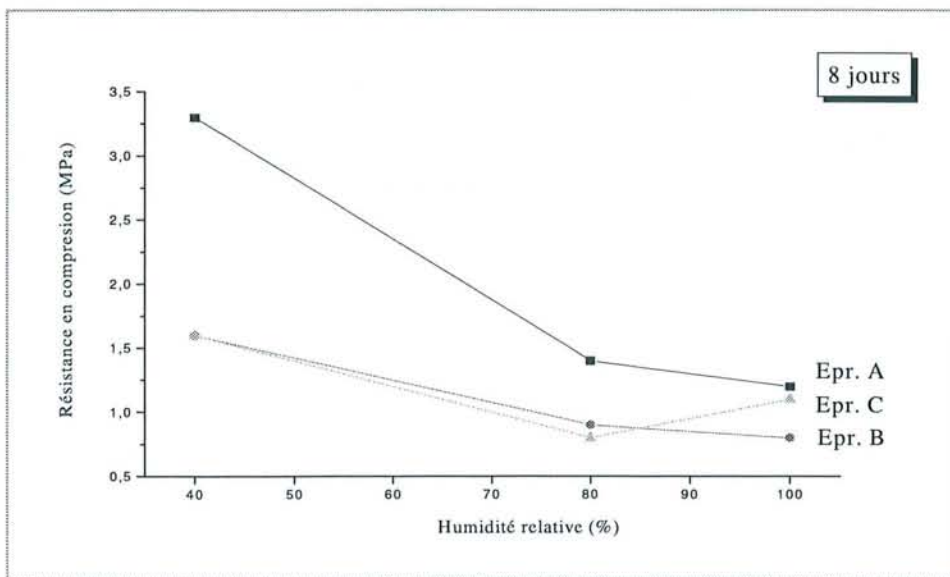


FIGURE V-4

Variation des résistances en compression des éprouvettes A, B et C en fonction de l'humidité à 8 jours.

- A 28 jours : il n'y a pas ou peu eu d'évolution en milieu ambiant, contrairement aux milieux riches en eau, mais c'est surtout en milieu humide que l'augmentation de la résistance à la compression est la plus importante, cette dernière atteint

11 MPa environ pour l'éprouvette C : à cette date il n'y a pas de différence marquée en relation avec la composition, quel que soit le milieu.

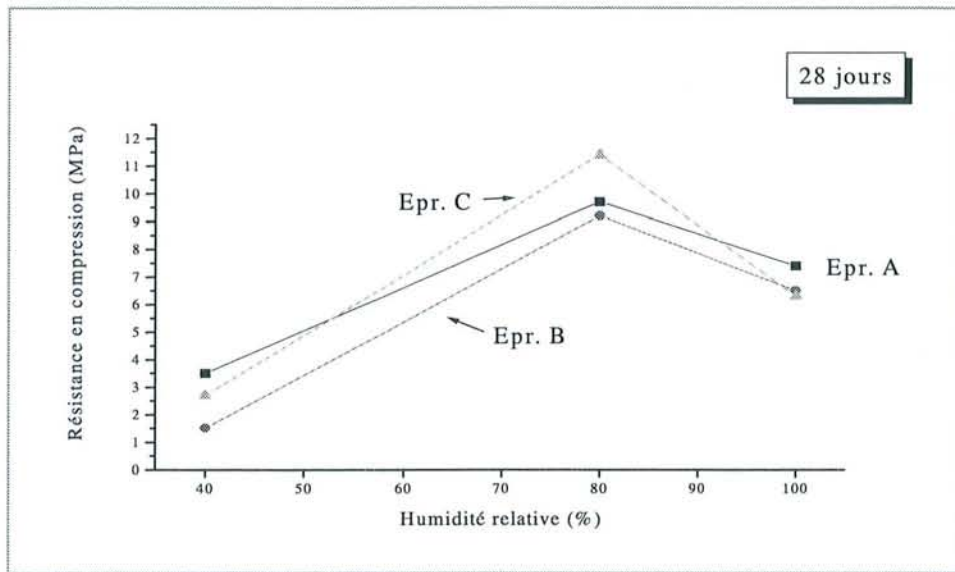


FIGURE V-5

Variation des résistances en compression des éprouvettes A, B et C en fonction de l'humidité à 28 jours.

- A 90 jours : c'est la même remarque que précédemment, soit il n'y a pas ou peu eu d'évolution en milieu ambiant. Toutefois, comme les valeurs de résistances en compression étaient, à 8 jours dans ce milieu, supérieures à celles obtenues en milieux riches en eau, on peut penser qu'en atmosphère ambiante les phénomènes d'hydratations (solubilisation et précipitation des composés hydratés) ont démarré et se sont arrêtés rapidement.

Notons que, les résistances en compression des éprouvettes conservées sous eau ont rejoint celles des éprouvettes conservées en milieu humide ; cette tendance sera d'ailleurs confirmée à 210 jours (voir Figure V-6).

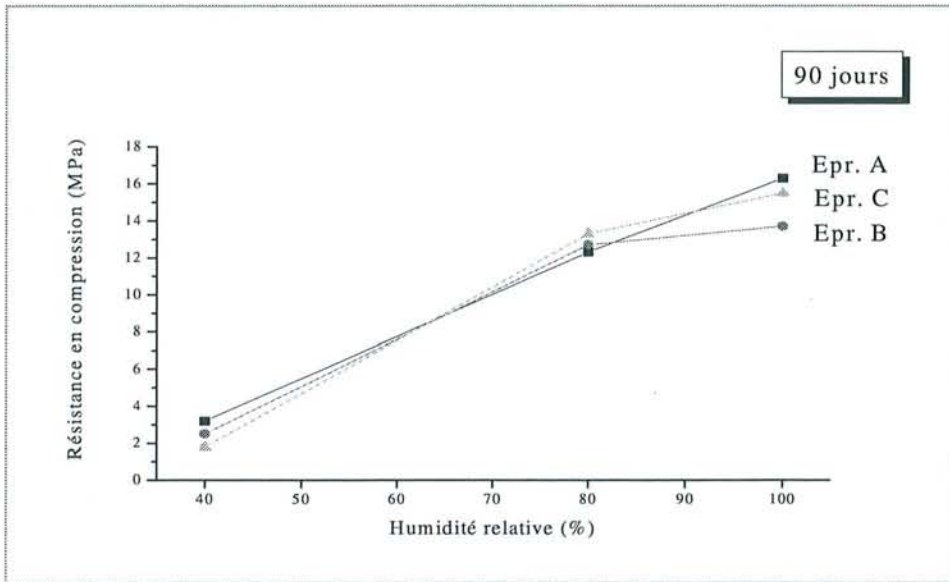


FIGURE V-6

Variation des résistances en compression des éprouvettes A, B et C en fonction de l'humidité à 90 jours.

- A 210 jours :

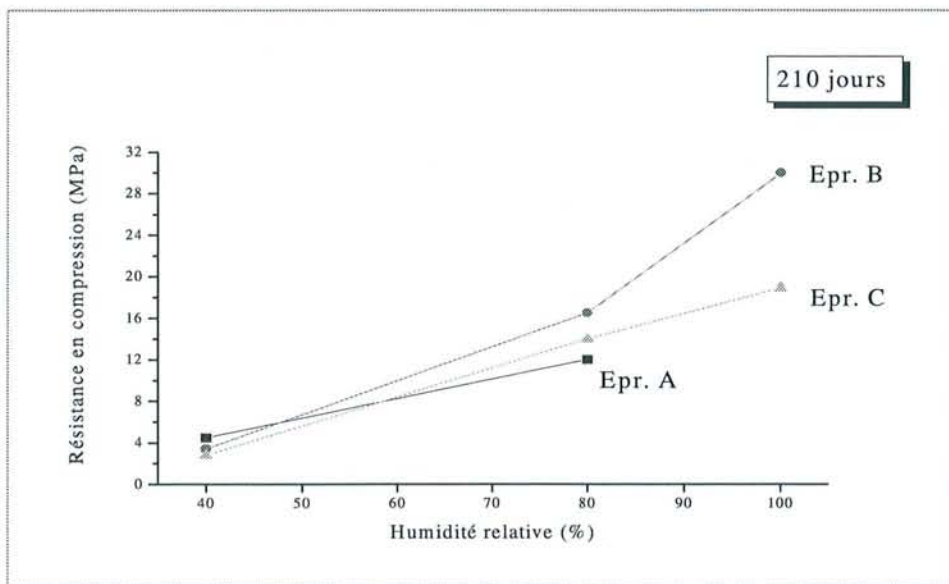


FIGURE V-7

Variation des résistances en compression des éprouvettes A, B et C en fonction de l'humidité à 210 jours.

De façon générale, les résistances en compression des éprouvettes conservées sous eau sont supérieures à celles conservées en milieu humide. Autrement dit, les éprouvettes conservées sous eau ont continué leur évolution de manière significative, mais c'est

essentiellement l'éprouvette riche en chaux (épr. B) qui montre la plus nette évolution et atteint une résistance de 30 MPa.

A 210 jours, l'effet de la composition (augmentation du taux de chaux dans épr. B), semblerait davantage agir sur les résistances pour les éprouvettes conservées sous eau, alors que cet effet est visible mais moins marqué en milieu humide.

- A 360 jours :

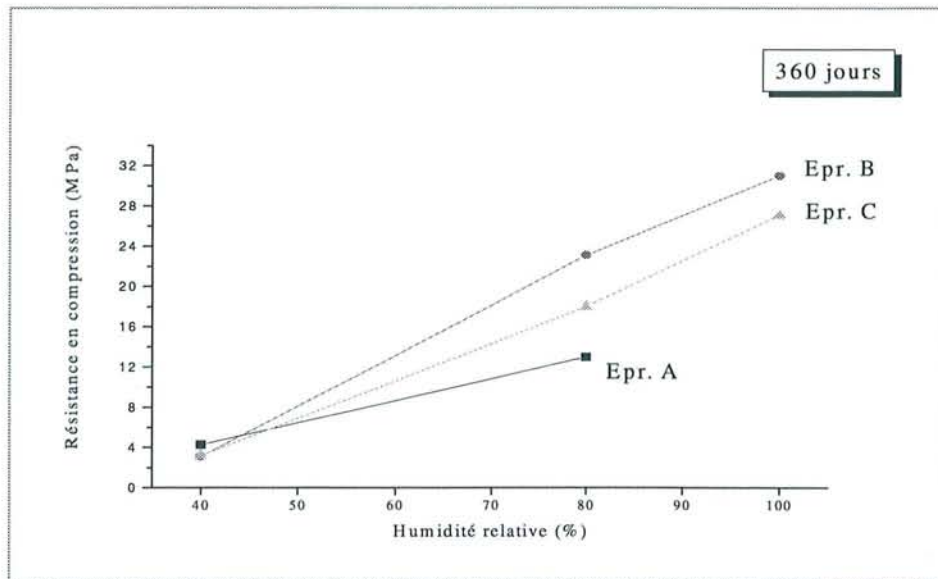


FIGURE V-8

Variation des résistances en compression des éprouvettes A, B et C en fonction de l'humidité à 360 jours.

On retrouve la même tendance qu'à 210 jours. Les éprouvettes B, C, et sans doute l'éprouvette A, ont quasiment la même résistance en compression à 360 jours. Cependant, contrairement à 210 jours, l'effet de la composition (augmentation du taux de chaux dans épr. B) semble donc moins agir sur les résistances pour les éprouvettes conservées sous eau à 360 jours, alors que cet effet est plus marqué en milieu humide.

V - 4.1.3. Variation des résistances en compression en fonction du temps et du milieu

Les variations des résistances en compression en fonction du temps et du milieu pour l'éprouvette pauvre en chaux et sulfate (épr. A), pour l'éprouvette riche en chaux et sulfate (épr. B) et pour l'éprouvette pauvre en chaux et riche en sulfate (épr. C) sont représentées sur les Figures V-9, V-10 et V-11 respectivement.

Certains des faits signalés précédemment sont encore précisés ici, soit :

- * faibles valeurs de résistances en compression et pas d'évolution en fonction du temps en milieu ambiant quelle que soit la composition de l'éprouvette,
- * valeurs de résistances en compression plus grandes pour les éprouvettes conservées sous eau, mais pour des durées d'hydratation plus longues.

- Eprouvette A : le retard observé sur la courbe donnant la résistance en compression en fonction du temps de l'éprouvette conservée sous eau par rapport à celle maintenue en milieu humide est rattrapé au bout de 50 jours environ comme l'indiquent les traits pointillés sur la Figure V-9.

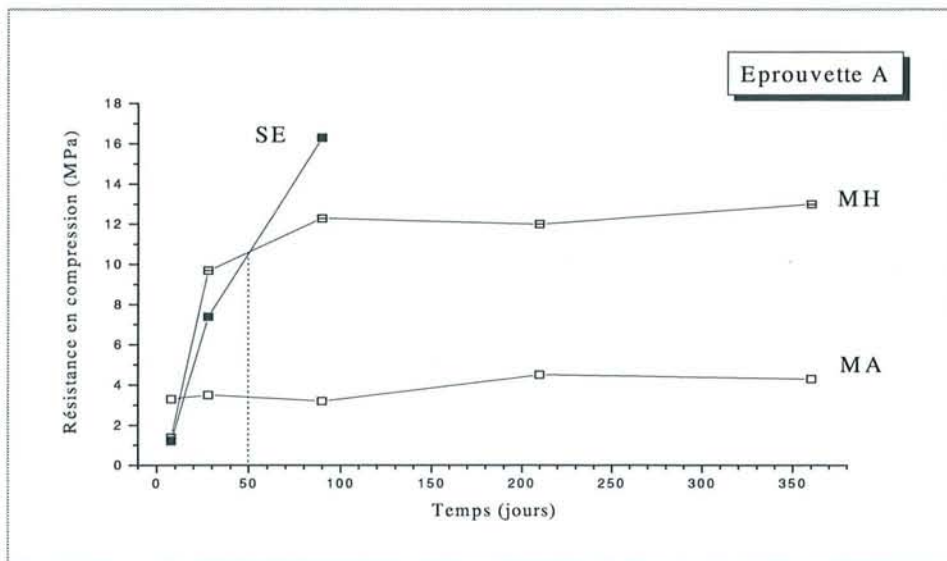


FIGURE V-9

Variation des résistances en compression en fonction du temps et du milieu de conservation pour l'éprouvette A (14,5 % CaO et 6,5 % CaSO₄).

- Eprouvettes B et C : le retard, comme il est défini précédemment, est de 70 jours environ pour les éprouvettes B et C, c'est-à-dire, pour les éprouvettes de même composition en sulfate de calcium.

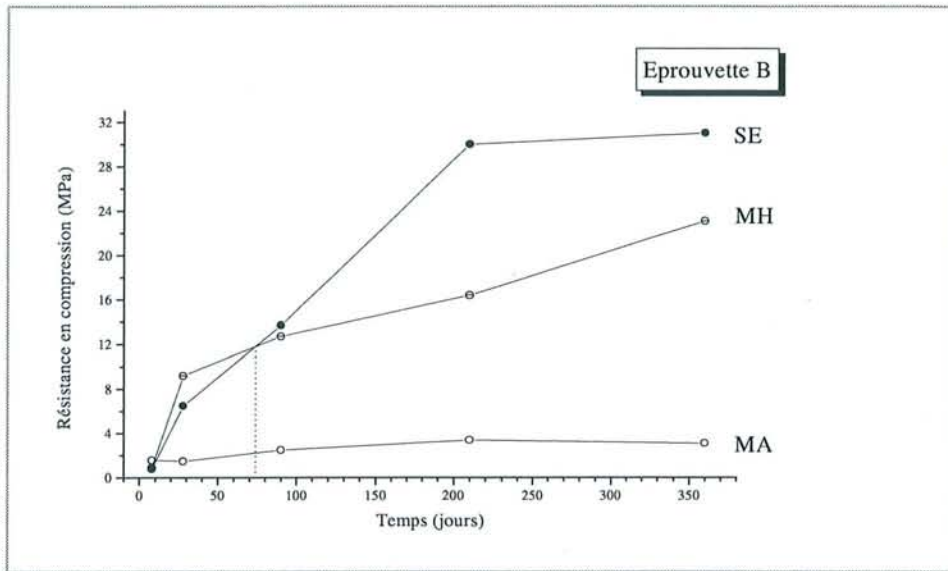


FIGURE V-10

Variation des résistances en compression en fonction du temps et du milieu de conservation pour l'éprouvette B (21,5 % CaO et 10,0 % CaSO₄).

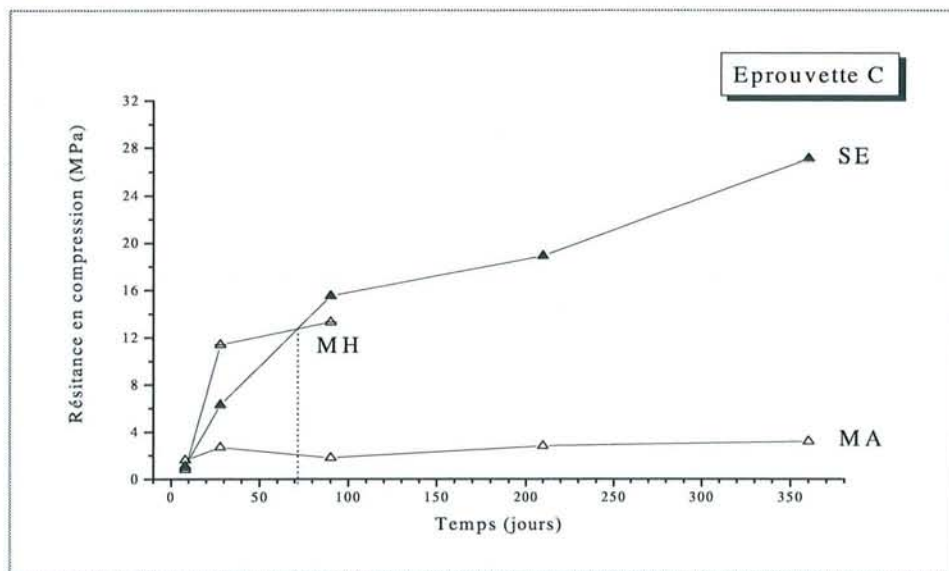


FIGURE V-11

Variation des résistances en compression en fonction du temps et du milieu de conservation pour l'éprouvette C (13,5 % CaO et 10,5 % CaSO₄).

Il apparaît donc d'après les courbes que le retard à la prise est d'autant plus important que les éprouvettes sont riches en sulfate. Ce fait devra, comme tous ceux signalés auparavant, être interprété lors de l'étude physico-chimique des phénomènes d'hydratation reportée au chapitre VI.

V - 4.1.4. Bilan

Les principales tendances observées dans les éprouvettes constituées à partir de la cendre silico-calcaïque sont les suivantes :

- l'effet favorable d'un milieu de conservation riche en eau ($R_c \sim 30$ MPa sous eau, $R_c < 4$ MPa) en milieu ambiant quels que soient l'âge des éprouvettes et leur composition),
- l'effet de l'eau est modulé par l'aspect cinétique :
 - * les phénomènes de prise démarrent d'autant plus lentement que le milieu est riche en eau,
 - * l'évolution est rapidement terminée en milieu ambiant,
 - * l'évolution est d'autant plus durable que le milieu est riche en eau,
- l'effet favorable d'une augmentation du taux de chaux dans les mélanges,
- l'effet retardateur du sulfate de calcium dans les phénomènes de prise.

V - 4.2. LES CENDRES SULFITEES

Les valeurs des résistances à la compression sont indiquées dans le Tableau V-8.

TABLEAU V-8

Résistances à la compression (en MPa) des éprouvettes de cendres sulfitees conservées en milieu ambiant et humide en fonction du temps (en jours)

Eprouvettes		Rc (MPa)			
Milieu ambiant	8 jours	28 jours	90 jours	210 jours	360 jours
E	1,0	1,7	0,9	1,0	1,2
F	0,7	1,0	1,4	4,1	0,8
Milieu humide					
E	0,7	7,3	3,0	3,2	3,0
F	0,7	5,8	9,7	7,2	8,1

- Les résistances des éprouvettes E et F conservées sous eau n'apparaissent pas dans le Tableau V-8. En effet, celles-ci se sont délitées sous eau immédiatement après immersion. Leur mauvaise tenue sous eau est liée à la nature chimique des cendres utilisées et non pas à des raisons mécaniques telle que la remontée de bulles d'air en surface comme c'était le cas pour les éprouvettes D. Plus précisément, leur mauvaise tenue est due à la présence de chlorures solubles $CaCl_2 \cdot xH_2O$.

- Les valeurs des résistances des éprouvettes conservées en milieu ambiant sont très faibles, comme c'était le cas pour les éprouvettes A, B, C, D confectionnées à partir des

cendres silico-calciques. Cela montre encore une fois, si besoin était, que l'eau est un facteur prépondérant.

- Les éprouvettes F conservées en milieu humide présentent d'énormes fissures, qui apparaissent généralement au bout de quelques semaines. Celles-ci peuvent probablement s'expliquer par la formation d'un composé expansif tel que l'oxychlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [CON82] dans ces mélanges.

- Les éprouvettes F, celles riches en chaux (20 % CaO) et non pas les éprouvettes E pauvres en chaux (5 % CaO), conservées en milieu humide donnent et gardent des résistances en compression un peu plus élevées (vers 10 MPa) mais toujours bien plus faibles que celles des éprouvettes A à D conservées dans le même milieu. L'activation des cendres sulfitées par la chaux apparaît donc efficace.

- Rappelons (voir chapitre IV-5.7) que les cendres dites sulfitées ont déjà été le siège de phénomènes de prise, ce qui expliquait la présence d'amas durcis riches en chlorure et gel CSH chloruré, et que les parties calciques et silico-alumineuses avaient déjà donné des réactions. Il n'est donc pas étonnant que cette cendre, ayant déjà partiellement fait prise, donne des résistances moins importantes.

Leurs propriétés pouzzolaniques sont limitées, en tout cas bien moindres que celle des cendres silico-calciques issues de la désulfuration primaire.

V - 4.3. LES CENDRES SILICO-ALUMINEUSES ACTIVEES PAR LA SOUDE

Les valeurs des résistances à la compression sont indiquées dans le Tableau V-9.

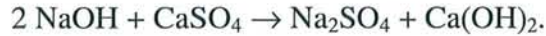
TABLEAU V-9

Résistances en compression (en MPa) des éprouvettes de cendres activées par la soude conservées en milieu ambiant et humide en fonction du temps (en jours)

Epreuves		Rc (MPa)				
		8 jours	28 jours	90 jours	210 jours	360 jours
Milieu ambiant						
G (alumineuse, soude)		1,6	3,5	2,9	3,0	4,2
H (sulfitée, soude)		1,0	1,0	0,8	3,7	1,2
Milieu humide						
G (alumineuse, soude)		1,4	9,4	8,6	8,2	8,0
H (sulfitée, soude)		0,6	3,8	4,3	5,0	4,8

- Les éprouvettes G et H n'ont pas tenu sous eau.

- Aucune de celles conservées en milieu ambiant et humide ne présente de fissures ni externes ou internes. Par contre, une pellicule blanchâtre de sulfate de sodium recouvre les éprouvettes. La soude a donc réagi avec une partie du sulfate de calcium selon la réaction :



- Les résistances à la compression des éprouvettes G et H sont très faibles en milieu ambiant. La conclusion est la même que celle donnée précédemment, il n'y a pas assez d'eau pour activer les réactions d'hydratations.

- L'activation sodique de la cendre silico-alumineuse a été efficace puisque la résistance en compression de l'éprouvette G atteint 9,4 MPa à 28 jours. Notons qu'elle décroît lentement jusqu'à 8 MPa à un an.

- Notons encore que la mauvaise tenue des éprouvettes sous eau est liée, hormis les autres raisons invoquées plus haut pour les éprouvettes de composition voisine, à la présence de soude fortement soluble.

V - 5. CONCLUSION

Ce sont de toute évidence les cendres silico-calciques avec plus ou moins de chaux et de sulfate de calcium qui présentent les propriétés de liant hydraulique les plus intéressantes.

L'évolution physico-chimique gouverne l'évolution mécanique car l'augmentation des résistances en compression est directement liée au développement des phases hydratées. Nous avons donc entrepris l'étude physico-chimique des phénomènes de prise ayant lieu dans les cendres silico-calciques, étude que nous développons au chapitre suivant.

CHAPITRE VI

**COMPRÉHENSION DES
PHÉNOMÈNES DE PRISE
DES CENDRES VOLANTES
SILICO-CALCIQUES**

CHAPITRE VI

COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES DE PRISE DES CENDRES VOLANTES SILICO-CALCIQUES

VI - 1. INTRODUCTION

Les résultats obtenus, décrits dans le chapitre précédent montrent que les éprouvettes constituées de cendres silico-calciques possèdent des résistances en compression intéressantes. Une éprouvette, conservée sous eau pendant une durée de 210 jours, peut atteindre près de 30 MPa et, conservée en milieu humide, près de 20 MPa pour une même durée. En revanche, les éprouvettes à base de cendres sulfitées sont moins prometteuses. Elles présentent notamment des fissures qui seraient dues à la présence de chlorures solubles dans ces cendres.

Le système que constituent les cendres sulfitées (mélanges E et F) contient, entre autres de la chaux, du sulfate de calcium et des chlorures solubles. Selon N. Tenoutasse [TEN67], CaCl_2 accélérerait la réaction entre le gypse et le C_3A contenu dans un clinker, le gypse étant consommé avant le chlorure. Pour notre système (pas de C_3A mais un verre contenant des aluminates), il se formerait donc d'abord du trisulfo-aluminate (ettringite) et la formation de chloro-aluminate et de chloro-ettringite commenceraient seulement après la consommation de la totalité des ions SO_4^{2-} . Le passage de l'ettringite à la chloro-ettringite n'est pas directement néfaste, mais cette réaction libère des ions SO_4^{2-} qui réagissent ultérieurement avec CaCl_2 et les aluminates pour former un chlorosulfoaluminate de calcium. En revanche, cette dernière réaction se fait avec une augmentation de volume, de même que le passage de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (triplement de volume), ce qui entraîne un phénomène de gonflement [CON82]. De plus, D. Damidot [DAM97], suite à une étude thermodynamique à 25°C sur le système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, conclut que l'ettringite et le monochloroaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sont deux phases qui peuvent, soit coexister, soit se transformer totalement en l'une ou en l'autre ; cela dépend des phases solides en équilibre avec la phase aqueuse. Le passage de $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (ettringite) en $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (chloro-aluminate) pourrait dans

notre système entraîner également des problèmes de gonflement. Toutes ces hypothèses sur le rôle néfaste du chlorure pourraient expliquer que nos éprouvettes soient fissurées. Une étude plus approfondie des cendres sulfitées n'a donc pas été entreprise en raison du fait que celles-ci ne peuvent être valorisées dans le domaine du génie civil.

Nous avons plutôt tenté de comprendre les phénomènes de prise de la cendre silico-calciqque en tant que liant hydraulique. Cette étude fait partie du contrat EDF n° MX1502 (rapport privé EDF3 et publication [GOM98b]).

Les principales tendances observées lors de l'étude des éprouvettes constituées de cendre silico-calciqque étaient les suivantes (bilan V-4.1.4.) :

- *effet favorable d'un milieu de conservation riche en eau,
- *effet de l'eau modulé par l'aspect cinétique des phénomènes de prise ; ceux-ci démarrent d'autant plus lentement que le milieu est riche en eau ; leur évolution est rapidement terminée en milieu ambiant, et d'autant plus durable que le milieu est riche en eau,
- *effet favorable d'une augmentation du taux de chaux dans les mélanges,
- *effet retardateur du sulfate de calcium dans les phénomènes de prise.

Les quatre éprouvettes suivies, avec les mélanges A, B, C et D, en milieu humide, donnent des résistances en compression voisines jusqu'à 90 jours (de l'ordre de 12,5 Mpa, Tableau V-7). Nous nous limitons ici à présenter ces résultats pour les éprouvettes qui, d'une part, ne se sont pas délitées sous eau et qui, d'autre part, contiennent les compositions extrêmes (en chaux et sulfates). Les mélanges traités en priorité sont donc :

- *le mélange A contenant 14,5 % de chaux libre et 6,5 % de sulfate de calcium,
- *le mélange B contenant 21,5 % de chaux libre et 10,0 % de sulfate de calcium.

Afin de comprendre tous ces effets, nous avons étudié de manière qualitative selon le milieu ambiant, humide et sous eau, l'évolution des mélanges en fonction du temps (8, 28, 90, 210 et 360 jours) à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et du microscope électronique à balayage (MEB).

Une étude complémentaire au microscope électronique en transmission (MET) nous a permis d'observer et d'estimer la composition des principaux hydrates : gel C-S-H et ettringite dans nos mélanges.

VI - 2. ETUDE QUALITATIVE DE L'EVOLUTION DES MELANGES EN FONCTION DU TEMPS

La structure des éprouvettes a été analysée par différentes techniques complémentaires :

- analyse qualitative des phases cristallisées par diffraction des rayons X sur poudre finement broyée, à l'aide d'un goniomètre θ - 2θ , anticathode au cobalt,

- analyse qualitative de l'évolution des phases hydratées cristallisées et amorphes par analyse enthalpique différentielle,

- examen morphologique (cohésion du matériau, porosité, dimensions et formes des cristaux et gels) et analyse de la composition chimique ponctuelle des phases par microscopie électronique à balayage.

Remarques : - comme nous l'avons vu au chapitre II (II-4.2.1.1), le verre siliceux, principalement formé d'oxydes acides (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), donne un halo vitreux avec un maximum d'intensité à la position $2\theta = 28^\circ$ (pour la radiation $K\alpha$ Cobalt).

- le gel C-S-H est une phase semi-cristalline qui présente en DRX des pics étalés dont le pic d'intensité maximale se situe à $2\theta_{\text{Co}} = 34,22^\circ$ ($d = 3,04 \text{ \AA}$). Généralement celui qui se développe dans un ciment conservé à température ambiante n'est pas cristallisé, il s'ordonne avec le temps. J. L. Larosa-Thompson [LAR95] présente un diffractogramme de rayons X d'un C-S-H ($\text{Ca/Si} = 1,4$) provenant d'une pâte de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ conservée 21 ans à 25°C . Ce diffractogramme montre des pics larges dus au gel C-S-H, des pics plus fins provenant de CH, phase mieux cristallisée, ainsi qu'un halo de diffusion dont le maximum se trouve sous le pic caractéristique du C-S-H ($d \sim 3,0 \text{ \AA}$). Il faut noter que ce halo se déplace vers des angles de Bragg plus petits quand le gel C-S-H s'appauvrit en oxyde de calcium (Ca/Si diminue) [LAR95].

- le gel de silice présente en DRX un halo de diffusion qui s'étale de $2\theta = 14,80^\circ$ à $2\theta = 60^\circ$ avec un maximum à $2\theta = 30^\circ$ [LUC98].

Comme nos éprouvettes sont conservées sans précaution particulière et sont donc soumises à l'action du CO_2 atmosphérique, le C-S-H formé peut évoluer au cours du temps (voir VI-2.1.) ; celles-ci peuvent donc contenir des mélanges complexes de verre siliceux, de C-S-H et de gel de silice qu'il est très difficile d'analyser par DRX.

VI - 2.1. ÉPROUVETTES CONSERVEES EN MILIEU AMBIANT

VI - 2.1.1. Analyses par DRX

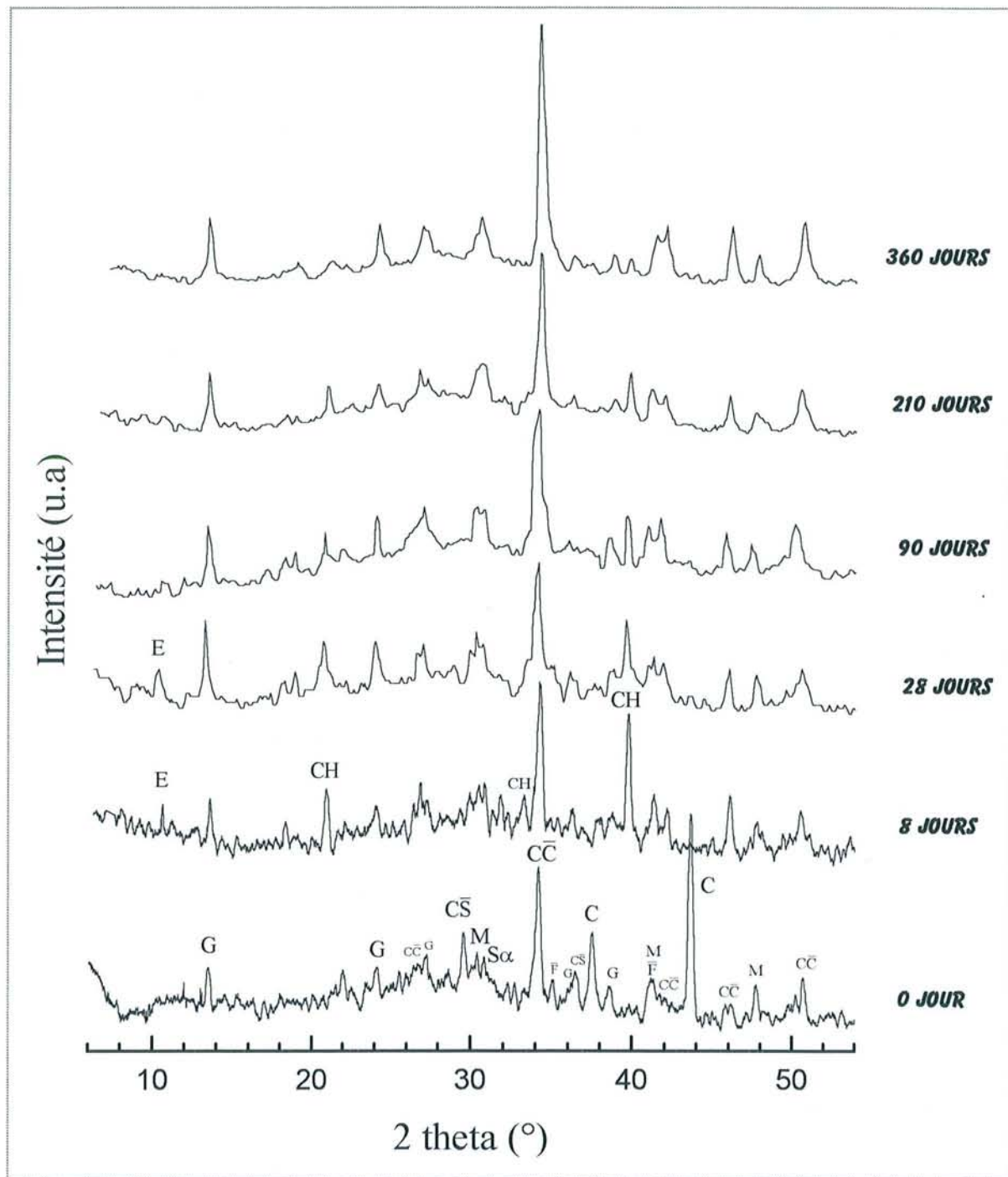


FIGURE VI-1

Diffractogrammes des éprouvettes A en milieu ambiant à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours.

($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ - G = gypse ; E = ettringite ; M = mullite ;

S α , F, C, C̄C̄, C̄S et CH : notations cimentières)

La Figure VI-1 présente les diffractogrammes de rayons X superposés à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours de l'éprouvette A pauvre en chaux (14,5 %) et en sulfate (6,5 %), conservée en milieu ambiant. L'évolution des phases présentes sur ces diffractogrammes, a été tracée par rapport à l'étalon interne de notre système, la mullite. Le rapport $Q_i = H_i / H_M$ représente la hauteur du pic principal de la phase i sur la hauteur du pic principal de la mullite (voir chapitre I-6.3.2.). La Figure VI-2 montre l'évolution de ce rapport en fonction du temps pour la calcite, la portlandite, le gypse, l'ettringite et l'anhydrite.

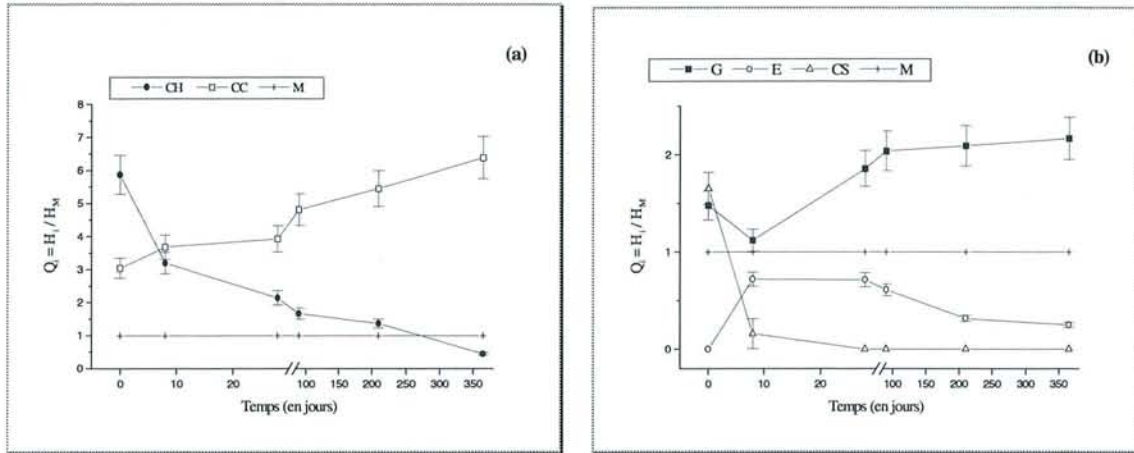


FIGURE VI-2

*Evolution relative par DRX, pour l'éprouvette A conservée en milieu ambiant
(a) de la calcite et de la portlandite,*

(b) du gypse, de l'ettringite et de l'anhydrite

*(M = mullite ; G = gypse ; E = ettringite ; CC, CS et CH : notations cimentières -
 $Q_i = H_i / H_M$: hauteur du pic principal de la phase i sur celui de la mullite).*

Les Figures VI-1 et 2 montrent les faits suivants :

- avant hydratation (0 jour), la phase majoritaire est la chaux vive. A 8 jours elle a complètement disparu. Rappelons qu'elle s'éteint en moins de 30 minutes [CARG94]. La chaux éteinte diminue au cours du temps et à 360 jours elle est à peine visible par DRX.

- une seule phase cristallisée et hydratée se forme en faible quantité : l'ettringite $C_6A\bar{S}_3H_{32}$. Une faible quantité d'alumine provenant du verre des particules silico-alumineuse a donc été attaquée par la chaux et le sulfate pour former ce trisulfoaluminate. A 28 jours, elle est toujours visible mais à 360 jours elle a disparu. Il est intéressant de remarquer que le gypse et l'ettringite suivent une évolution quasi-contraire au cours du temps.

- le composé majoritaire à partir du 8^{ème} jour est la calcite. On constate qu'elle augmente au cours du temps. Ceci résulte de la carbonatation de la portlandite par le CO_2 atmosphérique.

- la quantité de gypse visible par DRX diminue entre 0 jour et 8 jours. L'eau interstitielle obtenue dans ces systèmes est chargée en ions hydroxydes provenant de la chaux solubilisée. Dans ce milieu basique, la partie dissoute du gypse et de l'anhydrite est utilisée pour précipiter l'ettringite.

A partir de 8 jours la quantité de gypse augmente, pour deux raisons ; d'abord les sulfates provenant de l'anhydrite, solubilisés en excès par rapport aux aluminates provenant du verre n'ont pas pu être consommés pour former de l'ettringite et reprécipitent sous forme de gypse ; ensuite l'ettringite se décompose à partir de 90 jours en libérant du gypse, de la calcite et de l'alumine hydratée amorphe.

- l'anhydrite présente avant hydratation, est quasiment invisible à 8 jours ; elle est soit solubilisée, soit hydratée.

- comme pour les cendres silico-alumineuses, le quartz, la mullite, la magnétite et l'hématite n'évoluent pas dans le temps et ne participent donc pas aux réactions.

VI - 2.1.2. Analyses par DSC

La Figure VI-3 présente l'évolution des courbes DSC des éprouvettes A en fonction du temps (se référer au Tableau I-4 pour l'interprétation des courbes DSC).

Les pertes de masse enregistrées en DSC (entre -100°C et 600°C) sont de 1,3 %, 21,0 %, 9,7 %, 6,2 %, 3,7 % et 5,9 % à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours respectivement. Cela indique globalement que les phénomènes d'hydratation restent faibles.

La figure VI-3 montre que :

- le mélange A, avant hydratation, contient peu de gypse (2 %, voir chapitre V-1.1.3) et très peu de chaux éteinte (2,5 %, voir Tableau IV-6). A 0 jour, le pic de déshydratation de la portlandite se situe vers 498°C. Le gypse est visible sur la courbe à 0 jour sous la forme d'un pic endothermique étalé dont le maximum se situe à 152°C. Un faible pic exothermique vers 350°C traduit le passage de l'anhydrite III hexagonal à l'anhydrite II orthorhombique. Logiquement la déshydratation du gypse s'effectue en deux étapes (voir chapitre I-6.4.3), mais vue la faible quantité de gypse contenue dans le mélange A, seul un pic étalé est visible.

- les courbes DSC du mélange A hydraté présentent quatre pics endothermiques importants qui évoluent avec le temps.

* Le premier pic, situé vers 0°C, correspond à la liquéfaction de l'eau libre contenue dans l'éprouvette. A 8 jours, celle-ci contient beaucoup d'eau libre (pic intense et fin) puis très vite dans le temps l'eau interstitielle s'évapore (pic très faible et étalé sur les courbes DSC à 28, 90, 210 et 360 jours).

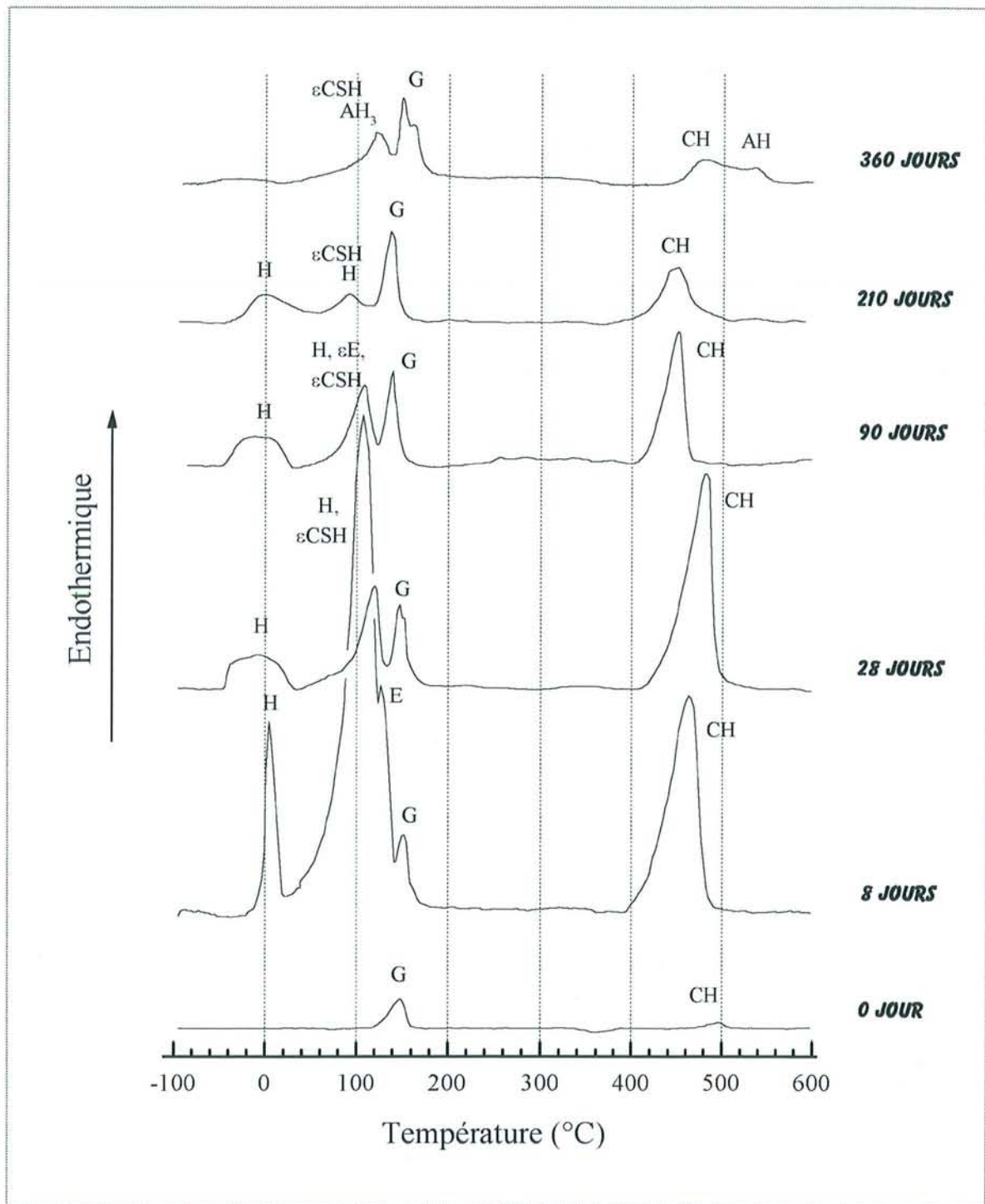


FIGURE VI-3

Courbes DSC des éprouvettes A conservées en milieu ambiant à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours.
 (G = gypse ; E = ettringite ; H, CSH, CH, AH₃ et AH : notations cimentières -
 Axe y : 1 cm correspond à environ 245 mW)

Cette observation illustre bien le fait que les phénomènes d'hydratation atteignent leur maximum à 8 jours. C'est à cet âge que la résistance en compression de l'ordre de 3 MPa atteint déjà pratiquement la valeur maximum pour l'éprouvette A conservée en milieu ambiant.

* Le deuxième pic est dû principalement à la déshydratation de l'ettringite et à l'évaporation de l'eau libre. Ces deux phénomènes ne sont pas clairement discernables dans nos conditions de mesure et la position du maximum qui en résulte va dépendre de la proportion d'ettringite présente par rapport à l'eau libre. Ainsi à 8 jours, l'ettringite en quantité suffisante, est bien caractérisée par un maximum à 127°C et l'eau libre sort vers 107°C. A 28 jours, les pics sont confondus et se situent à 126°C. A 90 jours, le maximum à 107°C indique qu'il reste peu d'ettringite. A 210 jours, le maximum à 92°C indique que seule l'eau libre et un peu de gel C-S-H (voir après) contribuent au pic endothermique et que l'ettringite a totalement disparu. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX. Comme il s'est formé de l'ettringite en faible quantité (aluminates solubilisés du verre attaqué), on peut supposer qu'il se forme également (avec les silicates solubilisés du verre légèrement attaqué) un peu de gel silico-calcique hydraté C-S-H. La déshydratation de ce gel est également comprise dans ce deuxième pic.

A 360 jours, un nouveau pic apparaît vers 120°C. Il est interprété comme étant dû à la perte de (deux ou) trois molécules d'eau d'un gel d'alumine hydraté $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ noté AH_3 . Un faible pic endothermique, pouvant également traduire la présence d'alumine mal cristallisée, est présent vers 532°C. Il s'agit, peut-être, de pseudo-boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$, noté AH , qui perd sa molécule d'eau. La présence de AH_3 et AH s'explique par la décomposition de l'ettringite. Ce gel et cette boehmite mal cristallisée, présents en faible quantité, ne peuvent être identifiés par DRX. Seules, les observations faites au MEB ont permis d'appuyer cette interprétation (voir plus loin).

* Le troisième pic, situé vers 150°C, correspond à la déshydratation du gypse. Il semble augmenter entre 8 et 360 jours confirmant que les sulfates solubilisés en excès reprécipitent d'une part, et que l'ettringite libère du gypse en se décomposant d'autre part. A 360 jours, la contribution des deux réactions de déshydratation est visible : transformation du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ à 149°C et de l'hémihydrate en anhydrite CaSO_4 à 160°C.

* Le dernier pic évolue en intensité et en température dans le temps. Il s'agit de la transformation de la portlandite (identifiée par DRX) en chaux vive. A 8 jours et 28 jours, le pic est important et est situé vers 463°C et 478°C respectivement. La carbonatation entre 8 et 28 jours est donc très faible (confirmé par DRX). La chaux n'a donc pas (ou très peu) été consommée pour former des composés pouzzolaniques.

A 90 et 210 jours, le pic de la portlandite a nettement diminué en intensité (carbonatation de la chaux vérifiée par DRX). Il apparaît à une température légèrement plus basse (450°C) qu'à 28 jours (470°C). Une attention particulière sur le pic de la chaux à 210 jours, montre qu'en fait il est constitué de deux pics, l'un à 440°C et l'autre à 450°C. L'interprétation de ces deux

pics est la suivante ; la déshydroxylation se fait à des températures légèrement différentes selon que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est plus ou moins piégé par la calcite néoformée ; un mélange de portlandite pure et d'eau déminéralisée conservé en milieu humide et à température ambiante a montré le même phénomène (analyse DSC non montrée ici). Le comportement thermique de la chaux dépend donc de son environnement physico-chimique, ce qui rejoint les travaux de plusieurs auteurs [BENT79, SHEB85] qui ont montré que dans un ciment Portland la portlandite peut être adsorbée sur le C-S-H ou être présente entre les feuillets du C-S-H [TAY92, p. 128]. Sans compter le fait qu'une partie de la chaux peut être amorphe, ceci étant sans doute favorisé par une structure en feuillet.

* A 360 jours, le pic faible situé à 478°C , montre que la portlandite a quasiment disparu, confirmant ainsi les résultats DRX (voir Figure VI-1).

Les résultats obtenus en DSC confortent ceux de DRX. De plus, ils montrent qu'à 360 jours la carbonatation de l'échantillon n'est pas encore finie ; de légères transformations ont encore lieu. La présence d'alumine hydratée amorphe AH_3 (ou) et de pseudo-boehmite AH provenant de la conversion de l'ettringite doit être confirmée. Une étude au MEB va nous permettre de clarifier ce point.

VI - 2.1.3. Observations au MEB

- 8 jours : la Figure VI-4a, b, c présente les observations au MEB des éprouvettes après 8 jours d'hydratation en milieu ambiant.

La photo 4a est une vue d'ensemble de l'éprouvette A (14,5 % CaO et 6,5 % CaSO_4). La majorité des sphères est recouverte d'un duvet. Le gypse d'origine est présent sous forme de cristaux massifs et allongés.

La photo 4b qui concerne toujours l'éprouvette A, présente des billes de cendre et des amas composés de billes et de phases calciques peu liées. Le duvet recouvrant les sphères est formé de fines aiguilles très courtes.

La photo 4c qui concerne l'éprouvette D (23,0 % CaO et 6,5 % CaSO_4), montre que le duvet recouvrant les sphères est constitué de germes d'ettringite, identifiables à la base hexagonale de leurs cristaux aciculaires.

Ces photos, des éprouvettes conservées en milieu ambiant pendant 8 jours montrent que la seule cristallisation observée est celle de l'ettringite, laquelle est très limitée. L'ettringite se développe à la surface des sphères, prouvant ainsi une demande en aluminates lors du processus d'hydratation.

- 28 jours : la Figure VI-5 présente deux photos (a et b) et une analyse EDS (c) de l'éprouvette C (13,5 % CaO et 10,5 % CaSO₄) après 28 jours d'hydratation en milieu ambiant.

La photo 5a est une vue d'ensemble ; dans leur majorité, les sphères sont recouvertes d'un fin duvet, de cristaux de gypse et d'amas ; l'échantillon ne semble pas très compact.

La photo 5b montre une sphère tapissée de petits cristaux moins bien définis que sur la photo 4c. L'analyse EDS (spectre 5c) au point 1 y révèle la présence d'aluminium, de silicium, de magnésium et d'un peu de fer, éléments classiquement rencontrés dans la cendre, mais l'aluminium, qui apparaît en excès, la présence de calcium et d'un peu de soufre, traduisent la formation d'ettringite. Comme celle-ci reste courte, sa cristallisation a dû être stoppée et la formation d'un gel d'alumine résultant du début de sa décomposition n'est pas à exclure (très peu de soufre et de calcium en analyse EDS).

Remarque : quand la sphère est intacte, c'est-à-dire quand elle n'a pas encore été attaquée, l'analyse EDS montre que le silicium est en quantité plus importante que l'aluminium.

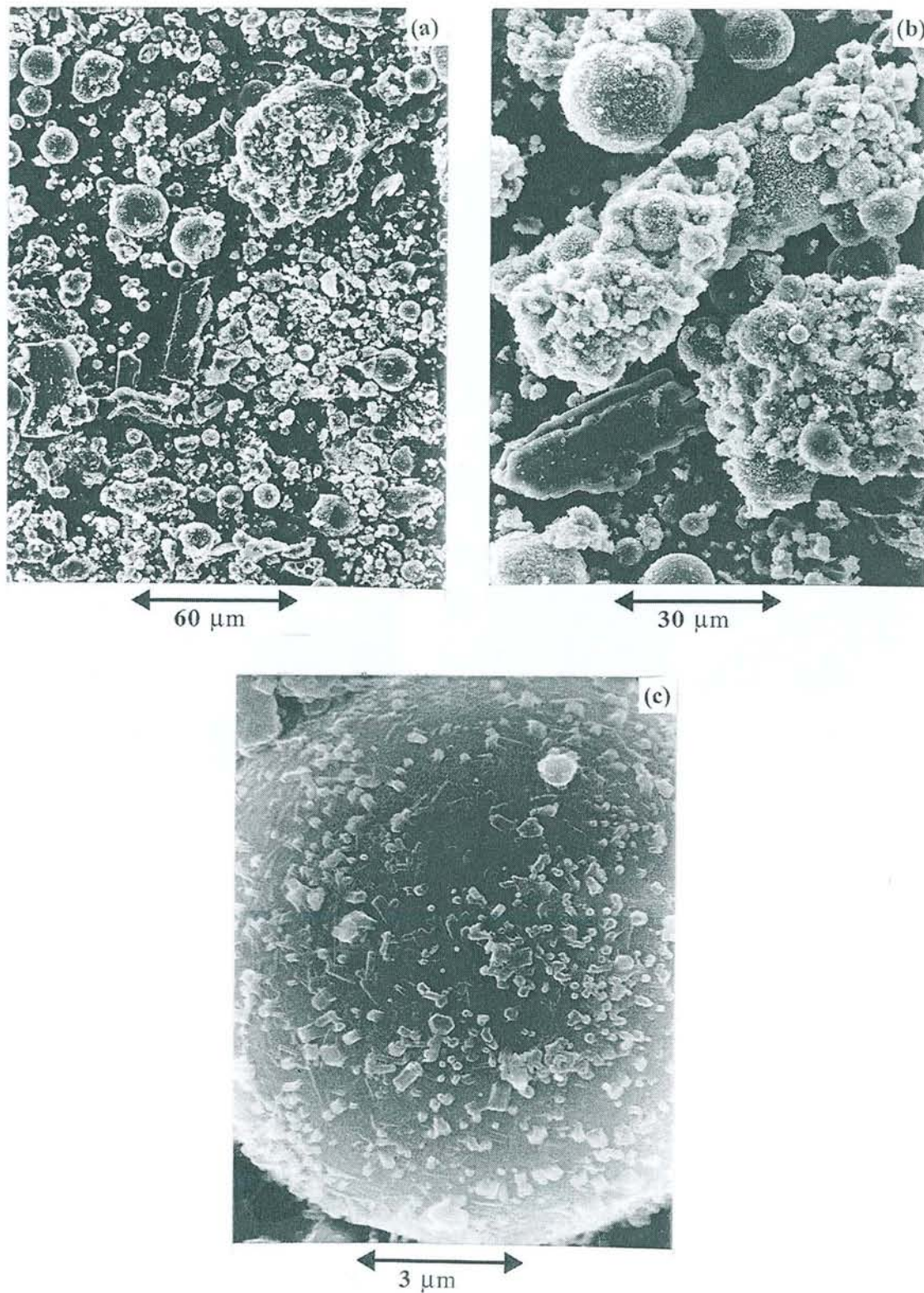


FIGURE VI-4

Observation au MEB des éprouvettes conservées en milieu ambiant à 8 jours
(a) *Vue d'ensemble de l'éprouvette A,*
(b) *Duvet recouvrant les sphères, éprouvette A,*
(c) *Germes d'ettringite sur une sphère, éprouvette D.*

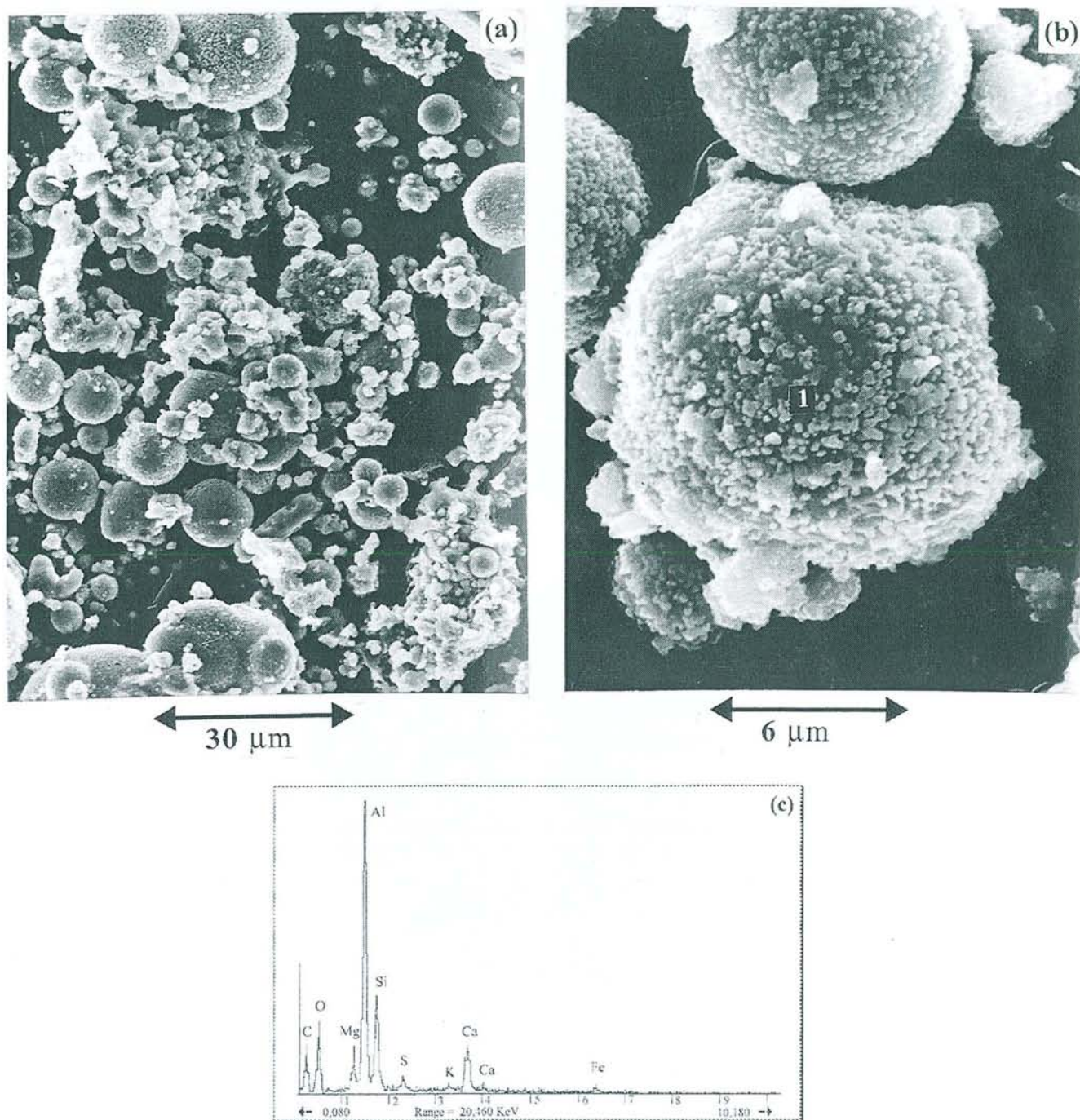
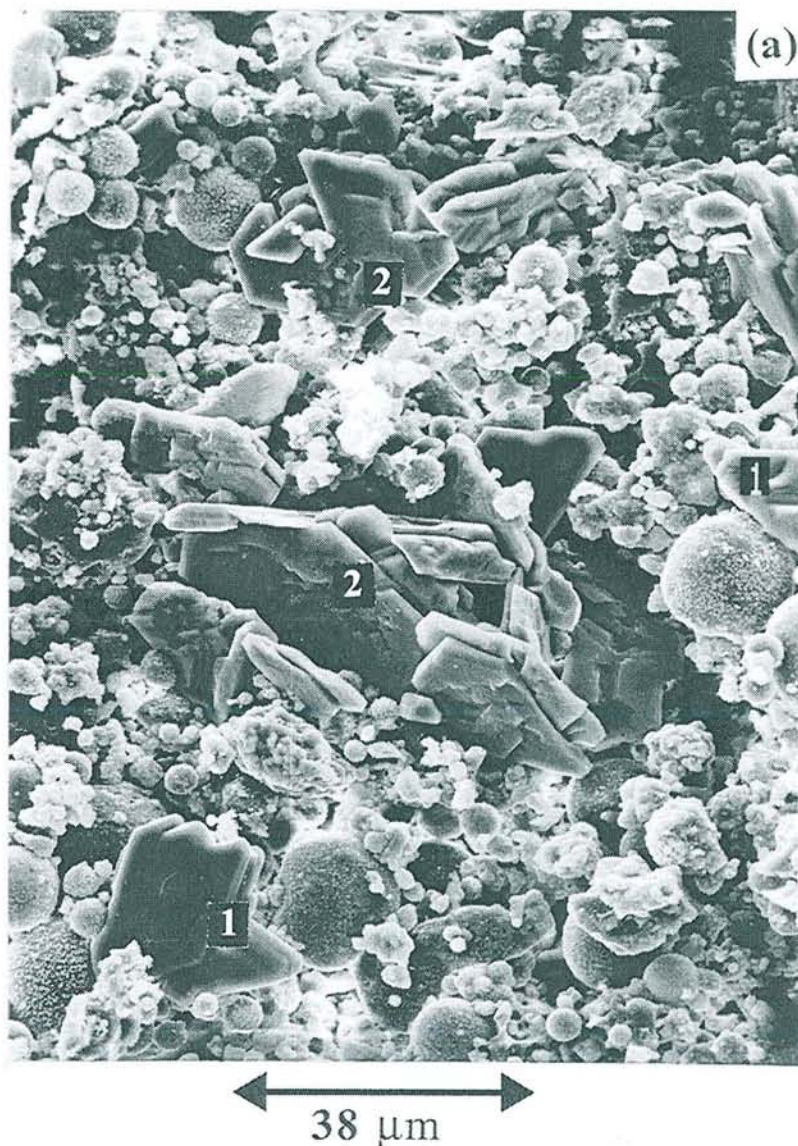


FIGURE VI-5

Observation au MEB de l'éprouvette C conservée en milieu ambiant à 28 jours
(a) *Vue d'ensemble de l'éprouvette C,*
(b) *Sphère tapissée de petits cristaux mal définis,*
(c) *Spectre EDS au point 1.*

- 90 jours : la Figure VI-6 présente une photo (a) de l'éprouvette A après 90 jours d'hydratation en milieu ambiant.

La photo 6a est une vue d'ensemble où sont observables des cristaux de calcite (point 1) et de gypse (point 2). Les cristaux de gypse ne sont pas d'origine mais de néoformation vu leur forme géométrique en fer de lance. Leur présence confirme donc la décomposition de l'ettringite.



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

FIGURE VI-6

*Observation au MEB de l'éprouvette A conservée en milieu ambiant à 90 jours
(a) Vue d'ensemble de l'éprouvette A,
(1) Calcite, (2) gypse de néoformation.*

- 210 jours : la Figure VI-7 présente une photo (a) et une analyse EDS (b) de l'éprouvette A après 210 jours d'hydratation en milieu ambiant.

La photo 7a, montre un cristal de calcite (en haut à gauche), des amas de portlandite et une sphère recouverte d'un dépôt sans forme. La couche recouvrant cette sphère rappelle l'observation faite sur la photo 5b, mais à un stade plus avancé. L'analyse EDS au point 1 (spectre 7b) révèle la présence des éléments : aluminium en majorité, silicium moyen, peu de calcium, très peu de potassium, de fer et de magnésium. Elle confirme la formation d'hydroxydes d'aluminium, tel que Al_3OH ou/et AlH et la présence en faible quantité de gel silico-calcique hydraté C-S-H. L'absence de l'élément soufre en analyse EDS montre sans ambiguïté que cette couche, où il n'y a plus trace de cristallisation présente sur la sphère, n'est pas constituée d'ettringite.

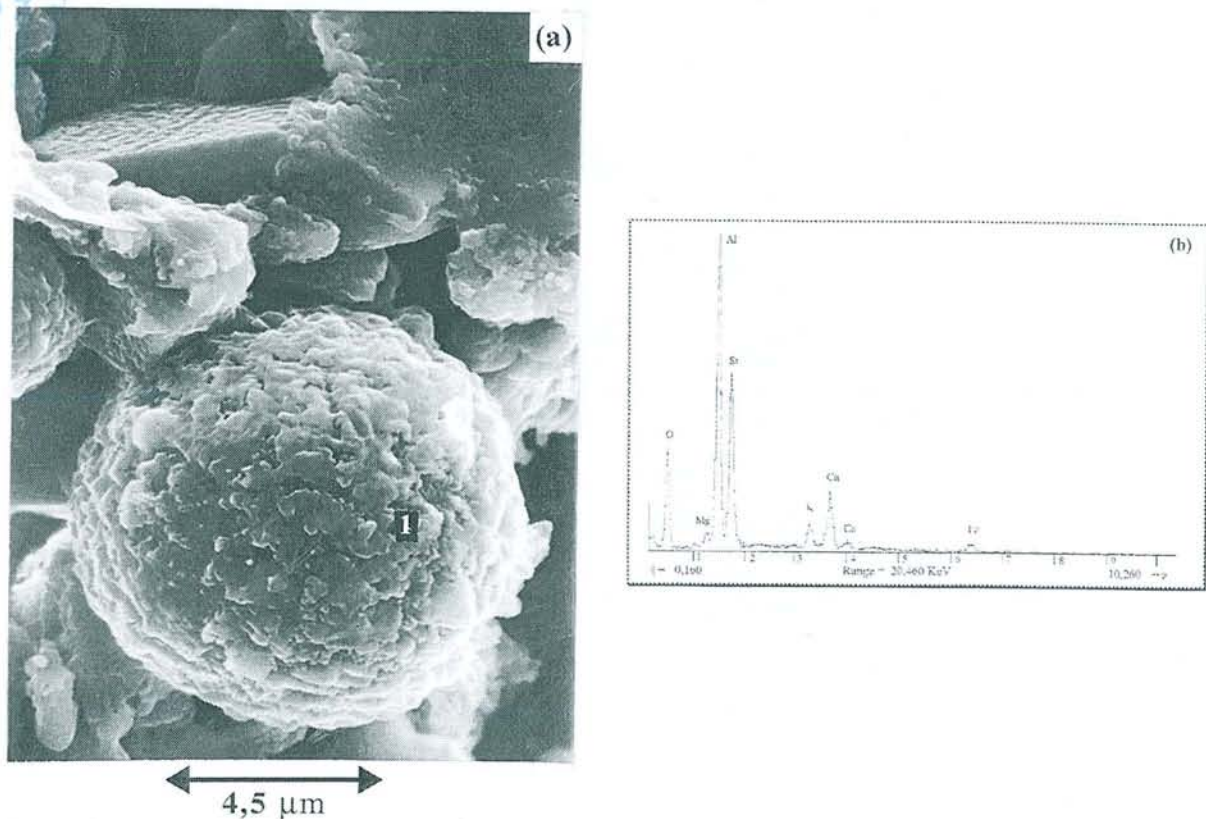


FIGURE VI-7

Observation au MEB de l'éprouvette A conservée en milieu ambiant à 210 jours
(a) gels d'alumine et silico-calcique recouvrants une sphère,
(b) Spectre EDS au point 1.

- 360 jours : la Figure VI-8 présente une photo (a) et deux analyses EDS (b,c) de l'éprouvette B après 360 jours d'hydratation en milieu ambiant.

La photo 8a montre une vue d'ensemble. L'analyse EDS au point 1 (spectre 8b) sur la sphère dont le diamètre est voisin de 100 μm indique que, même à cet âge, celle-ci n'a pas du tout été attaquée (le rapport Al_2O_3 sur SiO_2 est voisin de 0,6). L'analyse indique aussi que c'est une cénosphère : elle est riche en oxyde de potassium, $\text{K}_2\text{O} = 6,4 \%$ contre $3,1 \%$ pour une sphère moyenne (Tableau II-8) . Rappelons que les cénosphères possèdent une plus petite surface spécifique que les cendres et donc qu'elles réagissent beaucoup moins bien, sauf si elles sont broyées. Le reste de la photo montre d'autres sphères qui n'ont pas ou très peu réagi et des amas constitués de petites sphères, de petits cristaux de gypse et de calcite, comme le montre l'analyse EDS au point 2 (spectre 8c).

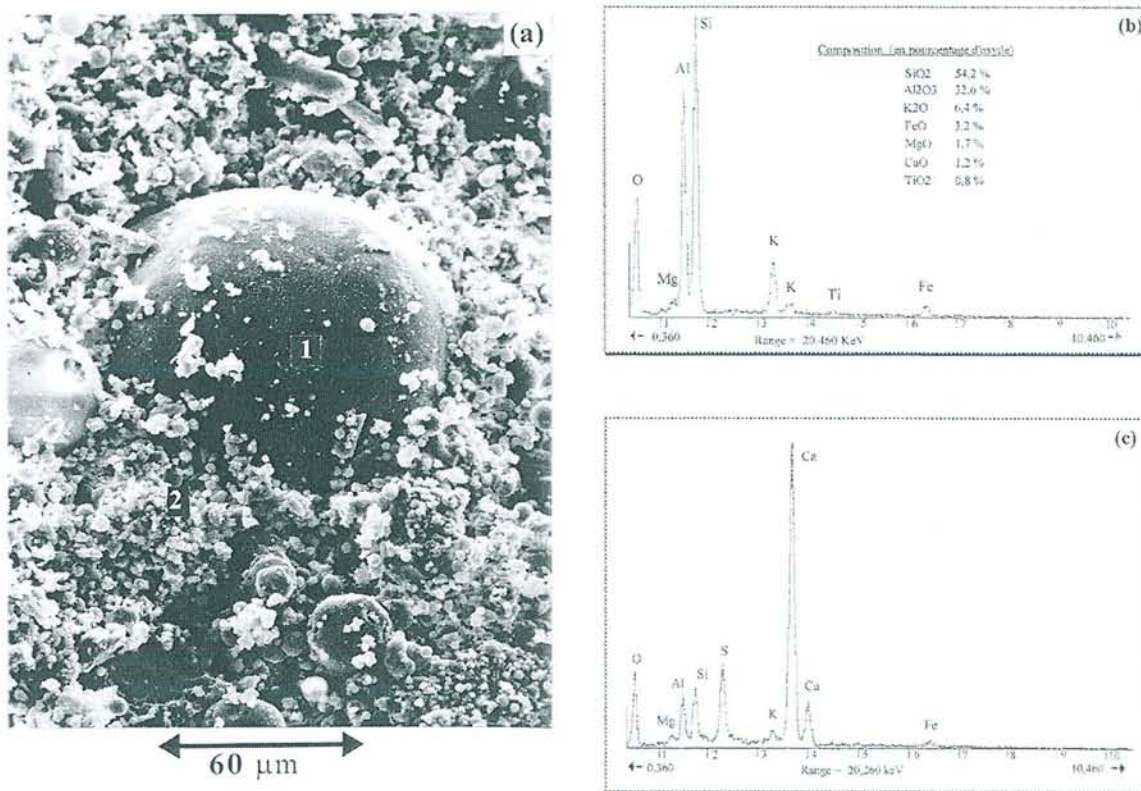


FIGURE VI-8

*Observation au MEB de l'éprouvette A conservée en milieu ambiant à 360 jours
 (a) Vue d'ensemble de l'éprouvette A,
 (b) Spectre EDS et composition au point 1, (c) Spectre EDS au point 2.*

Les observations au MEB permettent de confirmer les résultats DRX et DSC et de prouver la présence d'alumine amorphe ou très mal cristallisée, localisée sur les sphères de petite taille, à partir de 28 jours d'hydratation pour les éprouvettes conservées en milieu ambiant. Cette alumine amorphe provient de la décomposition de l'ettringite qui s'est formée dès les premiers jours d'hydratation.

VI - 2.1.4. Bilan

En résumé :

- l'hydratation des composés est faible,
- quelles que soient les proportions de chaux et de sulfate de calcium contenues dans les mélanges, la réactivité et, donc, la prise sont très limitées. Sans eau, la solubilisation des sels et surtout de la phase vitreuse des cendres est très faible,
- l'ettringite, qui germe sur les sphères, et qui est le premier des produits de dissolution-recristallisation, se décompose sous l'action du CO₂ atmosphérique (acidification du milieu). Cette décomposition engendre la présence de gypse de néoformation et d'alumine amorphe,
- la forte carbonatation de la portlandite fait que la majorité de l'échantillon est constituée de calcite.

VI - 2.2. EPROUVETTES CONSERVEES EN MILIEU HUMIDE

Contrairement au milieu ambiant, la réactivité supérieure de ce milieu va demander un apport en chaux supérieur. C'est pourquoi les mélanges A (pauvres en chaux) et B (riches en chaux) seront détaillés séparément.

VI - 2.2.1. Analyses par DRX

VI - 2.2.1.1. Eprouvettes A

La Figure VI-9 présente les diffractogrammes de rayons X superposés à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours des éprouvettes A (pauvres en chaux : 14,5 % et sulfate : 6,5 %) conservées en milieu humide. L'évolution des phases présentes sur ces diffractogrammes a été tracée, comme précédemment (voir Figure VI-2), par rapport à l'étalon interne de notre système, la mullite (voir chapitre I-6.3.2) sur la Figure VI-10.

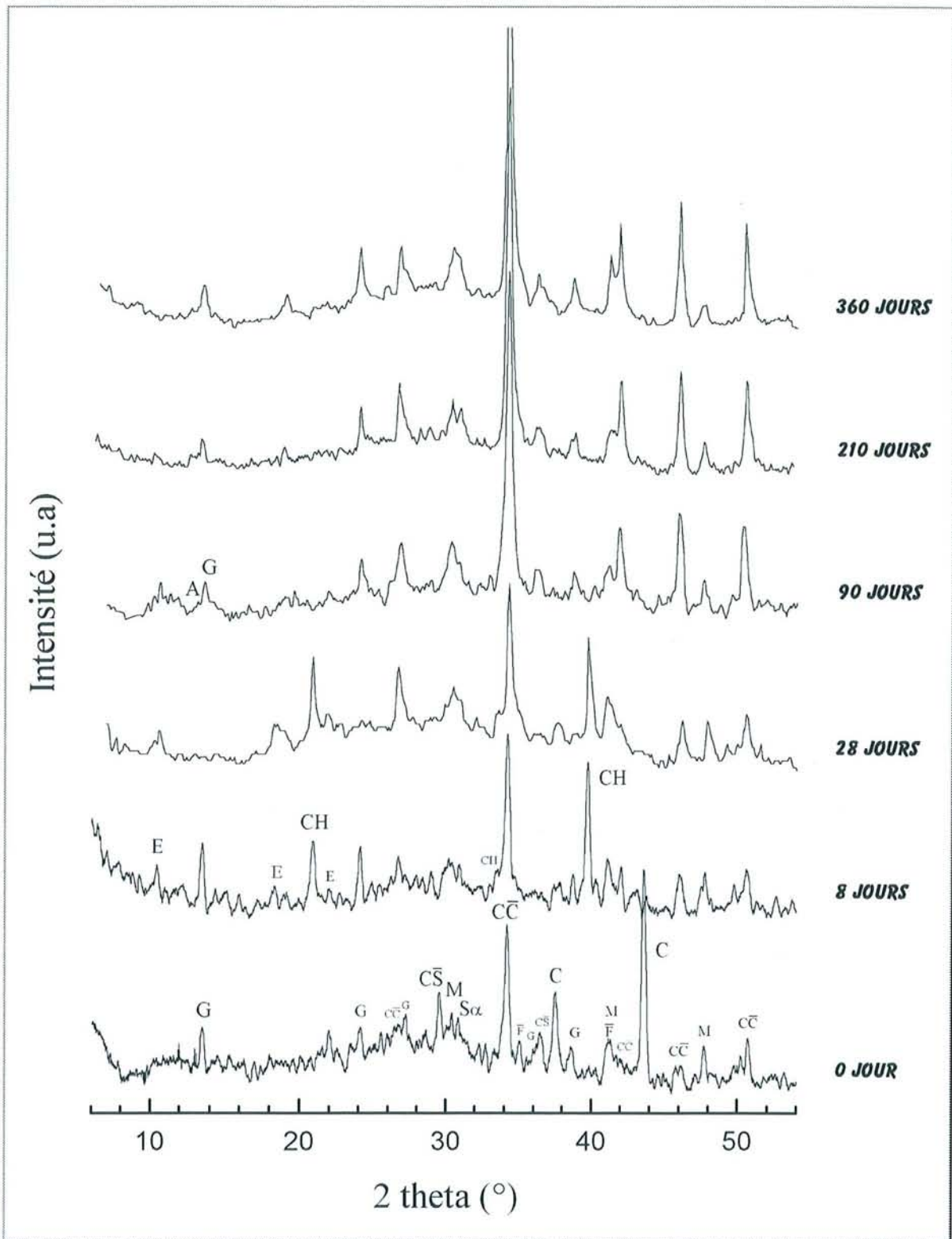


FIGURE VI-9

Diffractogrammes des éprouvettes A en milieu humide à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours.
 ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ - G = gypse ; E = ettringite ; M = mullite ; A = aluminat calcique ;
 S α , F, C, C̄, C̄S et CH : notations cimentières)

Les Figures VI-9 et 10 montrent que :

- avant hydratation (0 jour), les commentaires sont identiques à ceux donnés en milieu ambiant (même spectre) : la chaux vive est majoritaire et à 8 jours elle a complètement disparu.

- à 8 jours, l'anhydrite a quasiment disparu, car elle est soluble en milieu basique. En fait, après seulement deux jours d'hydratation, la majorité de l'anhydrite est consommée comme l'a montré un diffractogramme de rayons X non présenté ici. Comme en milieu ambiant, la quantité de gypse a légèrement diminué entre 0 et 8 jours et la seule nouvelle phase formée en très faible quantité est l'ettringite.

Remarque : à 8 jours, l'ettringite semble présente encore en plus faible quantité en milieu humide qu'en milieu ambiant (Figures VI-9 et 10b). L'explication est la suivante : en milieu humide la quantité d'eau présente dans l'éprouvette est plus importante qu'en milieu ambiant. Ainsi, la quantité d'aluminates dissous, qui est la même en milieu ambiant et humide (cinétique très lente de la dissolution du verre), sera plus concentrée dans le milieu le moins riche en eau. L'ettringite précipitera alors plus vite en milieu ambiant (où la solution sera plus vite saturée) qu'en milieu humide. Ce fait sera à vérifier lorsque nous étudierons les éprouvettes curées sous eau où la précipitation d'ettringite devrait se faire encore plus tard.

Cette remarque est à corrélérer aux valeurs des résistances en compression obtenues à 8 jours en milieu ambiant et humide (voir Figure V- 2a). Elles sont légèrement plus élevées en milieu ambiant à 8 jours qu'en milieu humide.

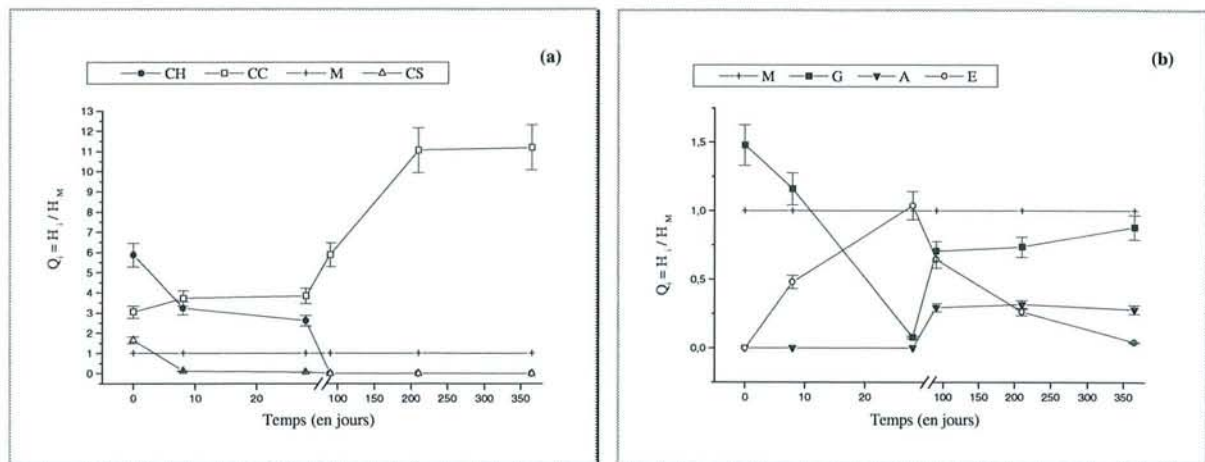


FIGURE VI-10

Evolution relative par DRX, pour l'éprouvette A conservée en milieu humide
 (a) de la calcite, de la portlandite et de l'anhydrite,
 (b) du gypse, de l'ettringite et de l'aluminate calcique.

(M = mullite ; G = gypse ; E = ettringite ; A = aluminate calcique ; \overline{CC} , \overline{CS} et CH : notations cimentières - $Q_i = H_i / H_M$: hauteur du pic principal de la phase i sur celui de la mullite)

- à 28 jours, la quasi totalité des sulfates (anhydrite et gypse) a été consommée pour former de l'ettringite. Donc, contrairement au milieu ambiant où les réactions d'hydratation sont quasiment stoppées après 8 jours, en milieu humide, celles-ci se poursuivent.

- à 90 jours la portlandite a disparu et la quantité de calcite a augmenté. Pour cela il a fallu un apport de CO_2 qui ne pouvait venir que de l'atmosphère. Le pH a donc baissé et corrélativement l'ettringite a diminué. Rappelons que l'ettringite est stable jusqu'à pH 10,5 [DAM93]. Les analyses DSC (voir Figure VI-13) et MEB (voir Figure VI-18) des éprouvettes A à 210 jours semblent montrer, comme en milieu ambiant, que l'ettringite se décompose en hydroxyde d'aluminium amorphe en libérant des ions sulfate et calcium, d'où le gypse que l'on voit réapparaître.

Une nouvelle phase cristallisée est décelée. Sur le diffractogramme de rayons X, à partir de 90 jours, un pic de diffraction situé vers $7,9 \text{ \AA}$ révèle la présence d'aluminate tétracalcique hydraté hexagonal C_4AH_{13} (noté A sur le diffractogramme Figure VI-9). Il se peut que le composé $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ qui est habituellement obtenu par la conversion rapide de C_4AH_{13} en présence de CO_2 [TAY92] se soit formé à partir de 90 jours. Cet aluminate calcique de type AFm doit certainement être de composition chimique complexe (substitution possible de Al^{3+} par Fe^{3+} , idem pour les groupements anioniques).

- à 210 jours et 360 jours, il n'y a quasiment pas eu d'évolution autre que la prolongation de la baisse de l'ettringite, d'où une augmentation du gypse et une forte carbonatation de l'échantillon.

Afin d'observer l'évolution de l'ettringite notamment dans les éprouvettes plus riches en chaux, nous avons analysé par DRX toujours en milieu humide et en fonction du temps l'éprouvette B (21,5 % de CaO et 10,0 % de CaSO_4).

VI - 2.2.1.2. Eprouvettes B

La Figure VI-11 présente les diffractogrammes de rayons X à 8, 28, 90, 210 et 360 jours des éprouvettes B (riches en chaux : 21,5 % et sulfate : 10,0 %) conservées en milieu humide. La Figure VI-12 résume l'évolution relative de la calcite, de la portlandite, de l'anhydrite, du gypse, de l'ettringite et de l'aluminate calcique.

Les Figures VI-11 et VI-12 montrent :

- le gypse présent en plus grande quantité est totalement solubilisé à 90 jours (contre 28 jours pour l'éprouvette A). Il est consommé pour faire de l'ettringite. Celle-ci est toujours présente à 90, 210 et 360 jours et en plus grande quantité que dans l'éprouvette A. Il reste encore de la portlandite à 360 jours et donc de l'ettringite contrairement aux éprouvettes A.

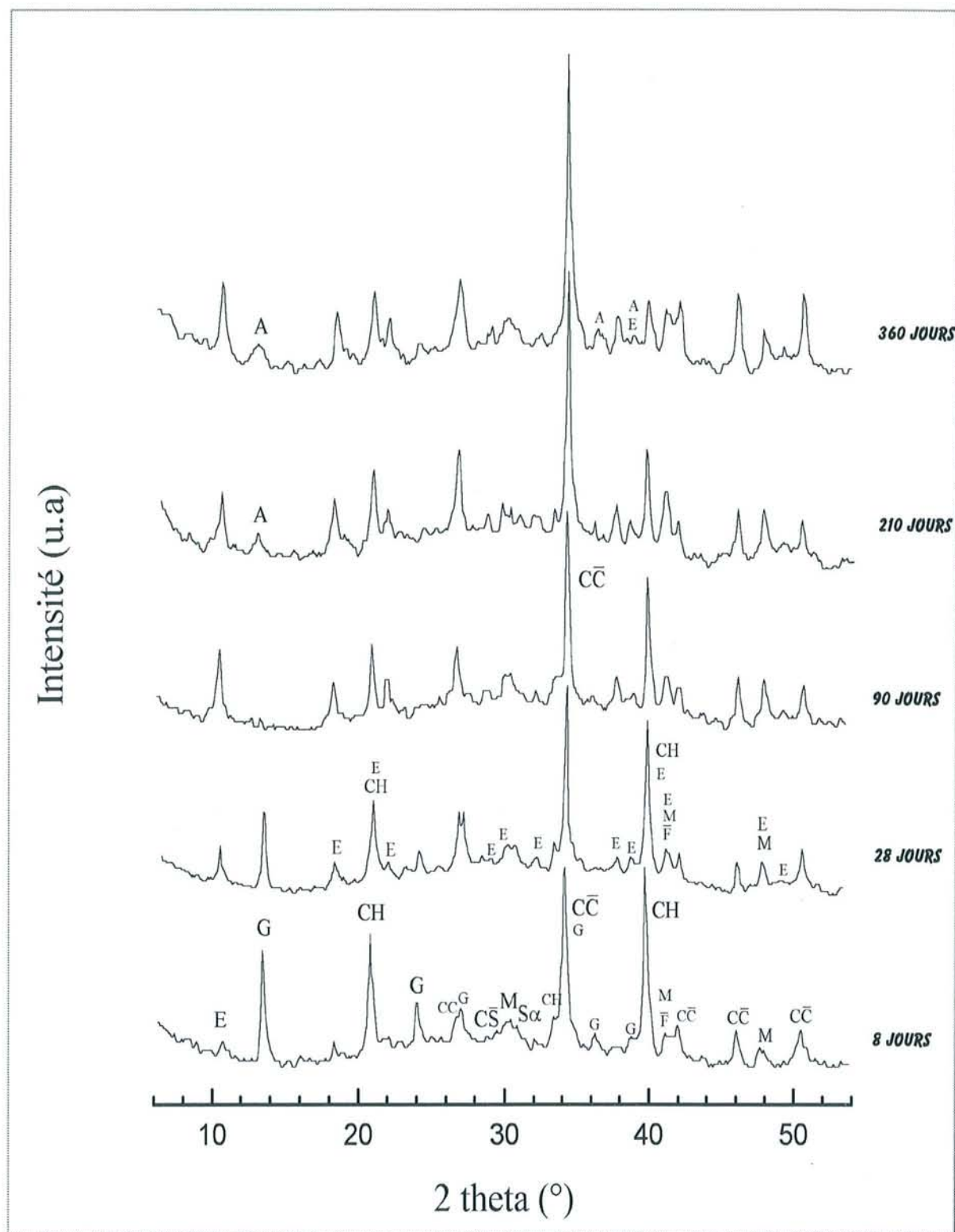


FIGURE VI-11

Diffractogrammes des éprouvettes B en milieu humide à 8, 28, 90, 210 et 360 jours.
 ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ - G = gypse ; E = ettringite ; M = mullite ; A = aluminat calcique ; S α , \bar{F} ,
 C \bar{C} , C \bar{S} et CH : notations cimentières)

- de même, l'aluminate calcique (qui apparaît à partir de 90 jours comme pour l'éprouvette A) est présent en plus grande quantité. La largeur du pic vers 8 Å semble indiquer des variations dans la composition de ces aluminates calciques de type AFm. Mais il ne semble pas y avoir le monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$ caractérisé par un premier pic intense à 7,55 Å. L'échantillon subit une carbonatation qui est surtout visible à partir de 90 jours.

- tout est cohérent :

* l'ettringite est stable tant qu'il reste de la chaux,

* puisque l'ettringite reste constante, l'aluminate de type C_4AH_{13} formé ne provient donc pas de sa décomposition mais de la phase vitreuse de la cendre,

* le monocarboaluminate de calcium hydraté $C_4A\bar{C}H_{11}$ est absent tant qu'il reste de la portlandite. Le CO_2 présent dans le milieu se fixe préférentiellement sur l'espèce la plus basique et la plus abondante, c'est-à-dire sur la chaux et non sur l'aluminate tétracalcique C_4AH_{13} . Il n'est jamais produit non plus par réaction directe des carbonates du milieu avec les aluminates de la phase vitreuse.

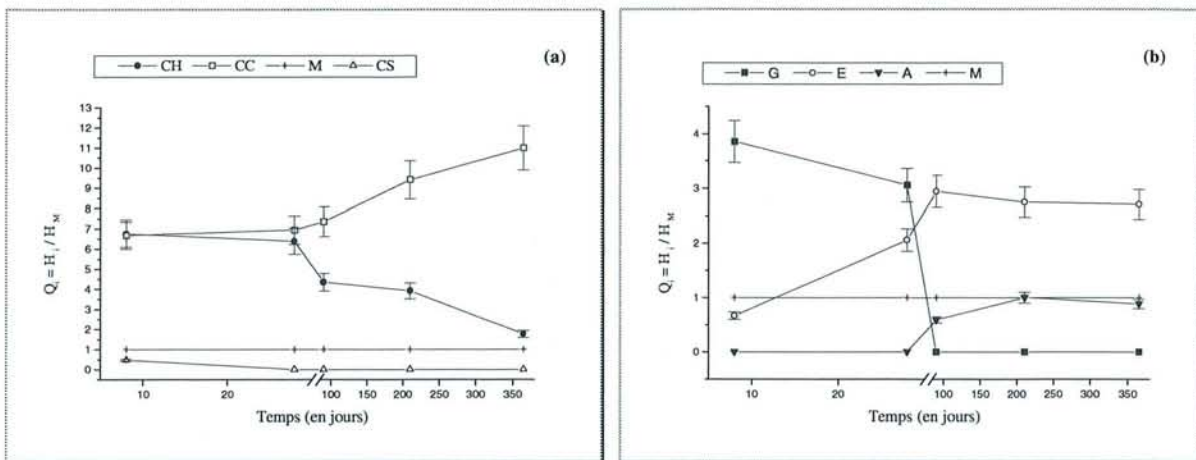


FIGURE VI-12

Evolution relative par DRX, pour l'éprouvette B conservée en milieu humide

(a) de la calcite, de la portlandite et de l'anhydrite,

(b) du gypse, de l'ettringite et de l'aluminate calcique.

(M = mullite ; G = gypse ; E = ettringite ; A = aluminate calcique ; $\bar{C}\bar{C}$, $\bar{C}\bar{S}$ et CH : notations cimentières - $Q_i = H_i / H_M$: hauteur du pic principal de la phase i sur celui de la mullite)

VI - 2.2.2. Analyses par DSC

VI - 2.2.2.1. Eprouvettes A

Pour interpréter les courbes DSC, les zones de température correspondant à la déshydratation des différents hydrates ont été résumées dans le Tableau I-4.

Les pertes de masse totales des éprouvettes A enregistrées en DSC sont de 1,3 %, 23,1 %, 13,9 %, 15,1 %, 18,0 % et 16,2. % à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours respectivement. Cela indique globalement que les phénomènes d'hydratation sont beaucoup plus importants en intensité et que le processus d'hydratation dure plus longtemps en milieu humide qu'en milieu ambiant.

La Figure VI-13 présente l'évolution des courbes DSC des éprouvettes A en fonction du temps. Après hydratation du mélange A, les courbes DSC présentent trois ou quatre pics endothermiques.

- A 8 jours :

* la courbe DSC est quasiment semblable à celle de l'éprouvette A conservée en milieu ambiant (voir Figure VI-3),

* la seule différence notable est qu'il y a plus d'eau libre (pics de l'eau libre vers 4°C et 113°C plus intenses) qu'en milieu ambiant, ceci étant à relier à l'humidité relative plus importante du milieu (approximativement 40 % en milieu ambiant et 80 % en milieu humide),

* les pics de déshydratation de l'ettringite (vers 132°C), du gypse (vers 152°C) et de la portlandite (vers 471°C) sont moins intenses qu'en milieu ambiant. Comme il y a plus d'eau, portlandite et gypse sont solubilisés d'avantage qu'en milieu ambiant et la précipitation de l'ettringite est retardée (le liquide interstitiel est moins vite saturé en aluminates). Ces hypothèses s'appuient sur les résultats obtenus par DRX en milieu ambiant et humide. Mais il faut attendre les résultats des éprouvettes conservées sous eau pour les confirmer.

- A 28 jours :

* le pic entre 20°C et 200 °C (maximum à 135°C), est dû à la contribution de l'eau libre (faible puisque le pic de dégel de l'eau vers -10°C est très petit), d'un gel silico-calcique hydraté C-S-H et de l'ettringite.

- A 90 jours :

* le pic large observé précédemment est dédoublé. Le premier maximum vers 100°C correspond au départ de l'eau libre et de l'eau liée au C-S-H. Le second maximum correspond au départ de l'eau de l'ettringite (vers 145°C) et à celle du gypse (vers 155°C) néoformé.

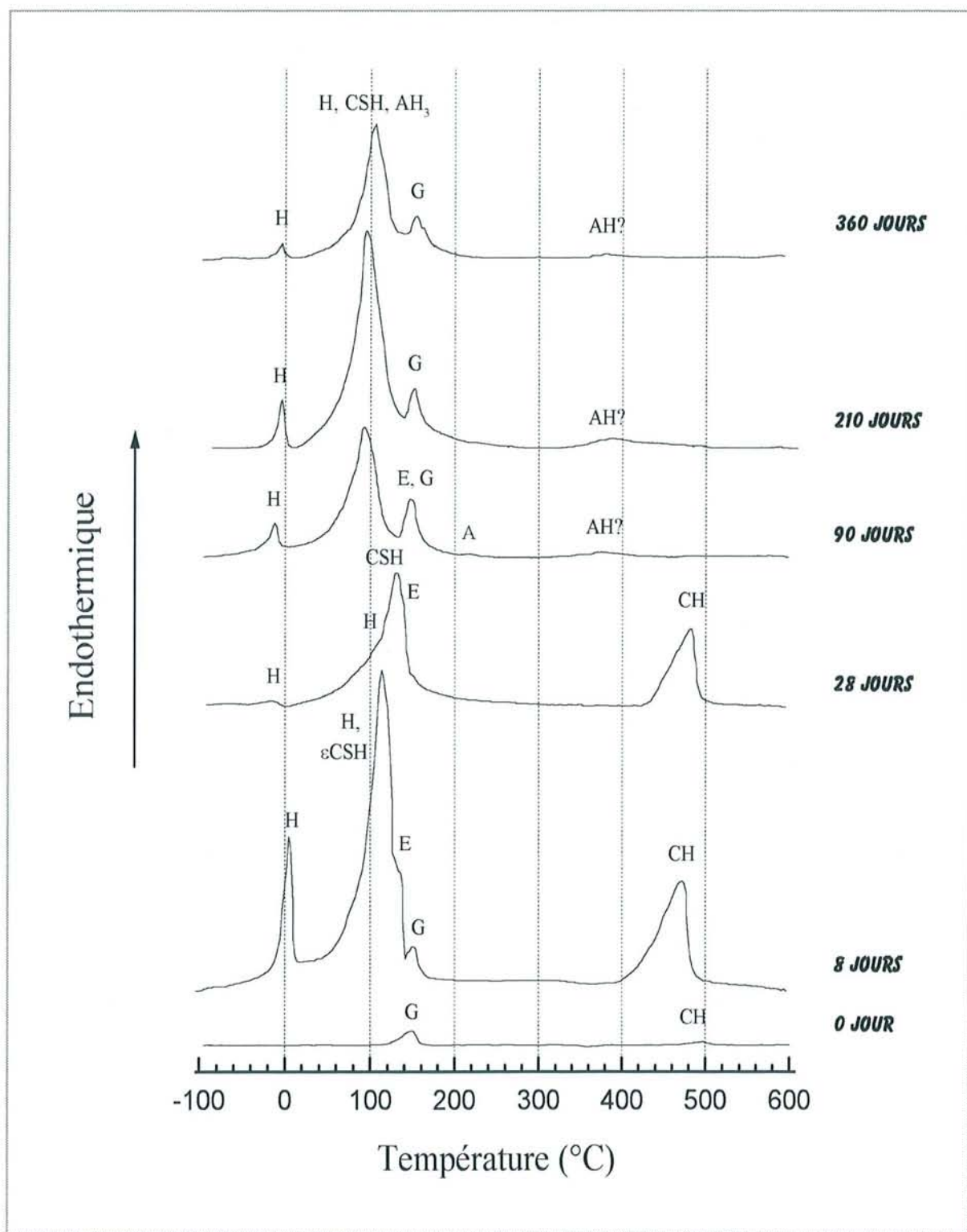


FIGURE VI-13

Courbes DSC des éprouvettes A conservées en milieu humide à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours.
 (G = gypse ; E = ettringite ; A = aluminat calcique ; H, CSH, CH, AH₃
 et AH : notations cimentières - Axe y : 1 cm correspond à environ 485 mW)

* le pic de dégel (0°C) plus marqué qu'à 28 jours, indique une plus grande quantité d'eau libre. Celle-ci provient de la décomposition de l'ettringite (H₃₂).

* il faut également noter un pic de très faible intensité vers 223° C qui confirme la présence de l'aluminate tétracalcique hydraté C₄AH₁₃ (noté A sur la courbe DSC) identifié également en DRX.

* il apparaît vers 377°C un nouveau pic de très faible intensité qui sera plus marqué à 210 jours. Vu sa forme élargie, il correspond probablement au gel d'alumine Al₂O₃.H₂O noté AH provenant de la décomposition de l'ettringite (voir Figure VI-18 à 210 jours). Tout comme en milieu ambiant, le gel d'alumine AH₃ peut contribuer au pic de déshydratation vers 100°C. En revanche, contrairement au milieu ambiant, la pseudo-boehmite AlO(OH) repérée normalement par son pic de déshydratation vers 532°C (voir la Figure VI-3) est absente. Elle laisserait place à un gel d'alumine, AH, dont le pic de déshydratation sort à 377°C. Dans ce cas, la déshydratation se fait à plus basse température car elle concerne l'eau structurale du gel AH et non les ions hydroxydes de la pseudo-boehmite. Cette différence dans la cristallisation provient probablement du milieu (humide et ambiant).

* le pic caractéristique de la portlandite, (420°C à 509°C avec un maximum à 472°C), a disparu, confirmant ainsi l'analyse en DRX.

- A 210 jours :

* les pics du gypse (en accord avec les DRX) et du C-S-H se sont maintenus. La contribution de l'ettringite au pic vers 100°C doit être faible d'après les résultats en DRX.

- A 360 jours :

* l'échantillon possède moins d'eau traduisant certainement le fait que la décomposition de l'ettringite est quasiment terminée et que toute cette eau libérée s'est évaporée de l'éprouvette. Les deux pics du gypse (153°C et 162°C) sont mieux différenciés qu'à 210 jours et le pic du C-S-H et de AH₃ (110°C) sont maintenus.

VI - 2.2.2.2. Eprouvettes B

La Figure VI-14 présente les courbes DSC de l'éprouvette B à 28, 90, 210 et 360 jours. Les pertes de masse totale des éprouvettes B enregistrées par DSC sont de 21,5 %, 23,5 %, 24,8 % et 16,9 % à 28, 90, 210 et 360 jours respectivement.

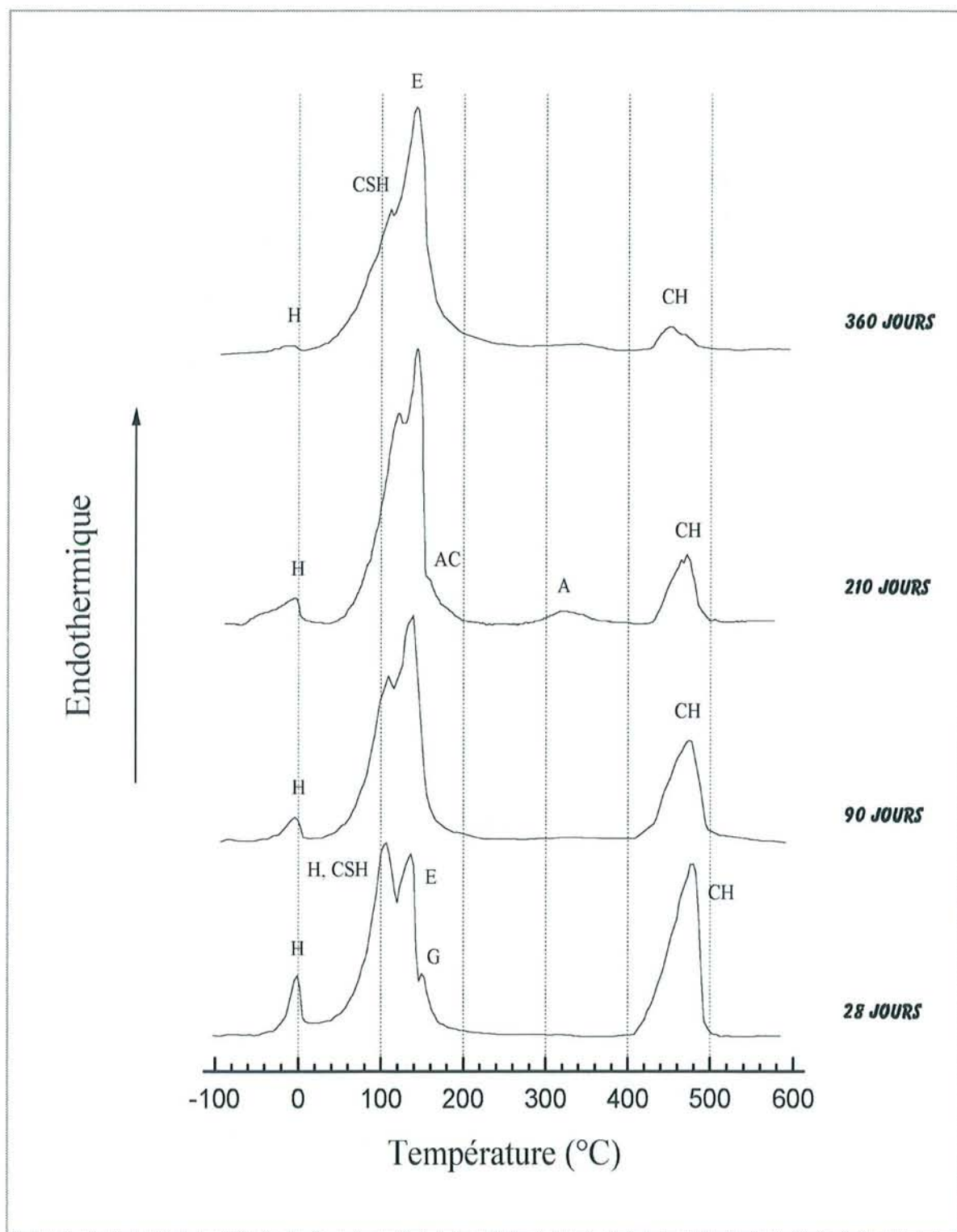


FIGURE VI-14

Courbes DSC des éprouvettes B conservées en milieu humide à 28, 90, 210 et 360 jours. (G = gypse ; E = ettringite ; A = aluminat calcique ; AC = monocarbonate ; H, CSH, CH, AH₃ et AH : notations cimentières - Axe y : 1 cm correspond à environ 380 mW)

La Figure VI-14 montre que :

- à 28 jours :

* cinq pics endothermiques sont visibles : respectivement ceux de l'eau libre vers -1°C et 107°C , du C-S-H vers 107°C , de l'ettringite vers 136°C , du gypse vers 149°C et enfin de la chaux éteinte vers 479°C .

* tous ces pics sont plus intenses que ceux mesurés pour l'éprouvette A dans le même milieu de cure à la même période (Figure VI-13). Les plus grandes quantités d'ettringite et de portlandite dans l'éprouvette B par rapport à l'éprouvette A avaient d'ailleurs été observées par DRX (Figure VI-10 et 12).

* l'éprouvette B contient plus d'eau libre à 28 jours que l'éprouvette A.

- à 90 jours :

* quatre pics endothermiques sont visibles : le gypse a disparu, la quantité d'ettringite a augmenté et celle de portlandite a diminué confirmant ainsi les résultats DRX. La quantité d'eau libre est également plus faible qu'à 28 jours. Les réactions d'hydratation (pouzzolaniques) se poursuivent jusqu'à 90 jours au moins.

- à 210 jours :

* les aluminates calciques de type AFm apparaissent (notés A et AC sur la courbe). La quantité de ces phases est plus importante que dans l'éprouvette A. De plus, il ne semble pas qu'elles soient de même composition que dans l'éprouvette A car on n'observe pas les pics endothermiques aux mêmes températures. Il est également possible que la décomposition située vers 320°C corresponde à l'hydrate cubique C_3AH_6 (mais celui-ci n'a pas été observé par DRX).

* le C-S-H et l'ettringite sont toujours présents.

* la quantité de portlandite (pic vers 470°C) diminue, l'échantillon est légèrement carbonaté. Le pic de la portlandite est en fait constitué de deux maxima à 465°C et 475°C . Ceux-ci correspondent à la déshydroxylation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ce phénomène est identique à celui observé en milieu ambiant ; la portlandite est plus ou moins piégée, notamment par la calcite et le gel C-S-H de ce fait sa déshydratation s'opère sur une large gamme de température. La chaux restante est plus difficilement carbonatée, car elle est enrobée d'une couche de carbonate de calcium. Elle est donc toujours présente à 210 et 360 jours.

- à 360 jours :

* l'échantillon subit une légère carbonatation (la chaux diminue encore). Le C-S-H et l'ettringite sont toujours présents.

Cette étude DSC montre, comme l'étude DRX précédente, une relation entre l'ettringite et la présence de chaux libre résiduaire.

VI - 2.2.3. Observations au MEB

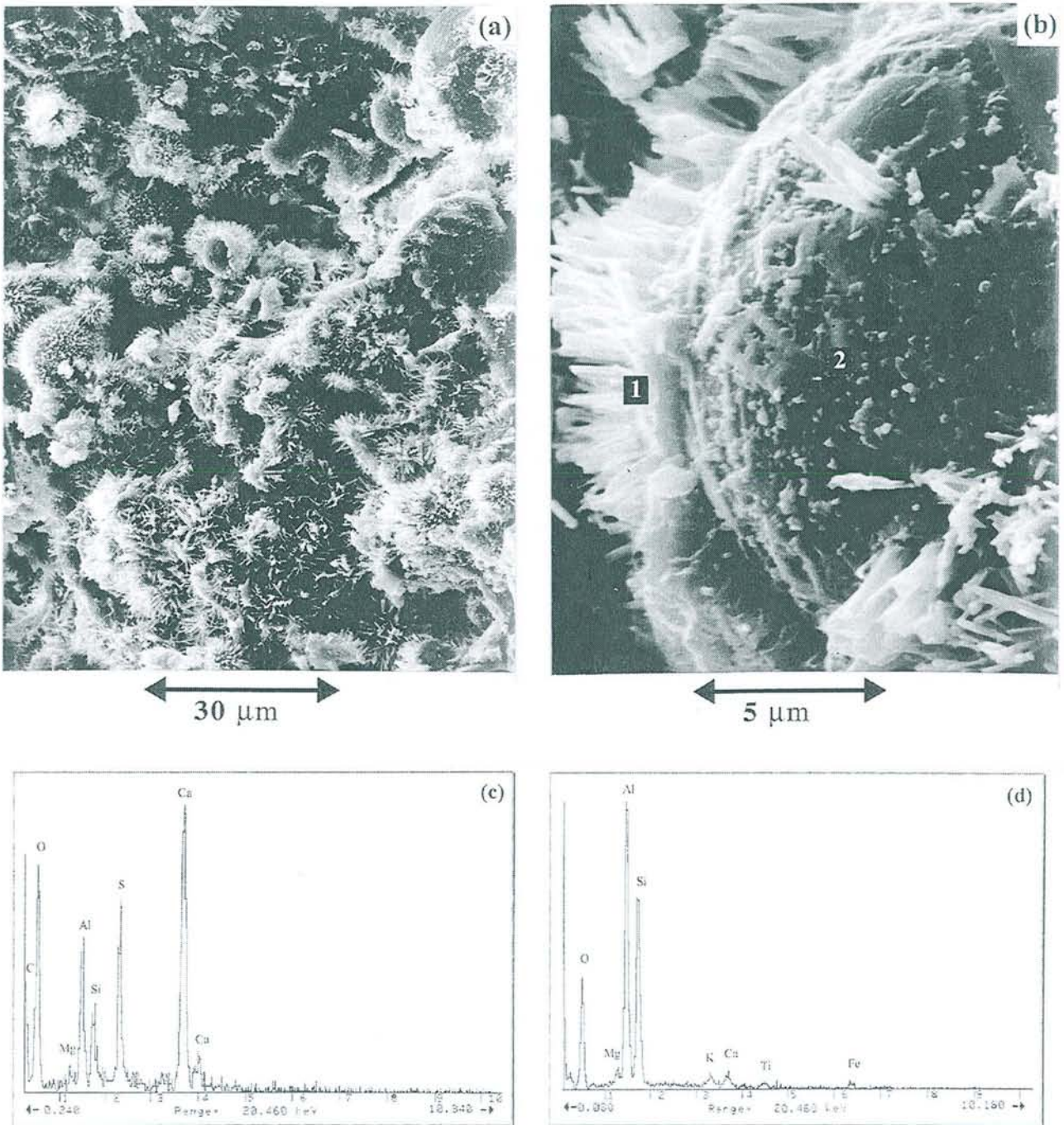


FIGURE VI-15

Observation au MEB de l'éprouvette C conservée en milieu humide à 28 jours
(a) Vue d'ensemble de l'éprouvette C,
(b) Aiguilles d'ettringite recouvrant une sphère,
(c) Spectre EDS au point 1, (d) Spectre EDS au point 2.

- 28 jours : la Figure VI-15 présente deux photos (a, b) et deux analyses EDS (c, d) de l'éprouvette C (13,5 % CaO et 10,5 % CaSO₄) après 28 jours d'hydratation en milieu humide.

La photo 15a montre une vue d'ensemble sur laquelle apparaît déjà une meilleure cohésion des différents constituants par rapport à ceux de l'éprouvette conservée en milieu ambiant (Figure VI-5, photo d). Les sphères sont recouvertes d'aiguilles d'ettringite.

La photo 15b et le spectre EDS c au point 1 confirment que les aiguilles normales aux sphères et formant "des oursins" sont bien l'ettringite. Elles ont une dimension moyenne de $3 \times 0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^3$. Le spectre EDS d au point 2 indique la composition de la surface de la sphère : Al, Si, Mg, K, Ca, Ti, Fe et O bien-sûr. Il révèle un rapport massique Al₂O₃/SiO₂ voisin de 1,3 supérieur à celui d'une bille de cendre non hydratée qui est d'environ 0,6. Ceci indique que l'attaque de la sphère par les sulfates et la portlandite a commencé. La mullite emprisonnée dans le verre se retrouve proche de la surface mais n'est pas encore visible à 28 jours.

- 90 jours : la Figure VI-16 présente une photo (a) et une analyse EDS (b) de l'éprouvette A (14,5 % CaO et 6,5 % CaSO₄) après 90 jours d'hydratation en milieu humide.

La photo 16a montre les baguettes d'ettringite se développant non seulement sur la surface des sphères mais également entre les sphères, dans les creux et cavités où elle peut croître librement. Elles peuvent atteindre 5,5 μm soit le double de leur longueur à 28 jours. Le spectre EDS b au point 1 confirme la présence du gel C-S-H (majorité de calcium et de silicium).

La sphère à mi-hauteur à gauche, est recouverte de cristaux de mullite enchevêtrés. Sa couche extérieure a donc été consommée, laissant apparaître ces cristaux de mullite initialement emprisonnés dans le verre [HUL80, HEM89].

Quelques cristaux hexagonaux d'aluminate tétracalcique hydraté sont visibles à côté du point 2 dans les cavités où se développe l'ettringite. La croissance de cet aluminate parmi les cristaux d'ettringite sera nettement plus visible dans les éprouvettes conservées sous eau (voir plus loin Figure VI-29).

En haut et à gauche de cette photo, un amas de calcite de néoformation met en évidence la carbonatation de la portlandite.

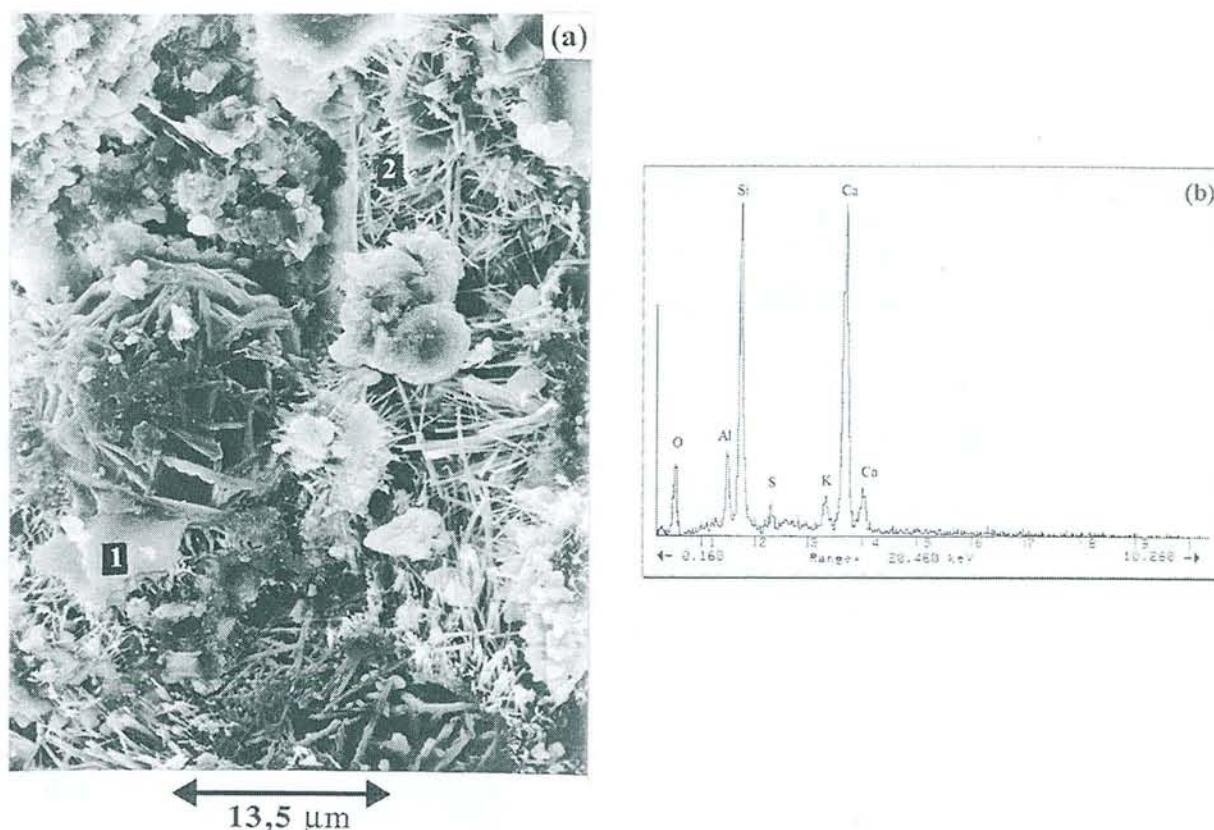


FIGURE VI-16

*Observation au MEB de l'éprouvette A conservée en milieu humide à 90 jours
(a) Vue d'ensemble de l'éprouvette A, (b) Spectre EDS au point 1.*

- 210 jours : la Figure VI-17 présente deux photos (a, b) et une analyse EDS (c) de l'éprouvette B après 210 jours d'hydratation en milieu humide. Et, la Figure VI-18 présente trois photos (a, b, d) et une analyse EDS (c) de l'éprouvette A toujours après 210 jours d'hydratation en milieu humide.

** Eprouvettes B (riches en chaux et sulfate) :*

Sur la photo 17a qui est une vue d'ensemble de l'échantillon B, l'ettringite est nettement visible à l'intérieur de la bille de cendre. Les amas, visibles partout, sont des gels amorphes de C-S-H.

La photo 17b est un agrandissement d'une zone où se trouve du gel C-S-H. L'analyse EDS c au point 1 révèle que ce gel CSH semble contenir, outre les éléments calcium et silicium, du soufre en faible quantité. L'observation des échantillons à une échelle nanométrique (MET) permettra de vérifier ce résultat.

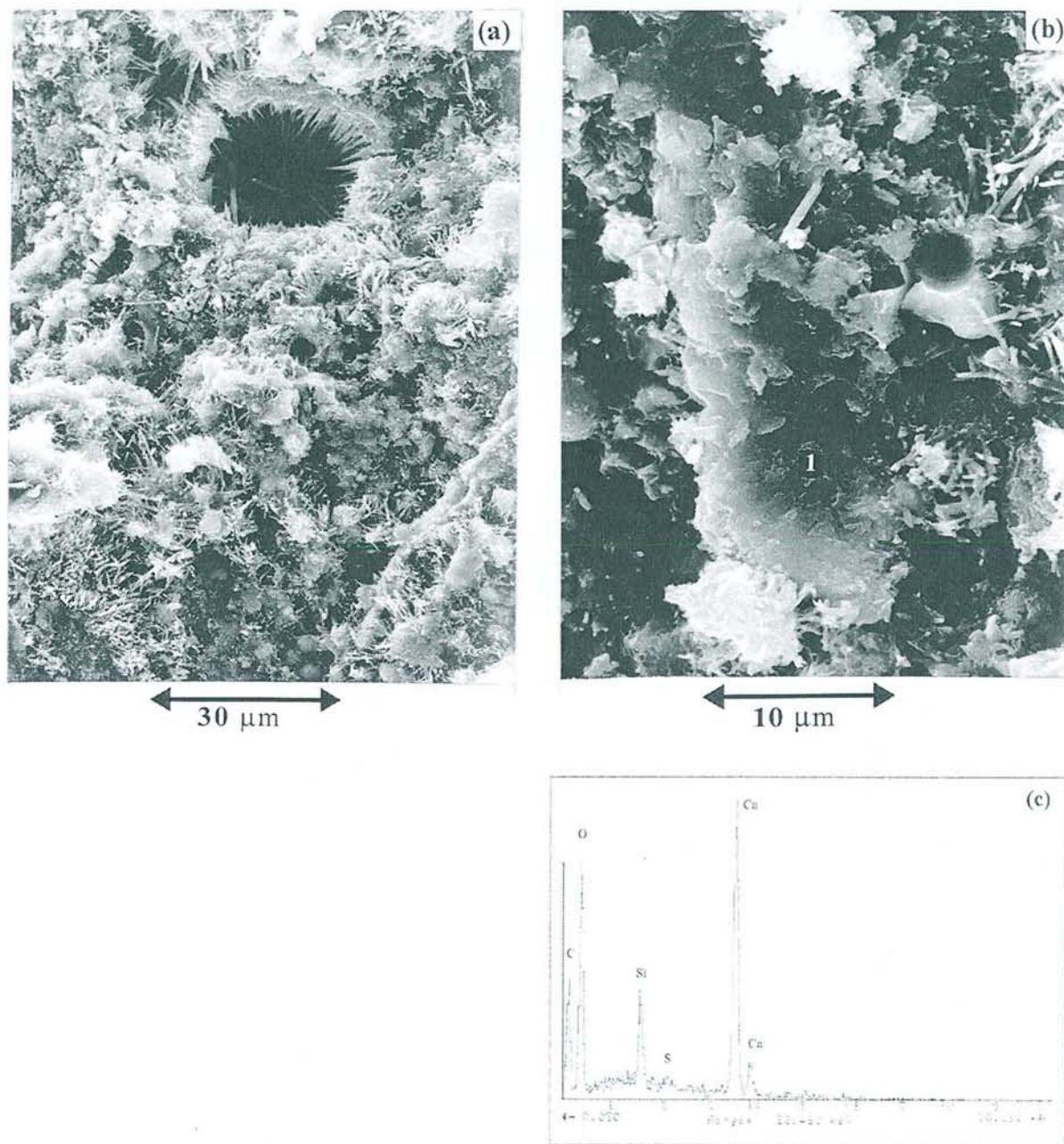


FIGURE VI-17

Observation au MEB de l'éprouvette B conservée en milieu humide à 210 jours

(a) Vue d'ensemble de l'éprouvette B,

(b) Aspect du gel C-S-H, (c) Spectre EDS au point 1.

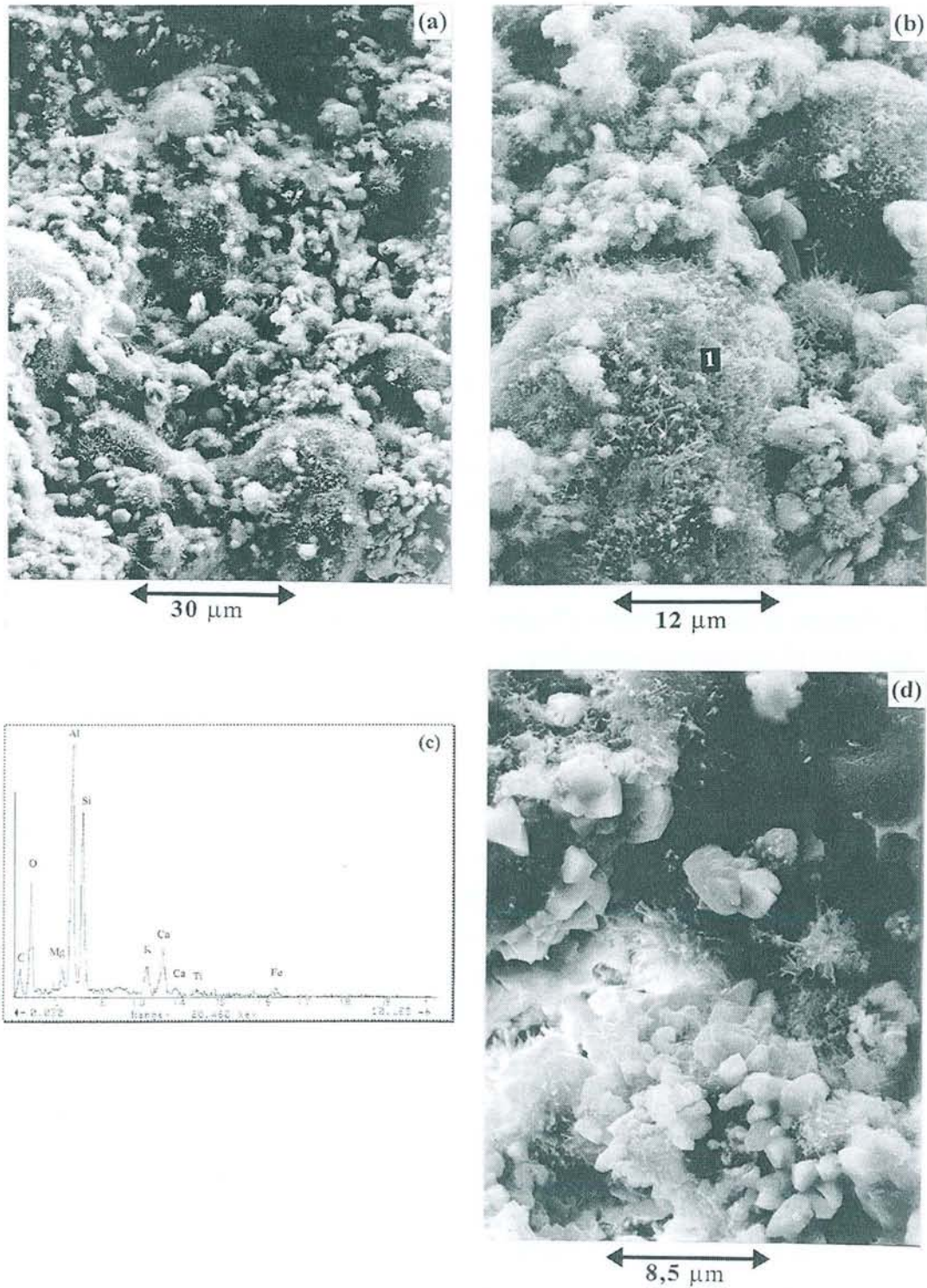


FIGURE VI-18

Observation au MEB de l'éprouvette A conservée en milieu humide à 210 jours
(a) Vue d'ensemble de l'éprouvette A,
(b) Aspect du duvet recouvrant les sphères, (c) Spectre EDS au point 1,
(d) Calcite de néoformation.

** Eprouvettes A (pauvres en chaux et sulfate) :*

Dans ce cas, la photo 18a qui est une vue d'ensemble de l'échantillon A, présente très peu d'ettringite et beaucoup de calcite. Les sphères sont recouvertes d'un fin duvet que la photo 18b présente agrandi. L'analyse EDS c, effectuée au point 1, montre une composition plus riche en aluminium que celle de la cendre et l'absence de soufre signifie qu'il n'y a pas d'ettringite à cet endroit. Ce duvet réticulé et filandreux, constitue le gel amorphe hydraté d'alumine, signalé en Figure VI-13, produit de la dégradation de l'ettringite quand la teneur en chaux du milieu diminue.

Un peu partout sur la photo 18d la calcite de néoformation apparaît sous forme d'une multitude de rosaces. On remarque que le carbonate de calcium est noyé dans des gels (sorte de duvet réticulé et filandreux) qui sont soit du C-S-H, soit de l'alumine hydratée amorphe, ou un mélange des deux. Ces observations au MEB confirment la forte carbonatation du mélange A observée par DRX entre 90 et 210 jours (Figure VI-10a).

- 360 jours : la Figure VI-19 présente deux photos (a, b) et une analyse EDS (c) de l'éprouvette B après 360 jours d'hydratation en milieu humide. La Figure VI-20 présente deux photos (a, b) et deux analyses EDS (c, d) de l'éprouvette A après 360 jours d'hydratation en milieu humide.

** Eprouvettes B (riches en chaux et sulfate) :*

La photo 19a est un agrandissement d'une zone de l'échantillon B contenant du gel C-S-H. Elle ressemble fortement à la photo 17b, mais cette fois l'analyse EDS b, outre les éléments calcium et silicium, révèle la présence de l'élément potassium en faible quantité. Le gel C-S-H pourrait donc contenir également du potassium.

La photo 19c montre des aiguilles d'ettringite.

** Eprouvettes A (pauvres en chaux et sulfate) :*

La photo 20a montre des sphères formant des oursins. Le fin duvet réticulé et filandreux, visible dans l'échantillon A à 210 jours sur la photo 18b, apparaît plus dense et plus épais à 360 jours sur cette photo 20a. L'analyse EDS b révèle la présence de l'élément silicium, aluminium et en plus faible quantité le potassium, le calcium et le magnésium. Ce qui indique que ce gel emprisonnant les sphères est un mélange de gel de silice (contenant encore un peu de calcium) et d'alumine. Les éléments magnésium et potassium détectés par l'analyse EDS proviennent probablement de la sphère sous-jacente. La présence importante de cristaux de calcite montre la carbonatation de l'échantillon.

La photo 20c présente une plérosphère (cénoosphère contenant deux petites sphères). L'analyse EDS d montre que les cristaux allongés se développant sur les bords de la cénoosphère sont constitués de calcium et de soufre. Ce sont des cristaux de gypse résultant de la décomposition de l'ettringite. D'ailleurs, ils se situent là où se trouvaient les aiguilles d'ettringite avant la carbonatation. Ces observations confirment les résultats DRX et DSC.

Remarque : ces cristaux de gypse de petite taille ($\sim 4 \times 1,5 \times 0,5 \mu\text{m}^3$) ne possèdent pas la même morphologie que les cristaux de gypse de reprécipitation qui se développent en milieu ambiant. Ces derniers sont de plus grosse taille ($\sim 24 \times 14 \times 2,5 \mu\text{m}^3$) et forment des sortes de plaquettes hexagonales. Ils sont visibles sur la Figure VI-6, photo a, point 2, représentant une vue d'ensemble de l'éprouvette A à 90 jours conservée en milieu ambiant.

Les observations au MEB permettent nettement de voir que l'échantillon A (pauvre en chaux) subit la carbonatation (disparition des aiguilles d'ettringite, formation de cristaux de gypse, de gel d'alumine et de silice, de nombreux cristaux de calcite) alors que l'échantillon B (riche en chaux) possède toujours à 360 jours de l'ettringite et du C-S-H.

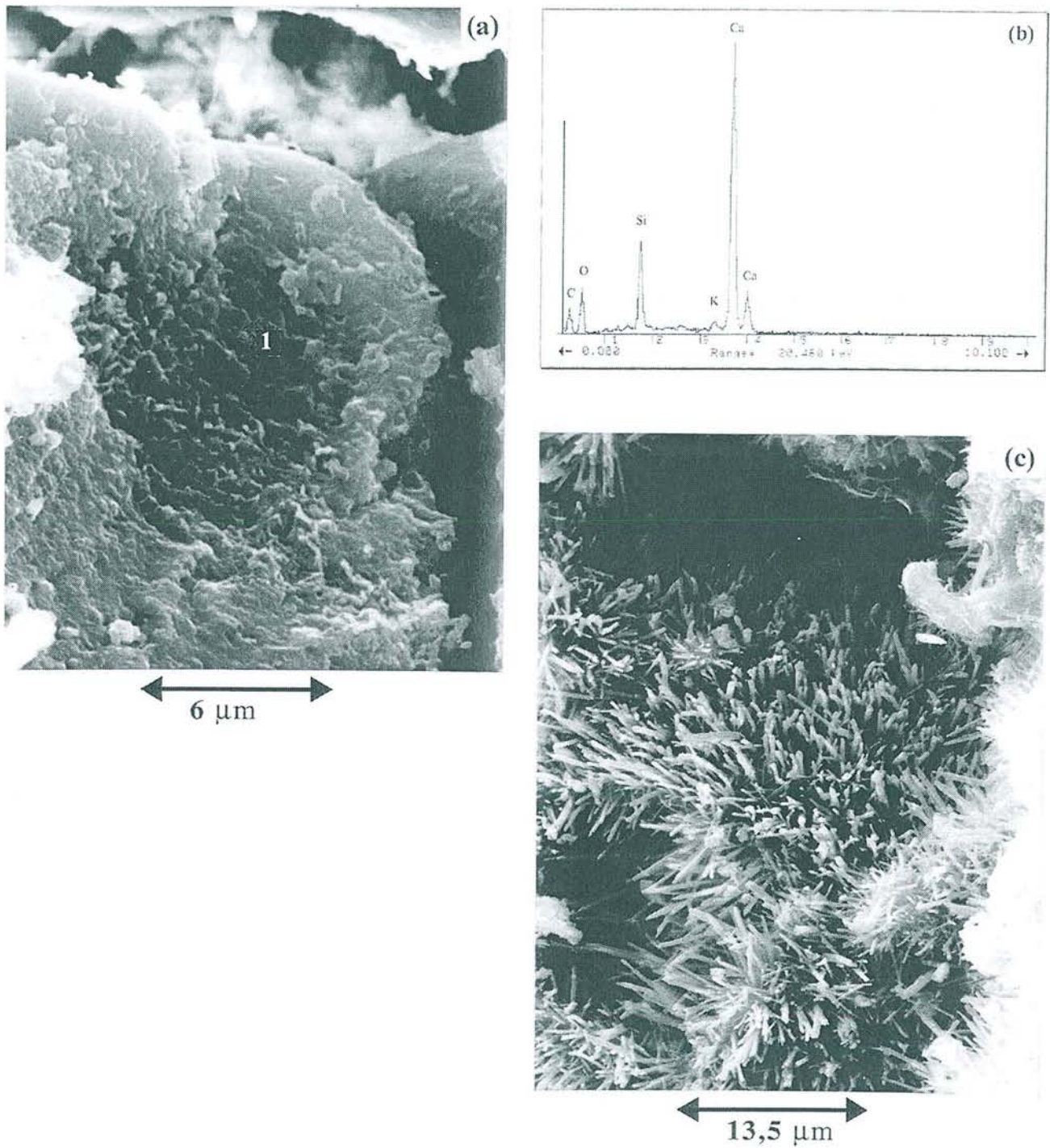


FIGURE VI-19

Observation au MEB de l'éprouvette B conservée en milieu humide à 360 jours

(a) Morphologie du gel C-S-H,

(b) Spectre EDS au point 1,

(c) Aiguilles d'ettringite.

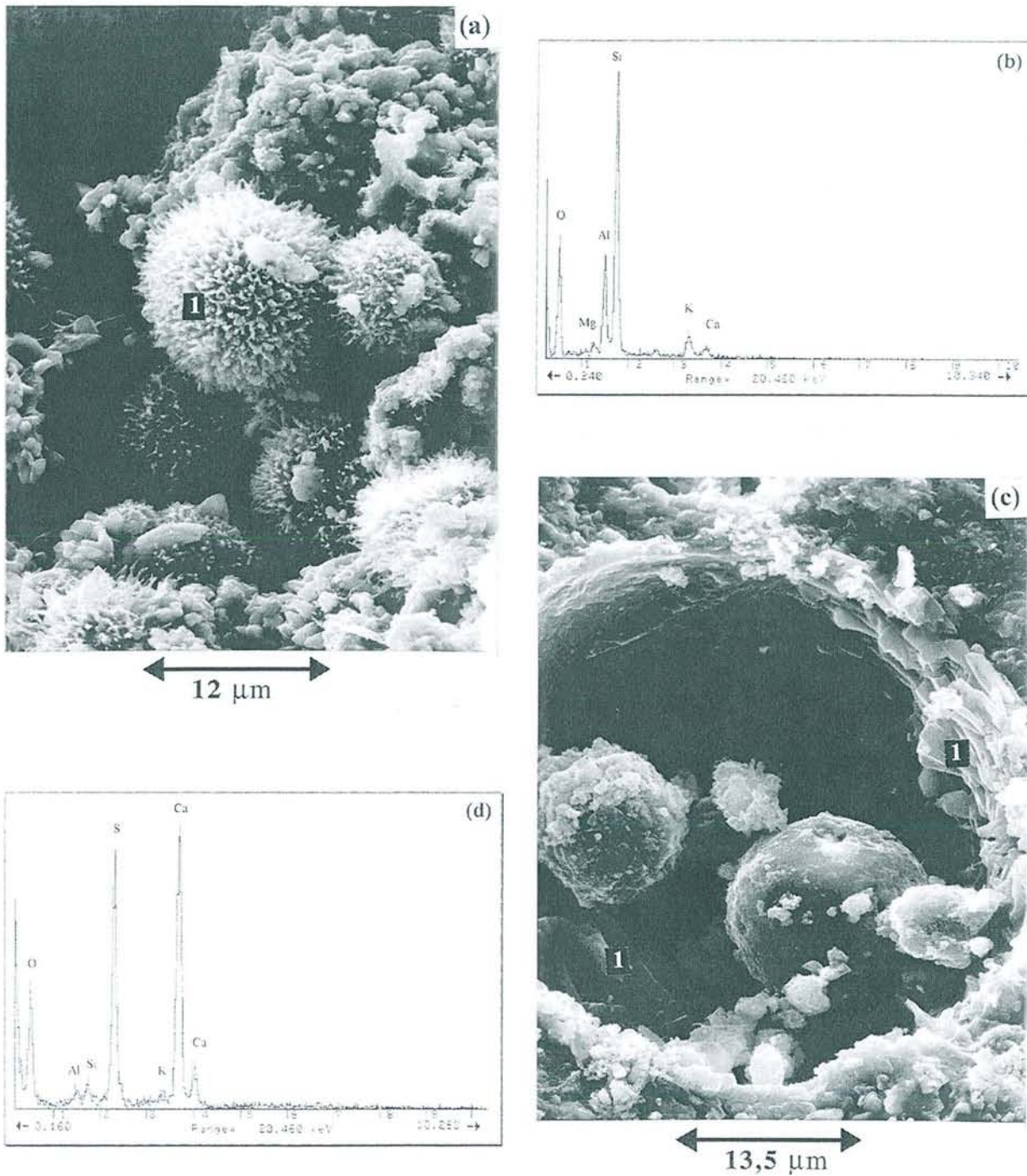


FIGURE VI-20

Observation au MEB de l'éprouvette A conservée en milieu humide à 210 jours
 (a) Duvet recouvrant les sphères, (b) Spectre EDS au point 1,
 (c) Cristaux de gypse à l'intérieur d'une coque de plérosphère,
 (d) Spectre EDS au point 1 (de la photo c).

VI - 2.2.4. Bilan

En résumé :

- l'hydratation est plus importante en milieu humide qu'en milieu ambiant.
- à 8 jours, les résistances en compression sont plus faibles qu'en milieu ambiant. Il y a beaucoup de portlandite, du gypse, pratiquement plus d'anhydrite et un peu d'ettringite. Anhydrite et gypse passent en solution et leurs ions SO_4^{2-} vont se combiner avec les ions Ca^{2+} et AlO_2^- pour former de l'ettringite. C'est la concentration en aluminates solubles qui régule la précipitation d'ettringite. En milieu humide la saturation en ions solubilisés contenus dans le liquide interstitiel et donc la précipitation des hydrates sont retardées par rapport au milieu ambiant.

- à 28 jours, la résistance en compression atteint plus de 9 MPa. On observe sur les photos au MEB (Epr. A) une plus grande cohésion des différents constituants. Il n'y a plus d'anhydrite, il reste un peu de gypse (DRX et DSC). Tout le sulfate dissout a été consommé pour former de l'ettringite. Le gel CSH commence à apparaître. Le verre des particules de cendre a été attaqué en commençant par l'alumine.

- à 90 jours, la résistance en compression atteint plus de 12 MPa. Pour les éprouvettes A (les moins riches au départ en chaux et sulfate), la portlandite a disparu (DRX et DSC) et la calcite (carbonatation par le CO_2 atmosphérique) est devenue majoritaire ; le pH du milieu a baissé au dessous du seuil de stabilité de l'ettringite $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ qui a donc diminué. Les produits de décomposition sont du gypse de néoformation, probablement un gel d'alumine et la calcite.

Le verre des billes de cendre est rongé jusqu'à laisser apparaître les cristaux de mullite.

L'aluminate tétracalcique hydraté hexagonal C_4AH_{13} apparaît en faible quantité. Sa présence dans les éprouvettes B à 210 jours, alors que de la portlandite est présente en abondance et que l'ettringite a fini sa croissance faute de sulfate disponible, montre qu'il prend le relais de l'ettringite pour consommer la portlandite et l'alumine du verre.

- à 210 jours, les éprouvettes A ont poursuivi leur carbonatation et leur résistance en compression a stagné.

Par contre, la résistance en compression des éprouvettes B plus riches au départ en chaux et sulfate, atteint 16,5 MPa et ce n'est pas terminé car elles ont encore de la portlandite et de l'ettringite.

- à 360 jours, il reste encore de la chaux dans les éprouvettes B. La quantité d'ettringite stagne, de même que les phases de type AFm, présentes en faible proportion. La résistance en compression atteinte est de 23,1 MPa alors que pour l'éprouvette A qui a subi la carbonatation, elle est de 13,0 MPa.

VI - 2.3. EPROUVETTES CONSERVEES SOUS EAU

Seule l'éprouvette A est détaillée dans cette étude car les composés hydratés formés ne subissent pas de décomposition jusqu'à 360 jours (contrairement aux éprouvettes conservées en milieu humide, voir VI-2.2). Les résultats pour l'éprouvette B sont alors identiques, avec simplement des quantités supérieures de phases d'hydratation (car plus riches en chaux et sulfate initialement).

VI - 2.3.1. Analyses par DRX

La Figure VI-21 présente les diffractogrammes de rayons X à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours des éprouvettes A (pauvres en chaux : 14,5 % et sulfate : 6,5 %) conservées sous eau. L'évolution des phases a été tracée par rapport à l'étalon interne de notre système qui est la mullite (voir chapitre I-6.3.2). La Figure VI-22 résume l'évolution relative de la calcite, de la portlandite, de l'anhydrite, du gypse, de l'ettringite et de l'ensemble des phases AFm.

Les Figures VI-21 et VI-22 montrent que :

- à 8 jours :

* comme en milieu ambiant et humide, l'anhydrite et la chaux vive ont quasiment disparu et la quantité de gypse a légèrement diminué entre 0 et 8 jours. L'ettringite formée est à peine décelable par DRX. Ce résultat confirme les hypothèses émises après comparaison des milieux humide et ambiant (VI-1.2.1.1), à savoir que la précipitation d'ettringite apparaît plus rapidement quand le milieu interstitiel est plus concentré en espèce soluble, c'est-à-dire pour un milieu moins humide.

- à 28 jours :

* comme en milieu humide, la quasi totalité des sulfates (anhydrite et gypse) est solubilisée. Ainsi, la quantité d'ettringite augmente et est voisine de celle mesurée en milieu humide (Figures VI- 10b et VI-22b).

* la calcite semble présente avec la même abondance que dans l'éprouvette conservée en milieu humide après comparaison des Figures VI-10a et 22a.

* en revanche, la quantité de chaux éteinte est plus importante en milieu humide que sous eau.

- à 90 jours :

* la quantité d'ettringite précipitée atteint son maximum (Figure VI-22b). Bien sûr, elle est inférieure à celle obtenue pour l'éprouvette B (riches en sulfates) conservée en milieu humide (Figure VI-12b).

* l'éprouvette A conservée sous eau contient encore un peu de portlandite (Figure VI-22a) à 90 jours. La carbonatation de l'échantillon entre 28 et 90 jours est peu importante.

* la quantité de phase AFm, c'est-à-dire essentiellement aluminat calcique et monocarbonate, a nettement augmenté entre 28 et 90 jours. Sous eau l'attaque de la phase vitreuse doit donc être plus importante que dans les autres milieux.

Remarque : la présence en très faible quantité d'hémi-carbonate $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ dont la raie d'intensité 100 se situe à $\theta = 6,35^\circ$ ($d = 8,19 \text{ \AA}$) n'est pas exclue. En effet, ce pic est très proche des pics intenses de l'aluminat calcique C_4AH_{13} ($\theta = 6,55^\circ$) qui peuvent donc être superposés.

Signalons que c'est à partir de 90 jours (en fait à partir d'environ 50 jours pour l'éprouvette A et 70 jours pour les éprouvettes B et C, voir Figure V-3) que les résistances en compression sous eau dépassent celles en milieu humide ($R_c \cdot 15 \text{ MPa}$ sous eau contre $R_c \cdot 12 \text{ MPa}$ en milieu humide) donc une fois que toute l'ettringite est formée.

- A 210 jours :

* il n'y a guère d'évolution visible par DRX si ce n'est la carbonatation de l'échantillon. Ainsi, la calcite augmente, la portlandite diminue lentement pour complètement disparaître, l'ettringite et les phases AFm semblent stagner, ce qui signifierait simplement que l'échantillon se carbonate légèrement.

- A 360 jours :

* la calcite semble diminuer entre 210 jours et 360 jours. Elle commence à se solubiliser. Il n'y a plus de chaux, le liquide interstitiel n'est plus sursaturé en ions calcium, ainsi peu à peu il va faiblement se concentrer en ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} provenant de la calcite. Ces ions peuvent alors être incorporés dans les phases hydratées présentes (gel C-S-H, ettringite et phases AFm). De nombreux travaux concernant la réactivité de la calcite dans les ciments existent [CHL96, GRAND80, LON82, BARR83, KUZ91...].

Remarque : les résultats des mesures ATG, exploités dans le chapitre suivant, ont donné des arguments en faveur d'une solubilisation partielle de la calcite. La Figure VII-7 qui présente les courbes ATG des éprouvettes C (13,5 % CaO et 10,5 % CaSO₄) conservées sous eau à 360 jours et 720 jours montrent très clairement la diminution de la quantité de calcite entre 360 et 720 jours.

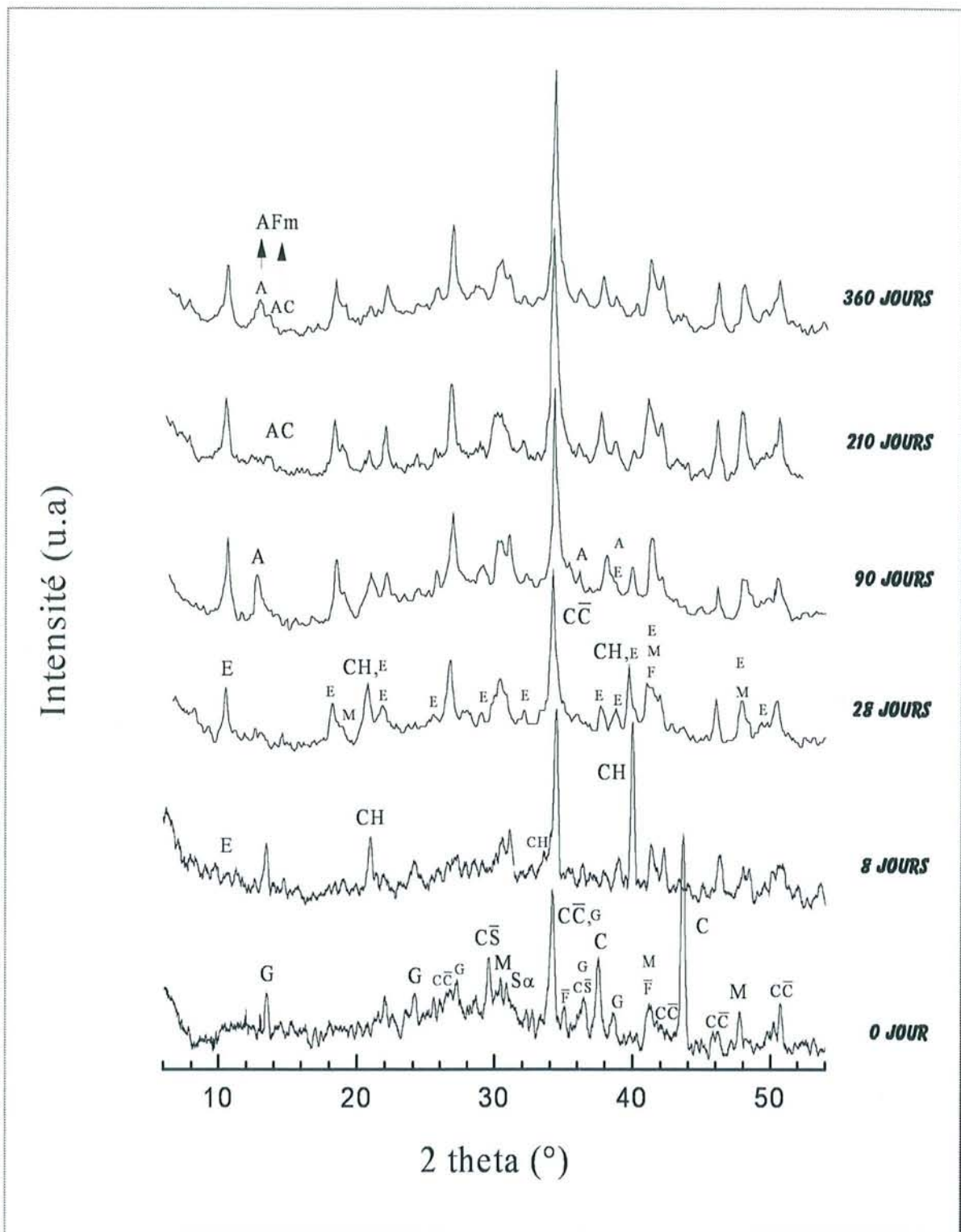


FIGURE VI-21

Diffractionnogrammes des éprouvettes A sous eau à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours.
 ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ - G = gypse ; E = ettringite ; M = mullite ; A = aluminates calciques ; AC = monocarbonate ; AFm = A + AC ; S α , F, C, C̄, C̄S et CH : notations cimentières)

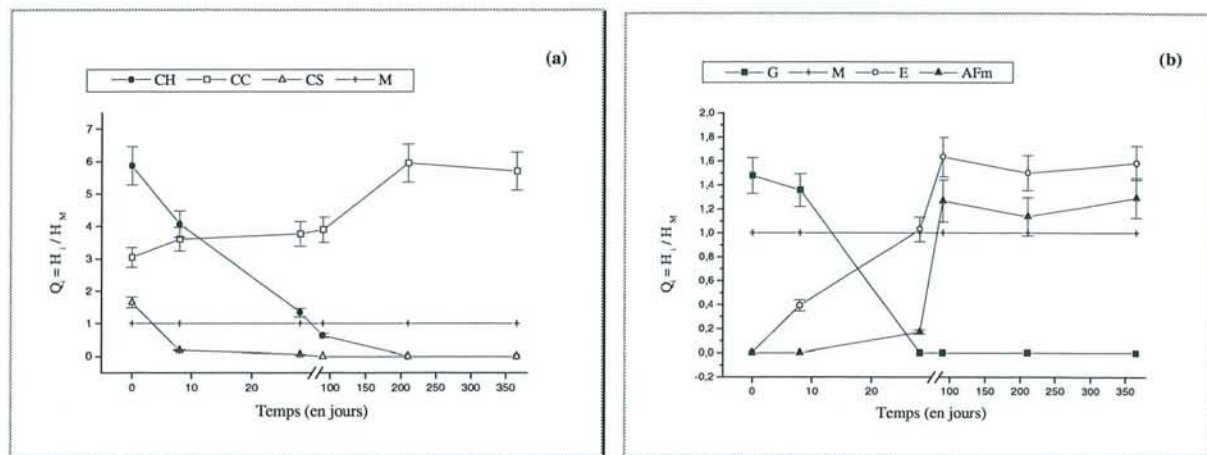


FIGURE VI-22

Evolution relative par DRX, pour l'éprouvette A conservée sous eau
(a) de la calcite, de la portlandite et de l'anhydrite,
(b) du gypse, de l'ettringite et des phases AFm.

(M = mullite ; G = gypse ; E = ettringite ; AFm = A + AC ; \overline{CC} , \overline{CS} et CH : notations cimentières - $Q_i = H_i/H_M$: hauteur du pic principal de la phase i sur celui de la mullite)

Sous eau, l'ettringite est toujours présente en quantité moyennement importante quel que soit l'âge de l'échantillon. Les analyses DRX des éprouvettes B montrent peu de différences avec celles des éprouvettes A. Les mêmes phases cristallisées apparaissent. La calcite, l'ettringite et les phases AFm sont naturellement présentes en quantités plus importantes puisque ces éprouvettes contenaient initialement plus de chaux et de sulfates. La seule différence notable est simplement la présence encore à 28 jours de gypse et de portlandite en très faible quantité à 210 jours dans l'éprouvette B. Le gypse et la portlandite ont totalement disparu respectivement à 90 jours et à 360 jours.

VI - 2.3.2. Analyses DSC

La Figure VI-23 présente l'évolution des courbes DSC des éprouvettes A conservées sous eau en fonction du temps.

Les pertes de masse totale des éprouvettes A enregistrées en DSC sont de 1,3%, 27,7 %, 29,2 %, 28,6 %, 29,8 % et 30,0 % à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours respectivement. Cela indique que les réactions d'hydratation sont importantes, mais aussi que les éprouvettes contiennent toujours de l'eau libre, même à 360 jours (conservées sous eau).

Après hydratation du mélange A, les courbes DSC présentent trois ou quatre pics endothermiques.

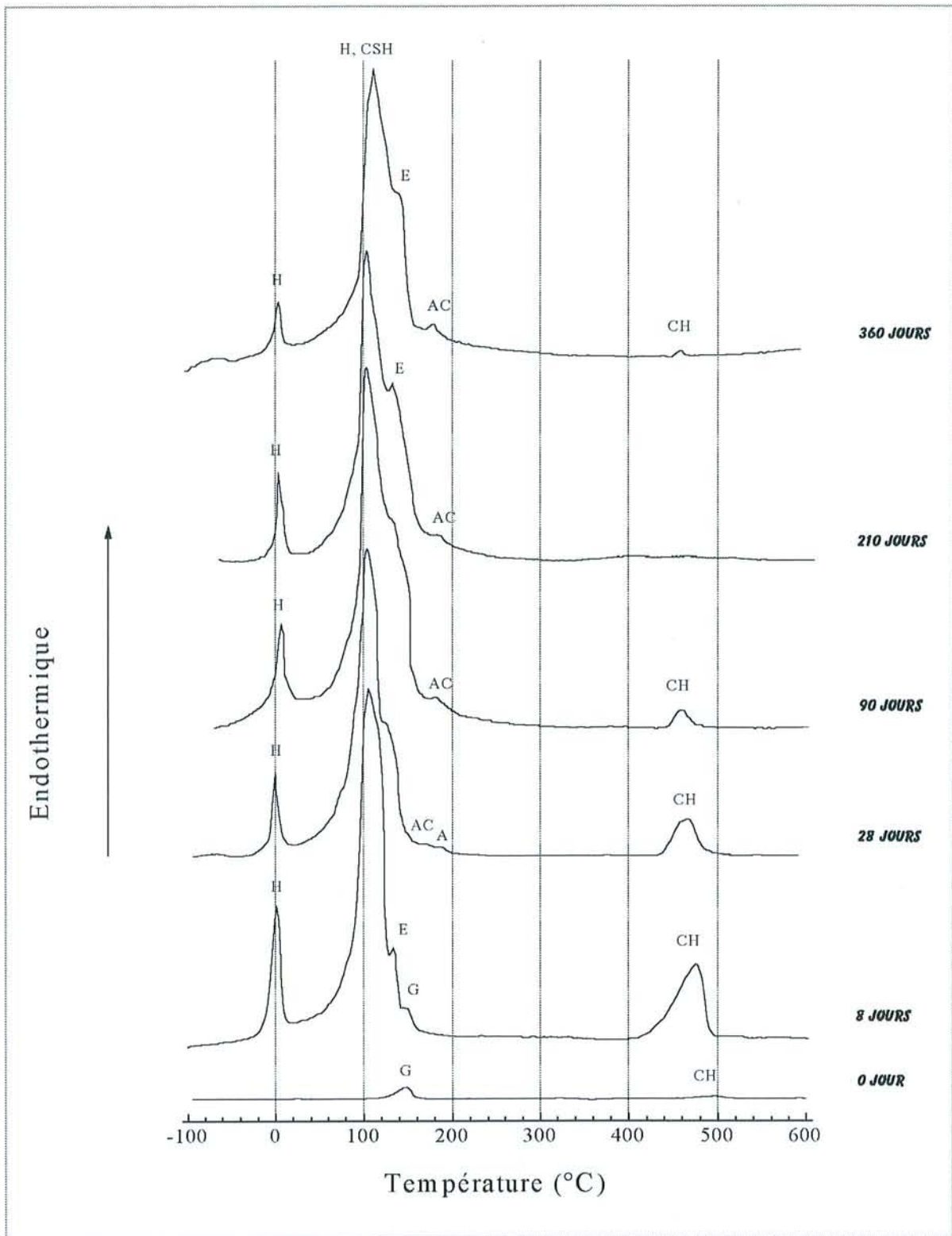


FIGURE VI-23

Courbes DSC des éprouvettes A sous eau à 0, 8, 28, 90, 210 et 360 jours.
 (G = gypse ; E = ettringite ; A = aluminat calcique ; AC = monocarbonate ; H, CSH,
 CH, AH₃ et AH : notations cimentières - Axe y : 1 cm correspond à environ 550 mW)

- A 8 jours :

* la courbe DSC sous eau ressemble à celle obtenue en milieu humide pour la même éprouvette A (Figure VI-13).

* Il y a sous eau un peu plus d'eau libre (pics de l'eau libre vers 0°C et 114°C légèrement plus intenses) qu'en milieu humide.

* la quantité d'ettringite formée (pic vers 140°C) sous eau apparaît moins importante qu'en milieu humide, quand on compare les courbes DSC à 8 jours des Figures V-23 et VI-13. Le liquide interstitiel (plus abondant) est encore moins vite saturé en aluminates.

* la quantité de gypse (pic vers 155°C) présente sous eau est voisine de celle obtenue en milieu humide.

* la quantité de portlandite (pic vers 476°C) est plus faible à 8 jours sous eau qu'en milieu humide.

- A 28 jours :

* l'éprouvette A contient toujours beaucoup d'eau libre, pics vers 0°C et 115°C. Comme en milieu ambiant et humide, le pic endothermique à 115°C correspond également à la contribution du gel silico-calcique hydraté C-S-H.

* les réactions d'hydratation se poursuivent ; le pic de l'ettringite (vers 135°C) a augmenté, le gypse a disparu et la quantité de chaux (pic vers 465°C) diminue.

* les phases AFm sont présentes en très faible quantité. Le pic situé vers 170°C est attribué au monocarboaluminate $C_4\overline{A}CH_{11}$. L'inflexion à droite de ce pic vers 185°C et visible seulement à 28 jours est due à l'aluminate calcique C_4AH_{13} .

- A 90 jours :

* l'échantillon contient toujours beaucoup d'eau libre (pics vers 3°C et 119°C).

* les réactions pouzzolaniques se poursuivent ; la quantité de CSH (pic vers 119°C) et la quantité d'ettringite (pic vers 138°C) augmentent encore, la chaux (pic vers 453°C) diminue encore et la quantité de phases AFm augmente (pic du monocarbonate vers 173°C).

- A 210 et 360 jours :

* la quantité d'eau libre diminue lentement.

* seule la quantité de CSH augmente. L'ettringite (en quantité importante) et les phases AFm sont toujours présentes. La chaux est quasiment inexistante.

Les analyses DSC confortent et complètent les résultats DRX. Les réactions pouzzolaniques sont retardées sous eau par rapport au milieu humide et ambiant mais elles sont plus intenses et se prolongent plus longtemps.

VI - 2.3.3. Observations au MEB

- 28 jours : la Figure VI-24 présente une photo (a) et deux analyses EDS (b et c) de l'éprouvette A (14,5 % CaO et 6,5 % CaSO₄) après 28 jours d'hydratation sous eau.

La photo 24a montre des sphères recouvertes d'une écorce de fines baguettes de longueur voisine de 4,5 µm que le spectre EDS b au point 1 indique être de l'ettringite (Ca, O, Al, S), noyées dans une matrice de gel C-S-H (Ca, O, Si). Les éléments K et Mg détectés par l'analyse EDS peuvent s'expliquer soit par la présence sous-jacente de la cendre volante, soit être réellement inclus dans le gel C-S-H. Quelques filaments d'ettringite atteignent 10 µm.

Les amas au point 2 (spectre EDS c) contiennent en majorité Ca et en plus faible quantité les éléments Al, Si, S. Il s'agit de portlandite Ca(OH)₂ (visible en DRX à 28 jours sous eau) mêlée à de fines aiguilles d'ettringite et de gel C-S-H (semblant contenir en faible quantité les éléments Mg et K).

Les cristaux de mullite commencent à se voir sur les sphères de cendre dont la phase vitreuse (verre acide) a été attaquée par la chaux (composé basique).

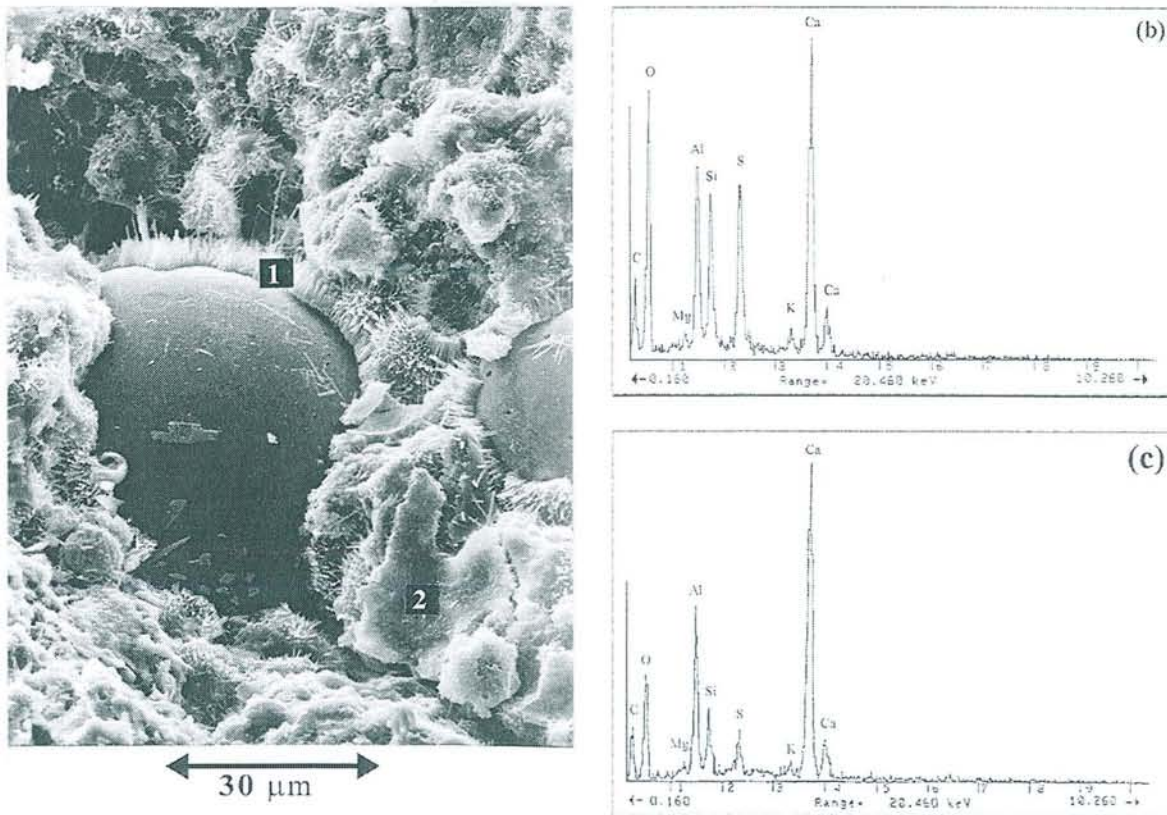


FIGURE VI-24

Observation au MEB de l'éprouvette A conservée sous eau à 28 jours
(a) Sphères recouvertes d'ettringite noyée dans du gel C-S-H,
(b) Spectre EDS au point 1, (c) Spectre EDS au point 2.

- 90 jours : la Figure VI-25 présente une photo (a) et trois spectres EDS (b, c, d) des éprouvettes A sous eau après 90 jours d'hydratation sous eau.

La photo 25**b** est un agrandissement de la photo **a**. Les analyses EDS sur la cendre montrent trois zones distinctes notées 1, 2, 3. L'analyse EDS **c** au point 1 révèle une composition proche d'une cendre qui ne semble pas attaquée avec un rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ voisin de 0,8. Cependant, on note déjà la présence en faible quantité sur ce spectre EDS des éléments Ca et S. En revanche, l'analyse EDS **d** au point 2 montre que la phase vitreuse de la sphère (présence de l'élément Fe, K, Na, Mg) a réagi avec la chaux et le sulfate de calcium pour former de l'ettringite (Al, S, Ca). Cette partie est enrichie en aluminium ; le rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ est voisin de 1,6. Enfin, l'analyse EDS **e** au point 3 montre que le rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a encore augmenté et vaut 2,7. L'ettringite s'y présente sous formes de baguettes accolées soudées entre elles par du gel C-S-H.

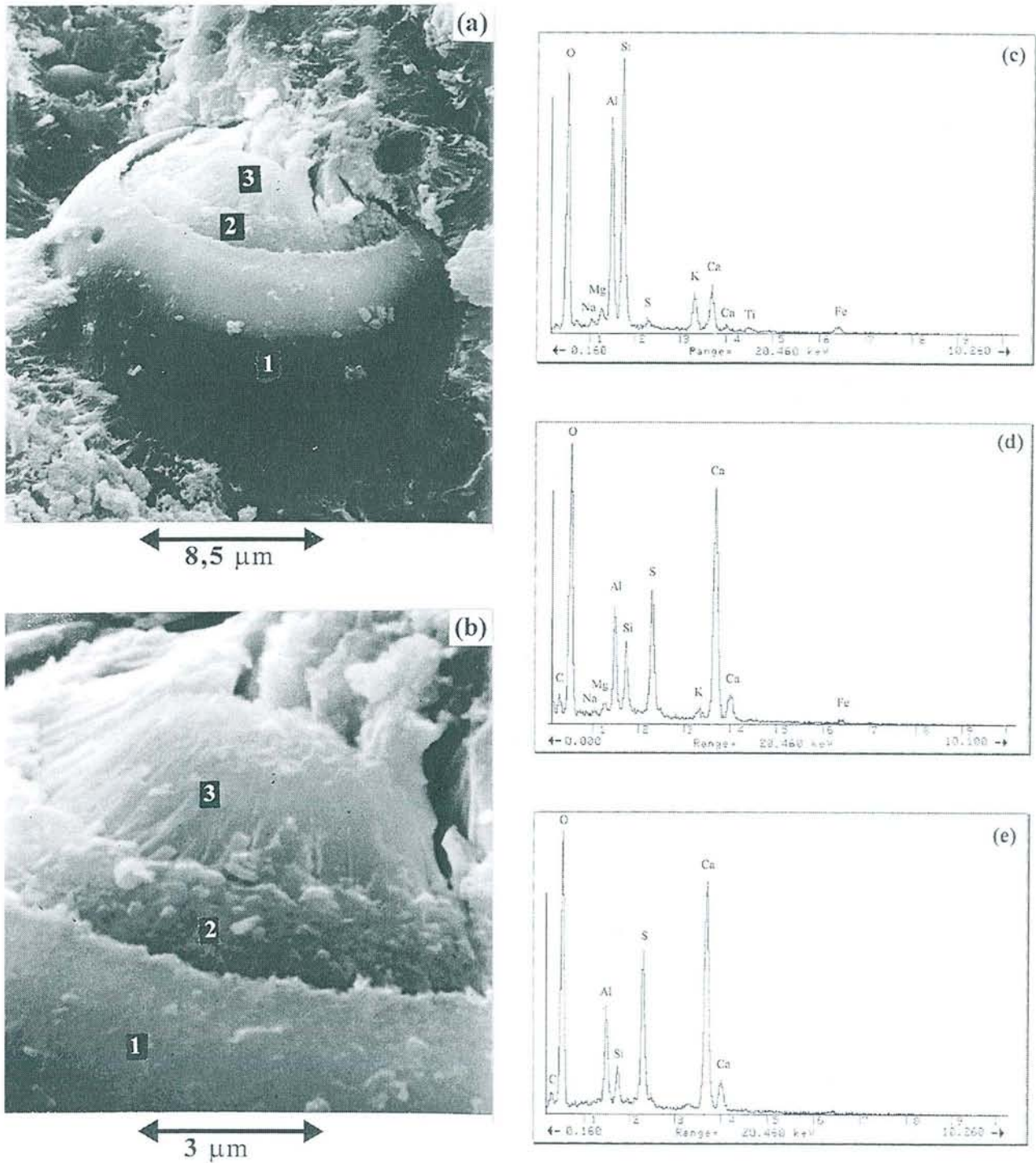


FIGURE VI-25

Observation au MEB de l'éprouvette A conservée sous eau à 90 jours
 (a) "Attaque" d'une cendre volante,
 (b) Agrandissement de la photo a,
 (c) Spectre EDS au point 1, (d) Spectre EDS au point 2, (e) Spectre EDS au point 3.

- 210 jours : Les Figures VI-26, 27, 28, 29, 30 présentent neuf photos et six spectres EDS (c, d, f, g, j, m) des éprouvettes A (photos a, b, e), des éprouvettes C (photos h, i) et des éprouvettes B (photos k, l, n, o) conservées sous eau après 210 jours d'hydratation.

La photo 26b, qui est un agrandissement de la photo a, montre une cénosphère (bille de cendre creuse) dont la surface interne est plantée de longues aiguilles d'ettringite (confirmé par le spectre EDS c au point 1) ($20 \times 0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^3$) et de plaquettes hexagonales d'aluminate calcique hydraté (confirmé par le spectre EDS d au point 2). Sur la surface externe de la sphère, l'ettringite est beaucoup plus fine et courte ($\approx 8,0 \times 0,4 \times 0,4 \mu\text{m}^3$).

La photo 27e montre un bloc qui s'avère être le gel C-S-H d'après le spectre EDS f au point 1 (Ca et Si majoritaires). Le spectre EDS g au point 2 révèle de l'aluminate calcique hydraté, identifié en DRX comme étant du $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$. Cet aluminate apparaît sous la forme d'empilements de feuillets assez mal définis.

Remarque : les fissures ne résultent pas d'un gonflement mais de la préparation de l'échantillon.

La photo 28i, qui est un agrandissement de la photo h, montre très nettement qu'entre les baguettes d'ettringite se trouve un gel réticulé. Le spectre EDS j au point 1 indique les éléments Ca, S, Al et Si ce qui montre qu'il s'agit d'ettringite et de C-S-H intimement liés. Cette photo montre aussi les différentes morphologies possibles du CSH décrites déjà par H.M. Jennings et al. [JEN81]. Celui-ci a un aspect fibreux (point 2), de feuilles froissées (point 3) et d'un gel plus dense sous-jacent non visible sur cette photo.

La photo 29l, qui est un agrandissement de la photo k, montre l'intérieur d'une bille occupé par des aiguilles d'ettringite (dites ettringite aciculaire) et un énorme empilement (longueur : $140 \mu\text{m}$ et épaisseur $35 \mu\text{m}$) de cristaux hexagonaux clivés de phases AFm ($\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ ou $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{13}$) ; le spectre EDS m au point 1 le confirme (Ca, Al majoritaires).

La photo 30o, qui est un agrandissement de la photo n, visualise le système hexagonal de l'ettringite. Elle montre grossie 5 000 fois, de longues aiguilles d'ettringite de sections hexagonales qui ont poussé sans contrainte dans des cavités. Leur diamètre moyen est de $1,2 \mu\text{m}$.

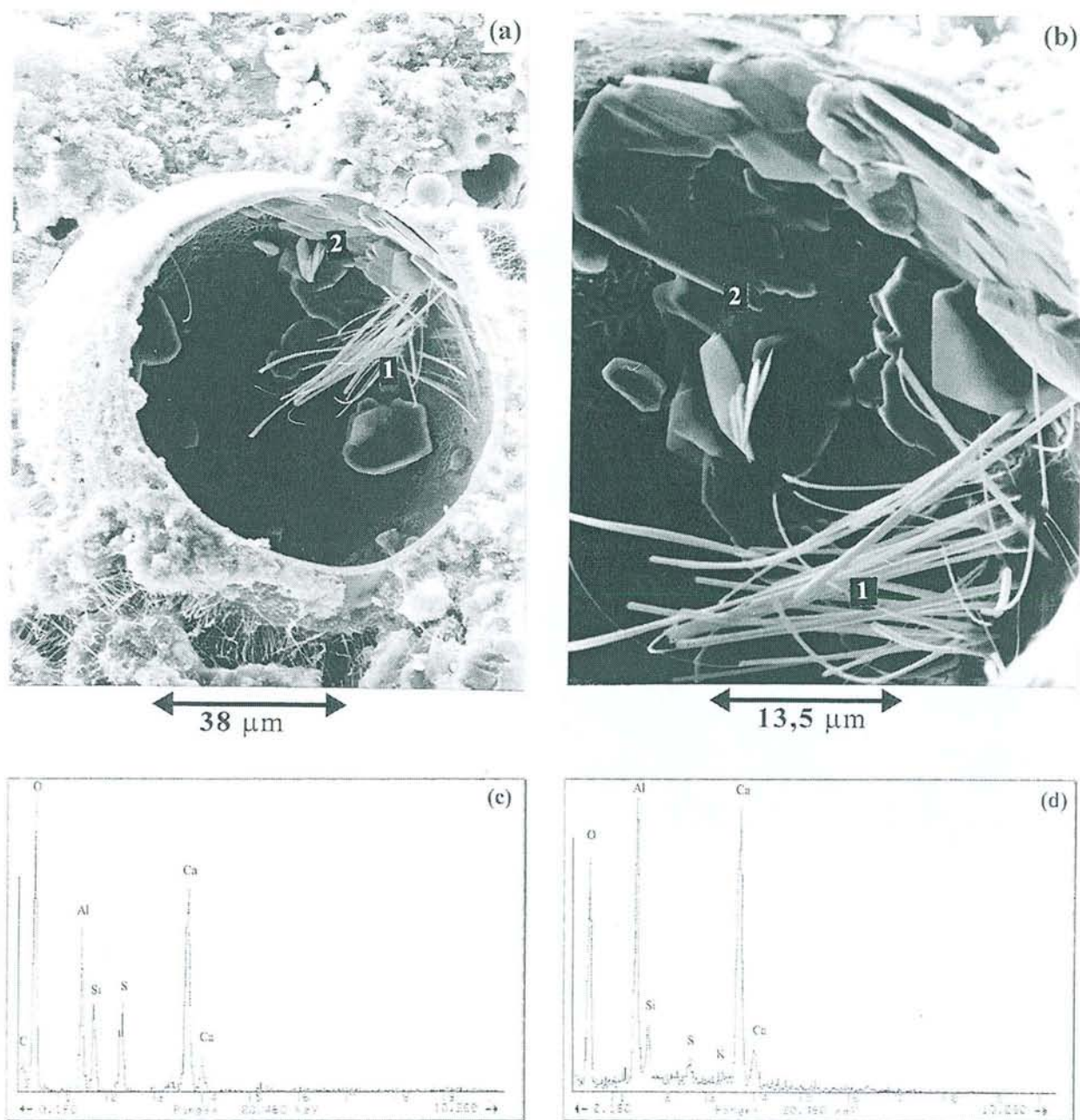


FIGURE VI-26

Observation au MEB de l'éprouvette A conservée sous eau à 210 jours
(a) Cénosphère contenant des aiguilles d'ettringite et des plaquettes d'aluminate calcique,
(b) Agrandissement de la photo a,
(c) Spectre EDS au point 1,
(d) Spectre EDS au point 2.

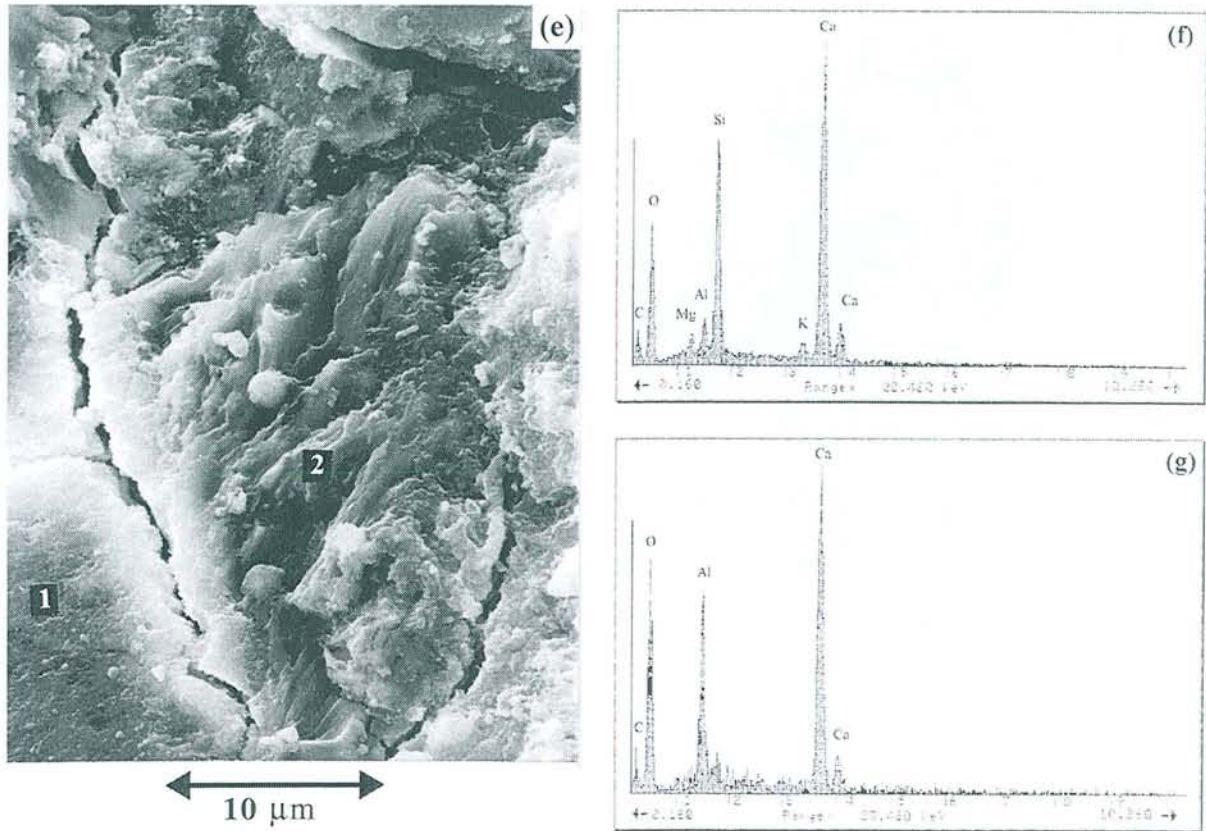


FIGURE VI-27

*Observation au MEB de l'éprouvette A conservée sous eau à 210 jours
(e) Aspect massif du gel C-S-H et aluminat calcique mal cristallisé,
(f) Spectre EDS au point 1,
(g) Spectre EDS au point 2.*

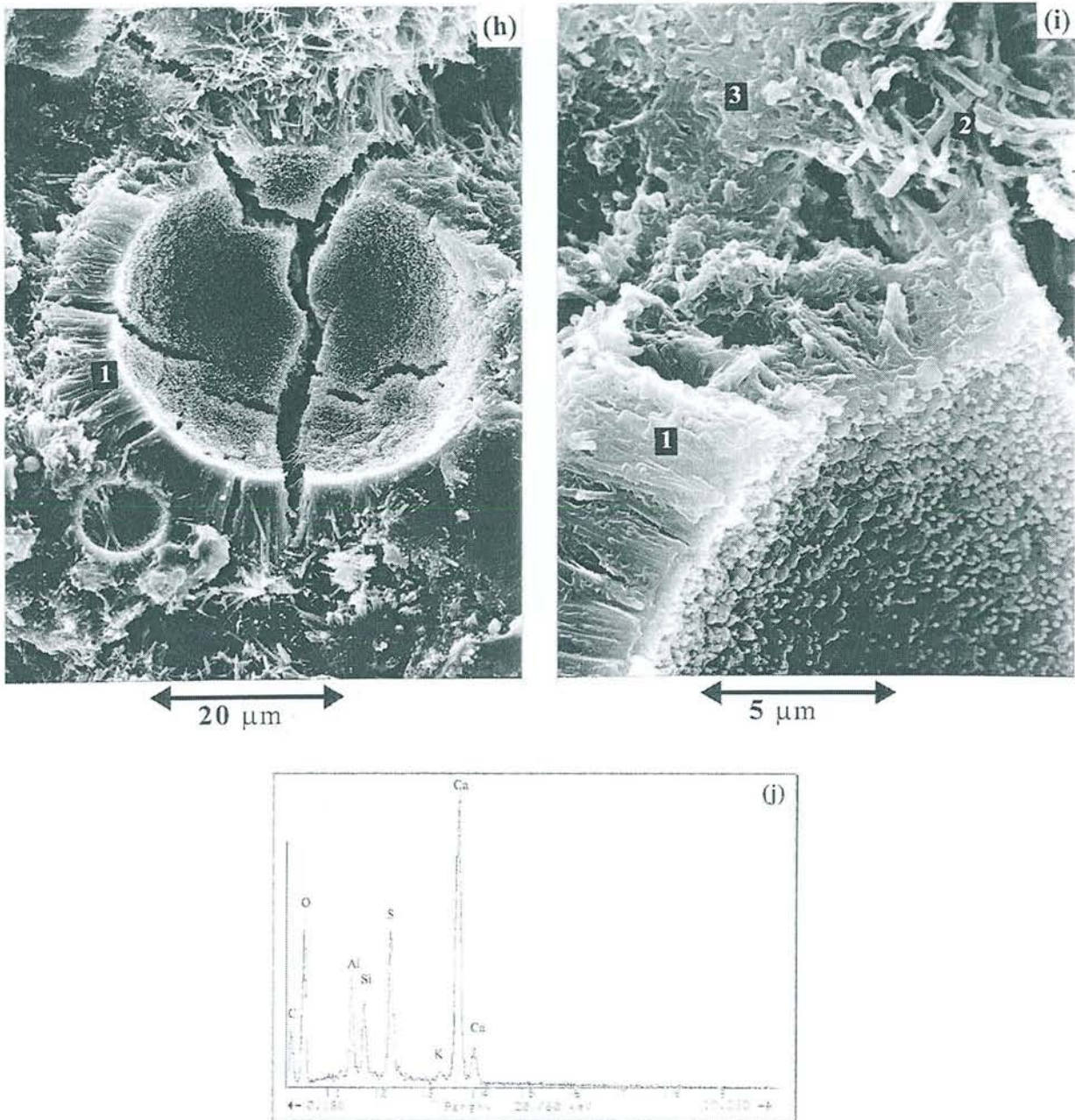


FIGURE VI-28

Observation au MEB de l'éprouvette C conservée sous eau à 210 jours
(h) C-S-H et ettringite mêlés se développant sur les parois d'une sphère ,
(i) Agrandissement de la photo h, (j) Spectre EDS au point 1.

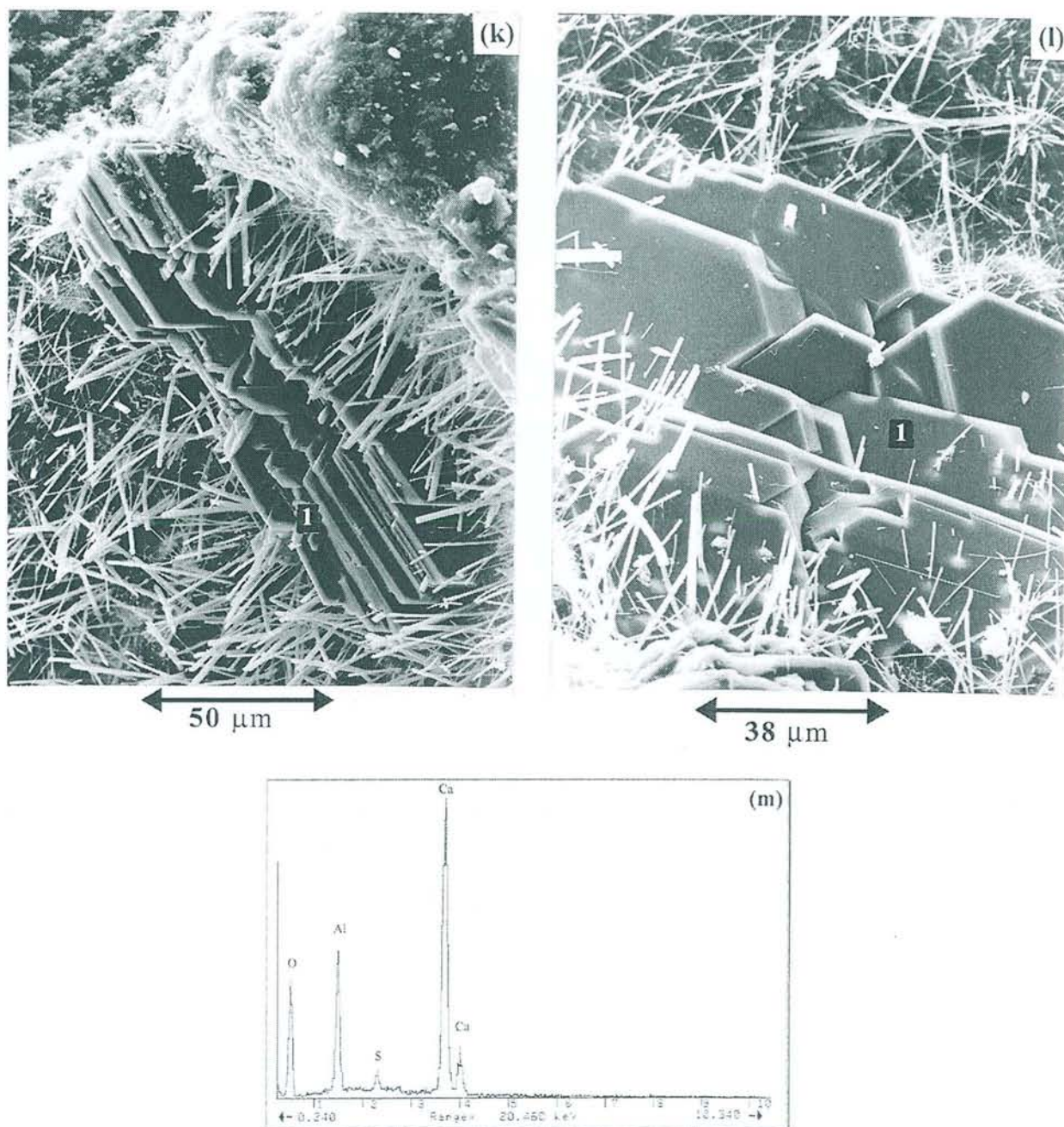


FIGURE VI-29

Observation au MEB de l'éprouvette B conservée sous eau à 210 jours
(k) Aiguilles d'ettringite et énorme empilement de cristaux hexagonaux de phases AFm,
(l) Agrandissement de la photo k, (m) Spectre EDS au point 1.

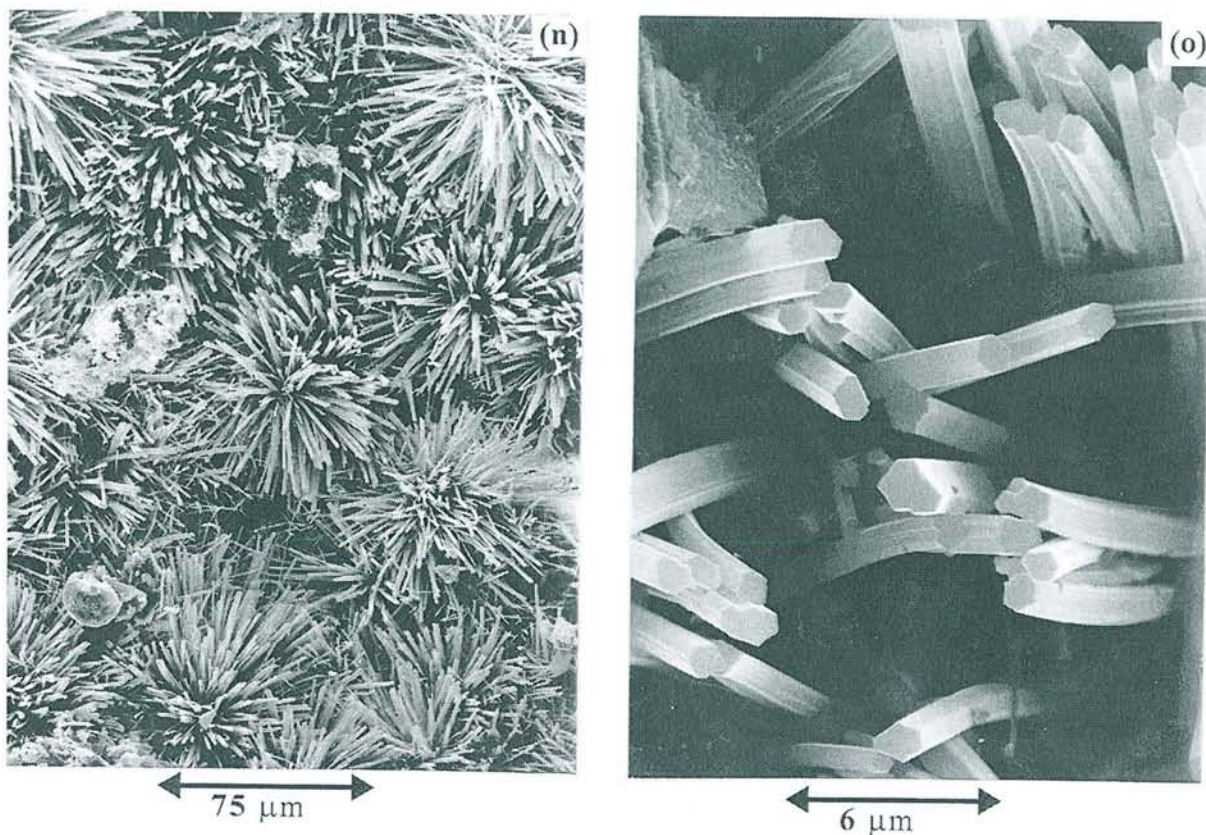


FIGURE VI-30

*Observation au MEB de l'éprouvette B conservée sous eau à 210 jours
(n) Intérieur d'une cavité couverte de gerbes d'ettringite,
(o) Agrandissement de la photo n.*

- 360 jours : les Figures VI-31, 32 et 33 présentent quatre photos et six spectres EDS (b, d, f, g, i et j) des éprouvettes B (photos a et c) et C (photos e et h) conservées sous eau après 360 jours d'hydratation.

La photo 31c, qui est un agrandissement de la photo a, montre des énormes cristaux hexagonaux enchevêtrés (longueur ~ 75 µm, largeur ~ 27 µm et épaisseur ~ 16 µm) de phases AFm (C_4AH_{13} ou $C_4A\bar{C}H_{11}$) ; le spectre EDS d au point 2 le confirme.

Remarque : Le spectre EDS d contient outre les éléments calcium, aluminium et oxygène, du chlore en faible quantité. Les cendres silico-calciques contiendraient donc en très faible quantité des ions chlorures. Rappelons que le test qualitatif du chlore est négatif pour la cendre LRDP (voir chapitre IV-4.5.2). La quantité minimale de chlore que renferme cette cendre est donc piégée dans les hydrates formés (AFm, AFt et C-S-H).

Ces cristaux se situent dans un trou où l'on peut également voir quelques longues aiguilles d'ettringite. L'analyse EDS b au point 1 révèle la présence de C-S-H (calcium, silicium). Les éléments aluminium et soufre traduisent la présence d'ettringite.

La photo 32e montre un reste de sphère (diamètre voisin de 10 µm) entourée de baguettes (longueur moyenne de 6 µm) soudées entre elles, le tout formant un soleil. Le spectre EDS f au point 1 indique la présence des éléments Al, Si, Ca et peu Mg, Fe et Ti. Cette sphère est donc enrichie en aluminium (rapport massique Al_2O_3/SiO_2 voisin de 1,4) et contient du calcium. Elle a donc été attaquée par la chaux et a déjà libéré de l'aluminium et du silicium. D'ailleurs la couronne (spectre EDS g au point 2) entourant cette sphère contient de l'aluminium, du silicium et en plus grande quantité du calcium, du soufre et en très faible quantité du potassium. Cette couronne est donc constituée de baguettes d'ettringite intimement soudées entre elles par le gel C-S-H.

La Figure 33h montre une sphère (de diamètre voisin de 40 µm) tapissée par une couche de gel C-S-H mêlé à des baguettes d'ettringite (longueur moyenne 5 µm et pouvant atteindre 14 µm). Le spectre EDS i, au point 1, indique les éléments Si, Al, K, Mg et Fe traduisant la présence d'un morceau de sphère peu attaqué (rapport massique Al_2O_3/SiO_2 voisin de 0,5). Ce morceau visible de la sphère semble même appauvri en aluminium. Le reste de la sphère est recouvert par une couche faite de baguettes d'ettringite formant avec le gel C-S-H une masse compacte, comme le confirme le spectre EDS j au point 2 (éléments Ca, Si, S et Al).

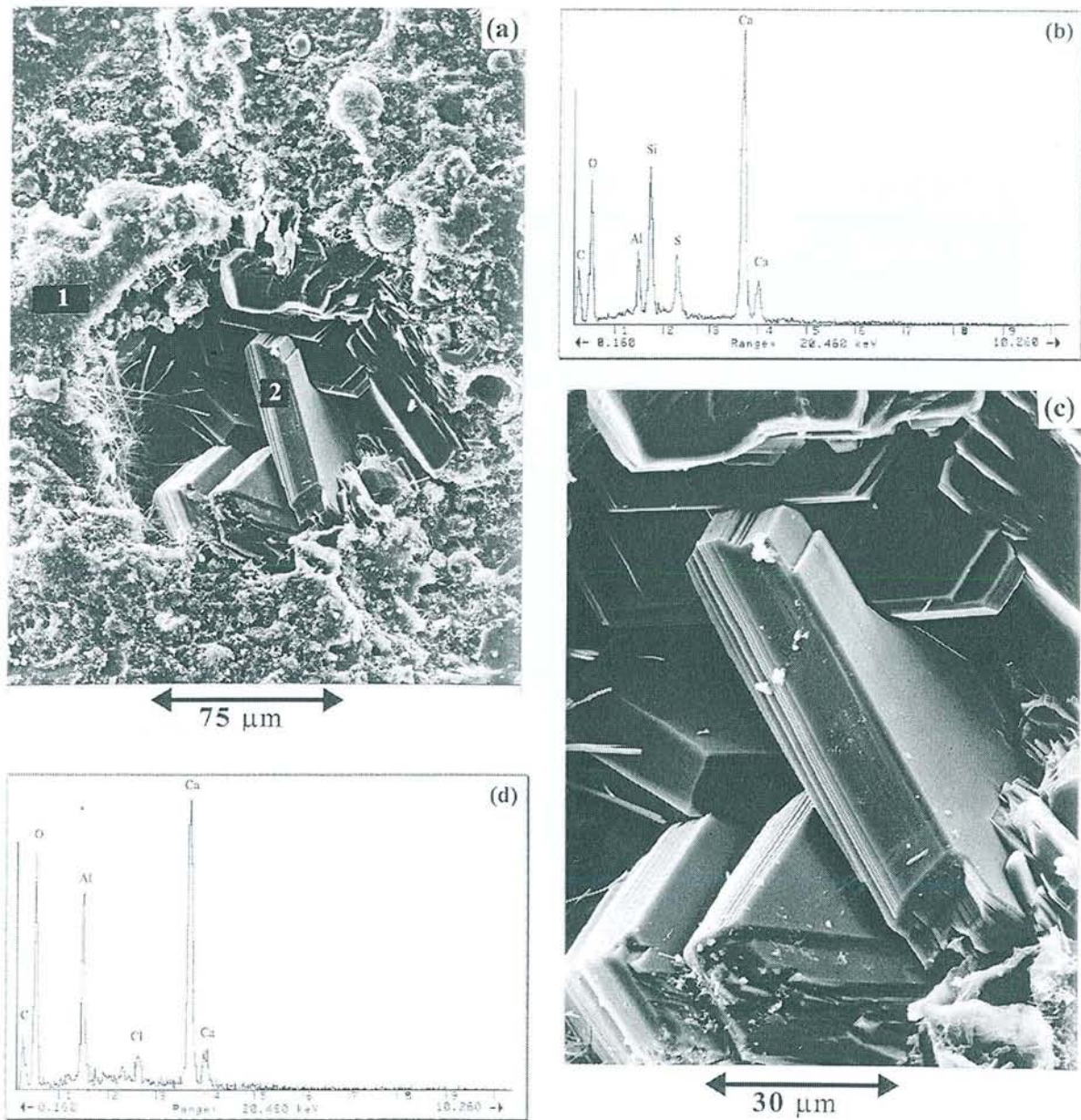


FIGURE VI-31

*Observation au MEB de l'éprouvette B conservée sous eau à 360 jours
(a) Cristaux hexagonaux de phases AFm, (b) Spectre EDS au point 1,
(c) Agrandissement de la photo a, (d) Spectre EDS au point 2.*

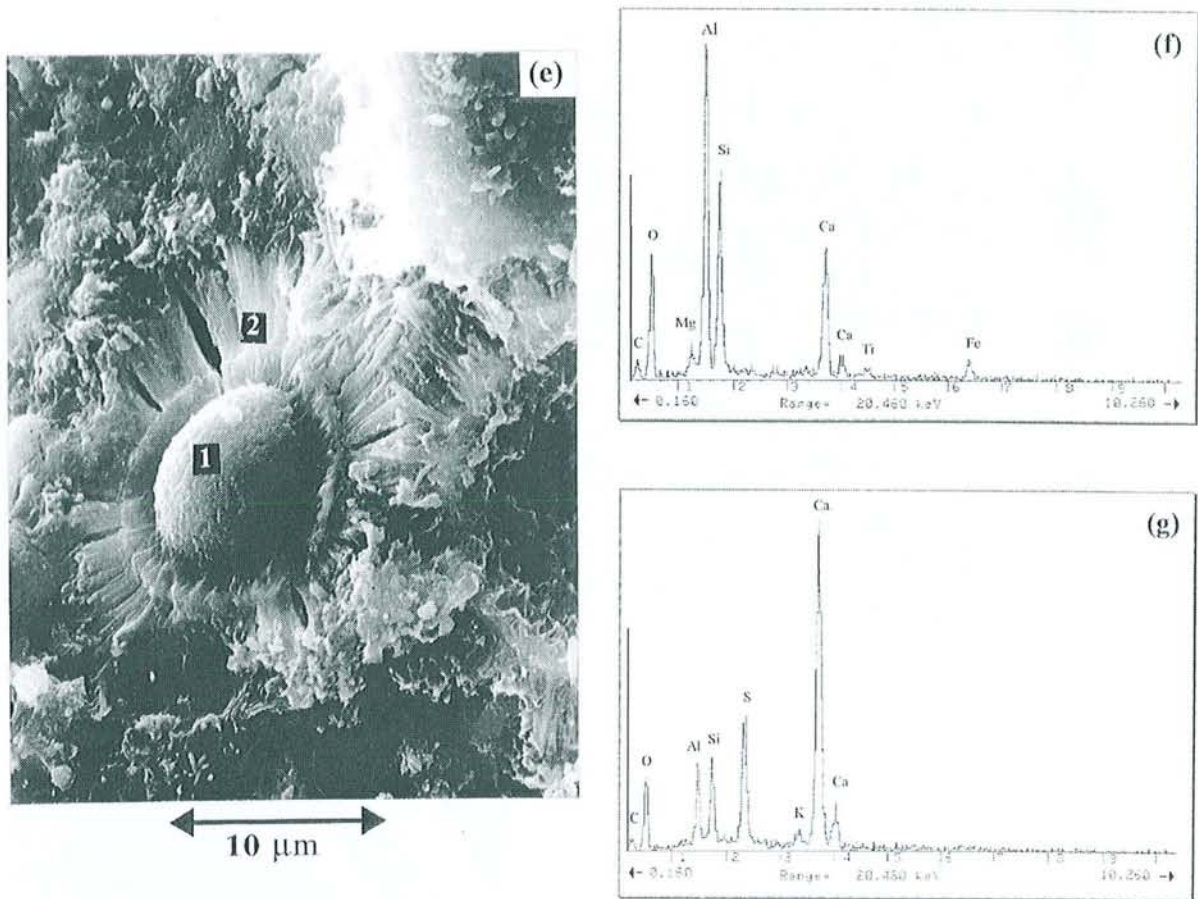


FIGURE VI-32

Observation au MEB de l'éprouvette C conservée sous eau à 360 jours
(e) Sphère entourée de gel C-S-H intimement mêlé aux baguettes d'ettringite,
(f) Spectre EDS au point 1,
(g) Spectre EDS au point 2.

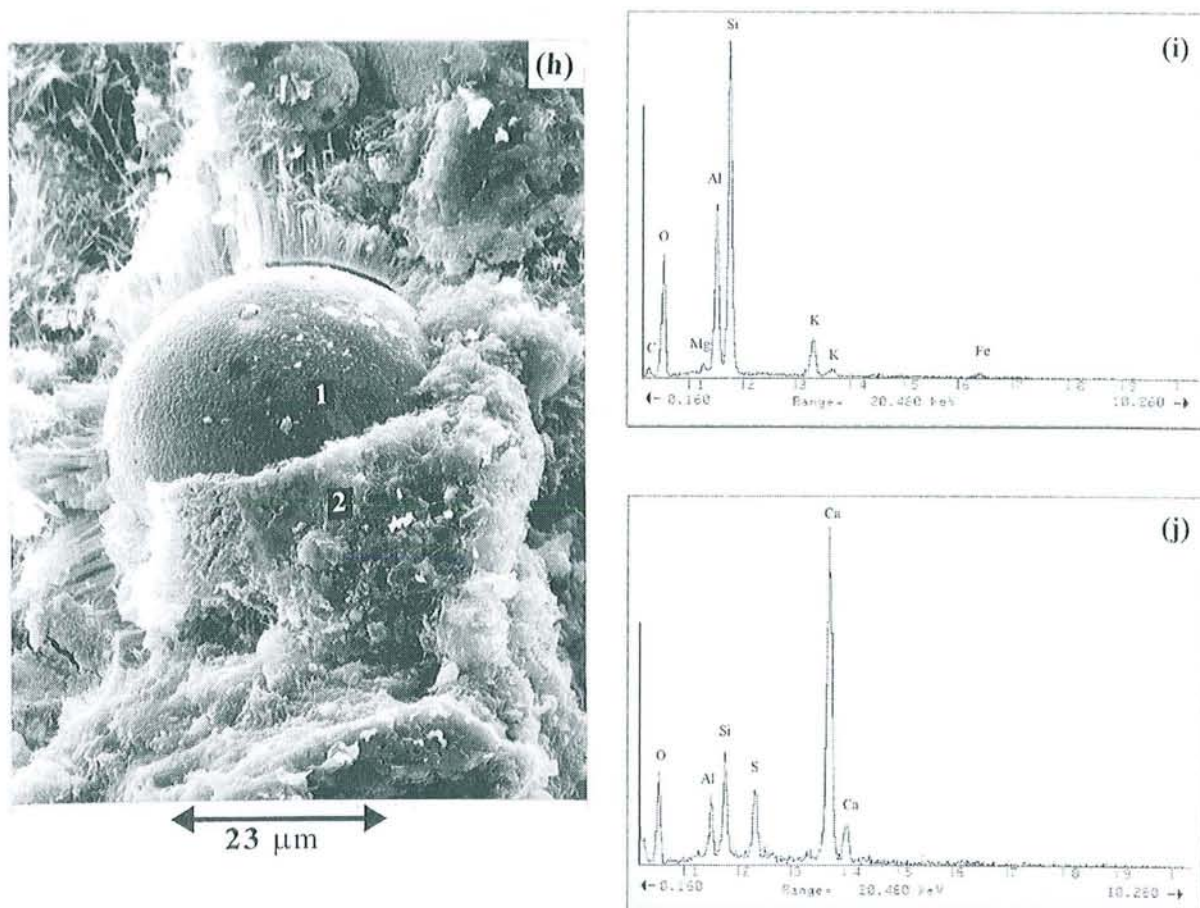


FIGURE VI-33

*Observation au MEB de l'éprouvette C conservée sous eau à 360 jours
(h) Couche de gel C-S-H et d'ettringite recouvrant une sphère,
(i) Spectre EDS au point 1,
(j) Spectre EDS au point 2.*

Les observations au MEB confirment qu'à 360 jours les éprouvettes contiennent toujours de l'ettringite, des aluminates calciques et du C-S-H. De plus, on constate que sous eau la croissance des hydrates est fortement activée. Les énormes cristaux de phases AFm sont surtout visibles dans l'éprouvette B contenant le plus de chaux (21,5 % CaO). L'éprouvette C qui contient pratiquement autant de chaux que de sulfate de calcium (13,5 % CaO et 10,5 % CaSO₄) permet, quant à elle, de bien visualiser la répartition spatiale du gel C-S-H et de l'ettringite. Ils sont intimement liés et semblent former une seule masse compacte.

VI - 2.3.4. Bilan

En résumé :

- la précipitation de l'ettringite et des autres phases calciques (essentiellement C-S-H) sous eau est légèrement décalée dans le temps. C'est seulement à partir de 90 jours que les résistances en compression dépassent celles des éprouvettes en milieu humide. Mais, vue la grande quantité d'eau disponible, plus d'aluminates et de silicates du verre se solubilisent, lesquels vont permettre d'importantes réactions d'hydratation. L'eau est donc bien un facteur fondamental pour la réactivité des cendres volantes.

- toutes les éprouvettes (pauvres ou riches en chaux et sulfate) contiennent toujours de l'ettringite, des aluminates calciques et du C-S-H à 360 jours. L'ettringite est étroitement mêlée au C-S-H présent en plus grande quantité qu'en milieu humide. Les deux composés qui résultent l'un de l'attaque de l'alumine et l'autre de la silice du verre, coexistent. Des résistances en compression de l'ordre de 30 MPa sont atteintes à 360 jours.

- la calcite commence à être consommée seulement à partir de 360 jours pour les éprouvettes A et C (et à partir de 17 mois pour l'éprouvette B la plus riche en chaux).

VI - 3. ETUDE COMPLEMENTAIRE AU MET DU GEL C-S-H ET DE L'ETTRINGITE

Suite aux observations et aux analyses EDS réalisées au microscope électronique à balayage, il nous a semblé intéressant d'observer et d'analyser les mélanges à une échelle plus petite. Notamment, pour mieux discerner la morphologie des hydrates (gel C-S-H et ettringite) et pour analyser la composition du C-S-H et de l'ettringite qui, d'après les résultats MEB, ne contiennent pas uniquement les éléments calcium, silicium et oxygène. Il sera aussi intéressant de suivre l'évolution de C-S-H au cours du temps. Une étude complémentaire des mélanges au MET a donc été effectuée.

VI - 3.1. OBSERVATIONS ET ANALYSES AU MET

VI - 3.1.1. Morphologie

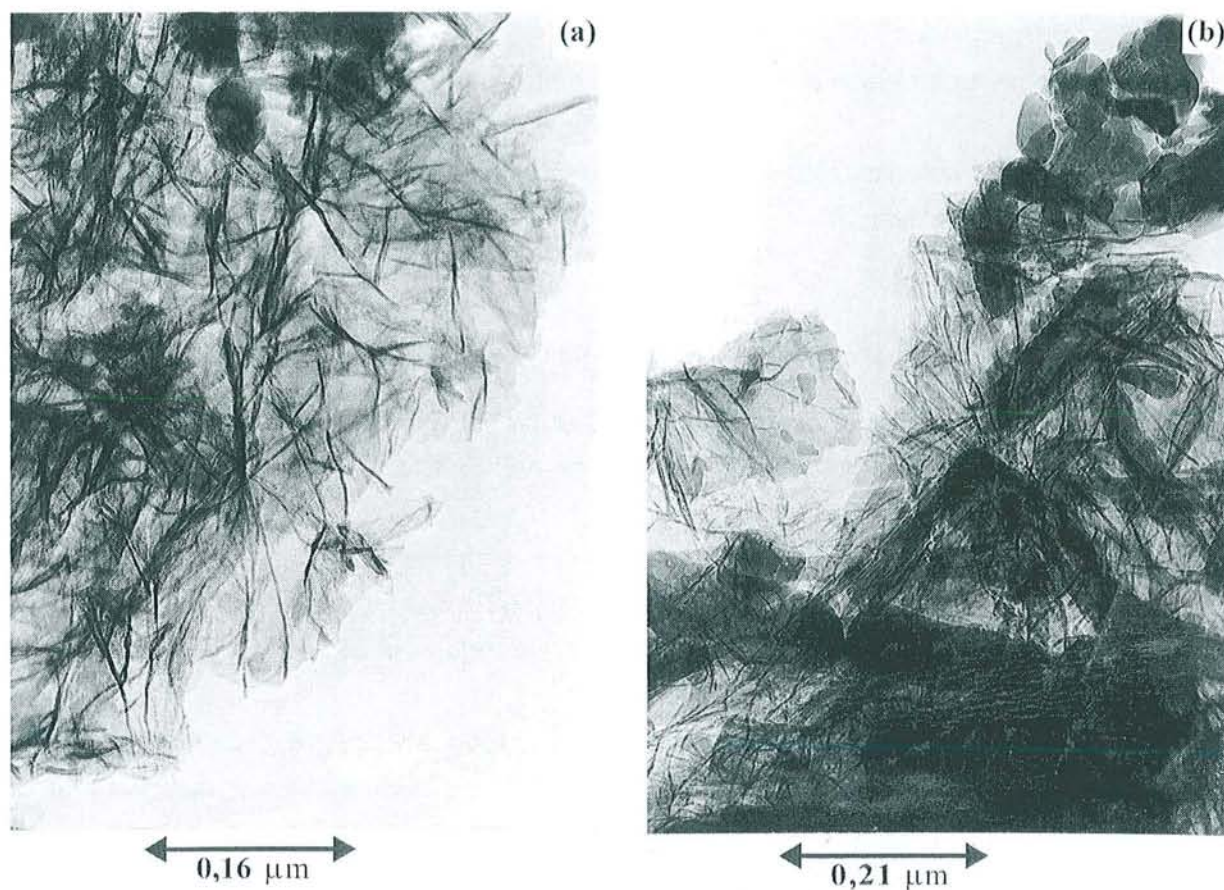


FIGURE VI-34

*Observation au MET des éprouvettes C et B conservées sous eau après 17 mois d'hydratation
(a) Aspect du gel C-S-H à l'échelle du nanomètre,
(b) Cristaux d'ettringite emprisonnés dans le gel C-S-H.*

La Figure VI-34 présente deux photos (a, b) des éprouvettes C et B respectivement, conservées sous eau après 17 mois d'hydratation.

La photo **a** montre l'aspect fibreux du C-S-H à l'échelle du nanomètre. Il apparaît sous la forme de feuilles froissées. D'ailleurs cette photo ressemble à celle présentée par Rodgers et Groves (Figure 2) [ROD88] qui montre la morphologie d'un C-S-H provenant d'un mélange 7/3 de silicate tricalcique (C₃S) et de cendres silico-alumineuses, conservé 1 an à l'abri du CO₂ atmosphérique.

La photo **b** montre des cristaux d'ettringite emprisonnés dans le gel C-S-H.

L'observation au MET confirme les résultats du MEB, à savoir que l'ettringite et le gel C-S-H sont intimement liés.

VI - 3.1.2. Composition du gel C-S-H

Dans le but de connaître la composition du gel C-S-H dans notre système et de suivre son évolution en fonction du temps, le rapport molaire CaO/SiO₂ a été mesuré dans quelques mélanges.

Les éléments Al, S, Fe, K, Mg..., c'est-à-dire les éléments dont on soupçonne la présence dans le gel C-S-H (en plus du Ca et Si) d'après les analyses MEB, sont également dosés par EDS. Les carbonates, inévitablement présents, sont dosés par EELS.

Remarque : lors de la préparation de nos échantillons, une longue dispersion de la solution (alcool absolu plus poudre broyée) à l'aide des ultrasons a été nécessaire dans le but d'obtenir des zones minces à analyser.

VI - 3.1.2.1. Composition du gel C-S-H à 28 jours

Le Tableau VI-1 résume les résultats des analyses du gel C-S-H obtenus à 28 jours, en milieu humide pour les éprouvettes A et B, et sous eau pour l'éprouvette B.

Quel que soit l'éprouvette (riche ou pauvre en chaux) et le milieu (humide ou sous eau) le rapport C/S du C-S-H est voisin de 1,5-1,6 à 28 jours. Ces valeurs sont à comparer au rapport C/S de 1,67 d'un gel C-S-H d'une pâte de ciment Portland (contenant 95% de clinker et 5% de gypse, possédant un rapport eau sur solide de 0,5 et conservé dans un tube étanche à une température de 20°C) à 28 jours [TAY85]. Cette valeur avait également été déterminée au microscope électronique à transmission.

Le gel C-S-H contient bien, comme le suggéraient les analyses au MEB, du soufre, de l'aluminium, du fer et occasionnellement du magnésium et du potassium. Ces éléments présents en très faible quantité sont libérés par la phase vitreuse des cendres volantes lorsqu'elle est attaquée. Taylor, Mohan et Moir [TAY85] trouvent aussi que le C-S-H d'une pâte de ciment Portland (voir paragraphe précédent) contient les éléments suivants en très

faible quantité : Al, S, Mg, K, Fe et Na, Ti avec $(Al+Fe)/Ca = 0,07$ à 28 jours. Le rapport moyen $(Al+Fe)/Ca$ pour le C-S-H étudié ici à 28 jours est d'environ 0,04. Cette valeur est plus faible que dans une pâte de ciment Portland (0,07) car à 28 jours la phase vitreuse n'a été que faiblement attaquée (cinétique lente). Ces éléments sont donc présents en très faible concentration.

Enfin, le gel C-S-H de nos mélanges ne contient pas encore de carbonates à 28 jours. L'action du CO_2 atmosphérique sera visible plus tard dans le temps (se référer aux résultats DRX).

TABLEAU VI-1

Composition du gel C-S-H contenu dans nos éprouvettes à 28 jours - MET

<u>Milieu :</u>	Sous eau	Humide	Humide
<u>Eprouvette :</u>	B	B	A
C/S	1,5±0,2	1,6±0,2	1,6±0,2
C/A	40±4	-	56±6
C/F	300±30	224±22	144±14
C/\bar{S}	22±2	63±6	33±3
C/\bar{C}	-	-	-
Autres éléments	Mg	Cl	K
n ^{bre} d'analyses	8	8	10

(- = infini)

Remarque : comme élément présent en trace dans le C-S-H, on retrouve le chlore déjà visible lors de l'analyse EDS des phases AFm faites au MEB (spectre EDS d Figure VI-27).

VI - 3.1.2.2. Variation de la composition du gel C-S-H en fonction du temps

Le Tableau VI-2 montre l'évolution du gel C-S-H pour le mélange C conservé sous eau en fonction du temps et les Figures VI-35a, b l'évolution des rapports C/S et $(Al+Fe)/Ca$ en fonction du temps. Dans ces figures, sont également données des valeurs de la littérature qui seront commentées plus loin.

- A 8 jours, il y a très peu ou pas de C-S-H sous eau. Il en est de même dans les autres milieux (ambient et humide) comme le montrent les très faibles résistances en compression à 8 jours ($R_c \leq 3$ MPa quels que soient le milieu de cure et la composition de l'éprouvette). Le nombre d'analyses est uniquement de trois car les zones contenant du silicium (excepté les cendres) sont très rares. Très peu de silicates ont donc été libérés par la phase vitreuse. C'est

d'ailleurs la même chose pour les aluminates qui forment peu d'ettringite à 8 jours (confer résultats DRX).

TABLEAU VI-2

Composition du C-S-H pour l'éprouvette C conservée sous eau en fonction du temps - MET

<u>Temps :</u>	8 jours	28 jours	90 jours	360 jours	720 jours ^(*)
C/S	33±4	1,6±0,2	1,4±0,1	1,2±0,1	1,0±0,1
C/A	-	0	15±2	10±1	8,0±0,8
C/F	-	224±22	100±10	110±11	164±16
C/ \bar{S}	-	63±6	9,0±0,9	14±0,2	30±3
C/ \bar{C}	-	-	4,0±0,4	6,0±0,6	3,0±0,3
Autres éléments		Cl	Mg, K, Ti	Na	
n ^{bre} d'analyses	3	8	8	8	10

(*) : L'éprouvette C conservé sous eau possède une résistance en compression à 24 mois de 29,4 MPa.

- Le rapport C/S diminue avec le temps (courbe (1) sur Figure VI-35a). Il passe de 1,6±0,2 à 1,0±0,1 entre 28 jours et 720 jours. A 360 jours, le rapport C/S vaut 1,2±0,1. En comparaison, cette valeur est inférieure à la valeur moyenne comprise entre 1,4 et 1,5 indiquée par Rodger et al. [ROD88] lors de leur étude du C-S-H produit dans un mélange de silicate tricalcique (C₃S) et de cendre silico-alumineuse conservé à l'abri du CO₂. L'explication qui découle naturellement de la comparaison de ces résultats est que, dans nos éprouvettes, il y a eu appauvrissement en CaO du gel C-S-H par l'action du CO₂ atmosphérique. La présence de carbonates au sein du C-S-H a été mise évidence par une analyse EELS du carbone dans le gel C-S-H à partir de 90 jours (C/ \bar{C} = 4).

L'étude de Taylor et Mohan [TAY85] montre l'évolution du C-S-H pour des pâtes de ciment pur et de ciment avec 20 % de cendres conservées à l'abri du CO₂, représentée respectivement par les courbes (2) et (3) sur la Figure VI-35a. Le rapport molaire CaO/SiO₂ (C/S) à 12 mois du gel C-S-H des pâtes de ciment, déterminé au MET, est de 1,76. Il passe donc de 1,67 à 1,76 entre 28 et 360 jours. Pour une pâte pure de ciment Portland conservée à l'abri du CO₂ atmosphérique, le gel C-S-H s'enrichit en CaO en vieillissant. En revanche, le rapport molaire C/S du gel C-S-H des mélanges, conservés à l'abri du CO₂, de pâtes de ciment avec 20 % de cendres en substitution du clinker passe de 1,61 à 1,46 entre 28 et 360 jours. A 630 jours, le rapport C/S est toujours de 1,46. Ainsi, le gel C-S-H des pâtes ciment-cendre même conservé à l'abri du CO₂ atmosphérique s'appauvrit en CaO jusqu'à un an, puis reste constant. Ces comparaisons permettent de préciser que l'appauvrissement important du gel C-S-H en CaO (C/S = 1,0±0,1) ne peut provenir que de l'action du CO₂ atmosphérique.

- A 8 et 28 jours, le C-S-H contient très peu ou pas du tout d'élément en impuretés (Al, Fe, S, K, Mg, Na, Ti). En vieillissant, il s'enrichit notamment en Al, S et Fe. Le rapport molaire (Al+Fe)/Ca passe de 0,009 à 0,26 entre 28 et 720 jours. Mohan et Taylor [TAY85] signalent le même phénomène : le rapport (Al+Fe)/Ca passe de 0,08 à 28 jours à 0,13 à 630 jours pour une pâte de ciment contenant 20 % de cendres en substitution du clinker. Au fur et à mesure de l'attaque du verre des cendres, les modificateurs et formateurs de réseau sont libérés dans le liquide interstitiel et incorporés dans le gel C-S-H.

Remarque : le gel C-S-H d'une pâte pure de ciment incorpore également les mêmes éléments (contenus en impuretés dans les phases anhydres : $C_3S, C_3A...$) mais en plus faible quantité qui a tendance à diminuer avec le temps. Ainsi, le rapport (Al+Fe)/Ca passe de 0,07 à 0,06 entre 28 et 360 jours [TAY85].

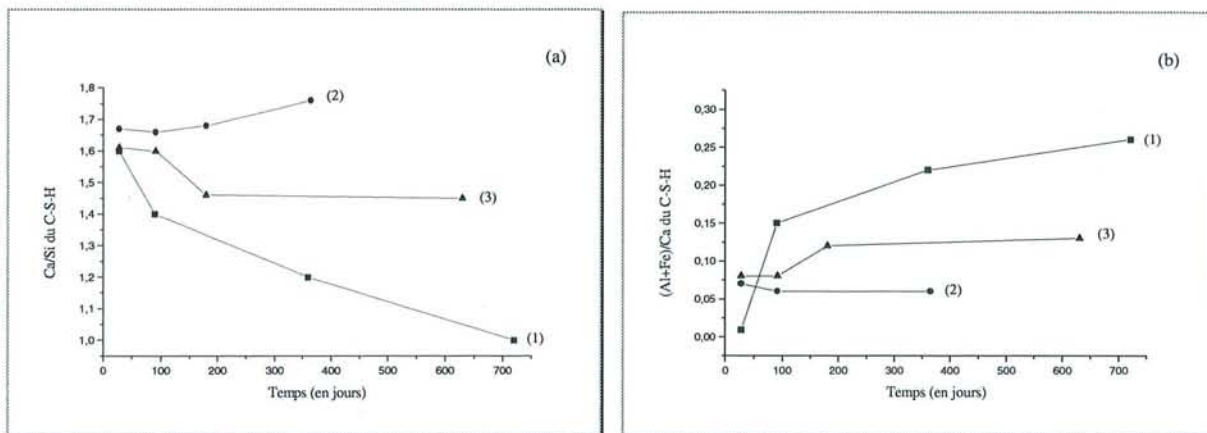


FIGURE VI-35

Evolution au MET des rapports molaires (a) Ca/Si et (b) (Al+Fe)/Ca du gel C-S-H en fonction du temps pour :

- (1) l'éprouvette C conservée sous eau,
- (2) une pâte pure de ciment [TAY85] conservée à l'abri du CO_2 atmosphérique,
- (3) une pâte de ciment contenant 20% de cendre volante [TAY85] conservée à l'abri du CO_2 atmosphérique.

VI - 3.1.3. Composition de l'ettringite

Le Tableau VI-3 résume les résultats des analyses de l'ettringite à 28, 75, 360 et 520 jours pour nos mélanges.

Le Tableau VI-3 montre que :

- le rapport C/A qui est théoriquement de 6 pour l'ettringite $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ varie entre $4,2 \pm 0,4$ et $7,6 \pm 0,8$. Cela montre que la substitution du calcium et de l'aluminium par d'autres éléments est loin d'être négligeable.

- le rapport C/\bar{S} qui est théoriquement de 2 pour l'ettringite $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ varie entre $2,1\pm 0,2$ et $3,0\pm 0,3$. L'ettringite de nos mélanges est donc relativement pauvre en soufre. Ces résultats sont voisins de ceux de Taylor et Mohan [TAY85] qui trouvent un rapport C/\bar{S} compris entre 2,86 et 3,45 pour l'ettringite contenue dans la pâte pure d'un ciment. L'explication est fournie par [CARL60] qui montre que les 3 groupements SO_4^{2-} peuvent être remplacés par 3 groupements CO_3^{2-} d'où les rapports C/\bar{S} supérieurs à 2.

Il n'est donc pas étonnant de trouver des carbonates ($C/\bar{C} \approx 5$) dans l'ettringite de nos mélanges.

TABLEAU VI-3

Composition de l'ettringite contenue dans nos éprouvettes - MET

<u>Temps :</u>	28 jours	75 jours	360 jours	510 jours
<u>Milieu :</u>	Humide	Humide	Sous eau	Sous eau
<u>Eprouvette :</u>	B	B	C	C
C/A	7,6±0,8	5,6±0,6	4,2±0,4	5,0±0,5
C/\bar{S}	2,2±0,2	2,4±0,2	2,1±0,2	3,0±0,3
C/S	8,2±0,6	17±2	11±1	12±1
C/F	63±6	163±16	199±20	299±30
C/\bar{C}	-	5,2±0,5	-	4,8±0,5
n ^{bre} d'analyses	8	11	8	12

- Le rapport C/S varie entre $8,2\pm 0,6$ et 17 ± 2 . L'explication, là aussi, est simple et d'origine structurale. Le cation Al^{3+} , situé en site octaédrique dans les colonnes de la structure de l'ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ peut être substitué par Cr^{3+} , Fe^{3+} [KUZ69, BUH71], Mn^{4+} [GRANG65] ou Si^{4+} [MOE64, EDG69 et 71]. Taylor et Mohan [TAY85] trouvent, lors de leur étude sur des pâtes de ciment pur, que l'ettringite contient également du silicium avec un rapport C/S compris entre 9,1 et 20.

L'ettringite présente dans nos mélanges, contient, mais en très faible quantité, du fer ($C/F \approx 180$).

- A partir de 75 jours, le rapport C/A est inférieur à 6, indiquant soit un excès d'aluminium, soit la substitution de calcium par d'autres éléments. L'excès d'aluminium pourrait provenir d'anions aluminate AlO_2^- incorporés dans la structure en substitution des sulfates SO_4^{2-} . Le rapport C/\bar{S} plus faible que prévu semble le montrer.

Remarques :

- la mesure dépend de l'épaisseur de la zone analysée et plus particulièrement pour les éléments légers. Ainsi, Rodger et Groves [ROD88] (qui ont, en plus, utilisé des standards pour leur mesure) annoncent que l'analyse de l'aluminium est seulement semi-quantitative. Les valeurs du rapport C/A et les conclusions qui en découlent doivent être considérées avec précaution.

- les bâtonnets d'ettringite sont souvent emprisonnés dans le gel C-S-H (voir photo b Figure VI-28). Il n'est donc pas certain que l'analyse d'un cristal d'ettringite ne soit pas polluée par la présence d'un peu de gel C-S-H.

- l'ettringite $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ contient énormément d'eau (26 molécules d'eau). Ainsi, sous le faisceau (200 keV) elle se désintègre très rapidement.

Pour toutes ces raisons, l'erreur qui entache l'analyse de l'ettringite par MET est probablement sous-estimée. Nos conclusions rejoignent celles de Taylor et Mohan [TAY85] sur leur étude de pâtes pures de ciment.

VI - 3.1.4. Bilan MET

- Le gel C-S-H apparaît comme des feuilles froissées pouvant contenir de nombreux cristaux (ettringite...).

- Le rapport molaire C/S est voisin de 1,5 à 28 jours dans nos éprouvettes (résultat comparable à la littérature).

- Le gel C-S-H contient de l'aluminium, du soufre et d'autres éléments encore en plus faible quantité, provenant de la phase vitreuse (fer, magnésium, potassium, sodium et titane). La concentration de ces éléments augmente dans le gel C-S-H avec le temps.

- La présence de carbonates CO_3^{2-} dans le gel C-S-H a été prouvée par spectrométrie des pertes d'énergies (EELS).

- Le rapport C/S diminue avec le temps :

C/S = 1,5 à 28 jours,

C/S = 1,2 à 12 mois,

C/S = 1,0 à 24 mois.

Le gel C-S-H s'appauvrit en oxyde de calcium sous l'action du CO_2 atmosphérique.

- L'utilisation du MET pour déterminer le rapport C/A de l'ettringite n'est pas adaptée. Cependant, on peut tout de même dire que l'ettringite contient du silicium en faible quantité ($C/S \approx 12$), des carbonates ($C/\bar{C} \approx 5$) et du fer en trace ($C/F \approx 180$).

VI - 4. DISCUSSION

L'étude qualitative a porté sur la cendre volante de désulfuration primaire mais il y a tout lieu de penser que les mêmes phénomènes auraient été observés avec toute cendre silico-alumineuse contenant du sulfate et de la chaux, mise à part la cinétique des réactions qui dépend de la forme minéralogique des composants. Nous en avons un indice par le fait que 8 jours après le début de l'hydratation, on ne voyait plus de différence entre le descendant de l'anhydrite de la cendre et celui du gypse ajouté pour doper certains mélanges.

L'étude qualitative avait pour objectif la compréhension des phénomènes de prise de la cendre silico-calcique avec, en perspective, son utilisation en génie civil. La résistance en compression étant l'indicateur universel des performances des liants, sa valeur est directement reliée aux différents paramètres qui y contribuent ; soit la disponibilité de l'eau, le pH du milieu de conservation corrélé à l'action du CO₂ atmosphérique, les teneurs initiales en chaux et sulfate du mélange, le facteur temps corrélé à la cinétique du système et aussi dans une certaine mesure la morphologie des cendres. Le rôle de chaque critère va donc être discuté.

On savait dès le départ que la résistance des éprouvettes conservées en milieu ambiant serait très faible mais leur étude devait permettre et a effectivement permis de mettre en évidence rapidement l'incidence de la baisse du pH du fait de la carbonatation de la chaux par le CO₂ atmosphérique.

Quant aux éprouvettes conservées sous eau, leurs résistances sont importantes, de l'ordre de 15 MPa à 90 jours et 30 MPa à 360 jours pour les éprouvettes B et C (et certainement A). Cette dernière valeur est comparable à celle obtenue à 28 jours pour un ciment courant.

VI - 4.1. INFLUENCE DE L'EAU

Plus le milieu de conservation est riche en eau, plus grande est la réactivité de la cendre volante silico-calcique. Ceci est à relier au fait que toutes les réactions que nous avons observées étaient de nature ionique, ce qui confirme encore la thèse de Le Châtelier selon qui un cristal hydraté ne peut avoir des propriétés liantes que s'il se forme après dissolution préalable de tous les éléments qui le constituent. Autrement dit, il faut de l'eau pour dissoudre les phases calciques (chaux et sulfate de calcium) peu solubles par rapport par exemple aux constituants principaux du clinker (C₃S et C₃A). Et l'eau est également nécessaire, notamment pour permettre aux ions sulfate et calcium de migrer pour aller attaquer la phase vitreuse et réagir avec ses aluminates et silicates encore moins solubles que les phases calciques. C'est donc la phase vitreuse qui va gouverner le système, la cinétique des réactions chimiques. Il est donc nécessaire que le liquide interstitiel soit toujours présent en quantité non négligeable. Cette période de solubilisation de la phase vitreuse peut être estimée à environ 180 jours (comprise entre 180 et 360 jours suivant les mélanges).

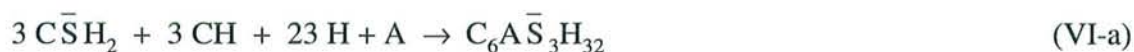
Il est donc nécessaire de conserver les éprouvettes dans une atmosphère saturée en humidité.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

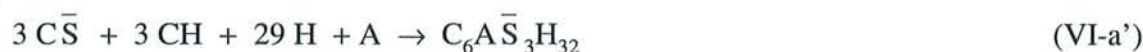
VI - 4.2. ATTAQUE DES ALUMINATES DE LA CENDRE, INFLUENCE DE LA QUANTITE INITIALE DE SULFATE

VI - 4.2.1. Attaque sulfatique

Nous avons pu constater que tous les sulfates de calcium, que ce soit l'anhydrite de la cendre ou le gypse ajouté, étaient consommés quel que soit le milieu pour former en présence d'eau, même en faible quantité, de l'ettringite par réaction avec la chaux et des aluminates selon les équations suivantes :



et

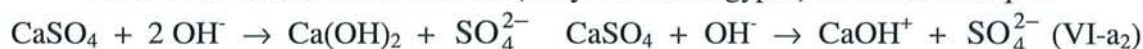


soit, en détaillant les différentes étapes, en équation ionique :

- dissolution de la portlandite :



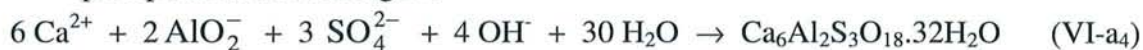
- dissolution du sulfate de calcium (anhydrite ou/et gypse) en milieu basique :



- dissolution des aluminates de la phase vitreuse en milieu basique :



- précipitation de l'ettringite :



L'ettringite se forme en grande partie selon un mécanisme de dissolution-germination-croissance dans l'auréole des grains [OLL82], ici les cendres-sphères contenant les aluminates. De plus, l'ettringite est le seul sulfo-aluminate de calcium hydraté stable à 25 °C [ATK91 et BRO86]. Sa formation sera d'autant plus favorisée que le milieu est basique (pH de stabilité de l'ettringite est de 10,5), riche en eau et que la teneur en sulfate est élevée.

Pour les éprouvettes A (6,5 % CaSO₄), B (10,0 % CaSO₄) et C (10,5 % CaSO₄) conservées sous eau, la proportion massique d'ettringite produite (en consommant tous les sulfates) calculée d'après les réactions précédentes est d'environ 20 % dans la première et proche de 30 % pour les deux autres. Notons qu'à ces taux de sulfate aucun phénomène de gonflement n'a été observé.

La morphologie particulière de la cendre (par exemple les morceaux de céosphères cassées ou incomplètes vues au MEB, Figures VI-17a et 26) et conséquemment sa densité plus faible (environ $2,5 \text{ g/cm}^3$) que celle d'un clinker ($3,2 \text{ g/cm}^3$ en moyenne) permettent à l'ettringite de croître librement.

VI - 4.2.2. Formation des phases AFm liée à la quantité initiale de sulfates

Tant qu'il reste des ions sulfate en solution (dans le liquide interstitiel), on forme de l'ettringite. C'est la réaction prioritaire. Les phases AFm apparaissent donc quand tous les sulfates ont été consommés. La proportion de phases AFm dans le mélange va surtout dépendre de la quantité de chaux éteinte encore présente à ce stade de l'hydratation, c'est-à-dire la chaux qui n'a pas encore été consommée pour former de l'ettringite, du gel C-S-H et qui n'a pas encore été carbonatée. Le mélange B (le plus riche en chaux) contient le plus de phases AFm, puis le mélange A et C.

Le monosulfate $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{SH}}_{12}$ n'a jamais été observé. Selon Kuzel et Pöllmann [KUZ91] la présence de CO_2 (provenant de la calcite ou du milieu de conservation) dans les pâtes évite la transformation de l'ettringite en monosulfate. La concentration d'ettringite demeure inchangée et la cristallisation d'hémi-carbonate et/ou de monocarbonate (suivant la proportion d'ions CO_3^{2-} en solution) sont observés car le monosulfate n'est pas stable en présence de CO_2 . Il est donc logique que nous n'observions pas de monosulfate dans notre système qui contient de la calcite et du CO_2 atmosphérique.

Le monocarbonate $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{CH}}_{11}$ ne se forme pas directement à partir de la calcite (des carbonates du milieu), de la chaux et de l'alumine de la phase vitreuse. Le peu qui se forme résulte de la carbonatation de C_4AH_{13} quand la chaux libre se fait rare ou disparaît.

Remarques : - toujours selon Kuzel et Pöllmann [KUZ91] l'aluminate tétracalcique hydraté se convertit graduellement en hémi-carbonate ou/et en monocarbonate suivant la quantité de CaCO_3 disponible dans le système $\text{C}_3\text{A-CaO-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, mais il n'existe pas de solution solide entre ces trois AFm.

- et lors de l'étude du système $\text{C}_3\text{A-CaO-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$, l'hypothèse de phases AFm désordonnées ou mal cristallisées a été émise à partir de l'observation de larges réflexions de Bragg vers $\theta_{\text{Cu}} = 5\text{-}6^\circ$. Nos propres résultats DRX qui montrent notamment en Figures VI-11 et VI-21 de larges réflexions de Bragg à $2\theta_{\text{Co}} = 12\text{-}14^\circ$ vont dans ce sens.

Cependant, les carbonates du milieu réagissent quand même, mais seulement à partir de 360 jours environ suivant la quantité de chaux initiale que contient le mélange. Ainsi, la calcite commence à se dissoudre entre 210 et 360 jours pour les mélanges A et C (pauvres en chaux) et seulement à partir de 510 jours pour le mélange B (riche en chaux).

VI - 4.3. INFLUENCE DE LA QUANTITE INITIALE DE CHAUX LIBRE (ATTAQUE CALCIQUE)

Les éprouvettes B plus riches en chaux que les A montrent à 210 jours en milieu humide des propriétés mécaniques supérieures, indiquant donc l'effet favorable d'une augmentation de la concentration initiale de chaux qui s'accompagne d'une production plus importante de gel C-S-H.

La production de C-S-H se fait par réaction de la chaux libre avec SiO₂ contenu dans la phase vitreuse, selon la réaction suivante :

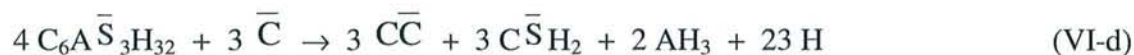
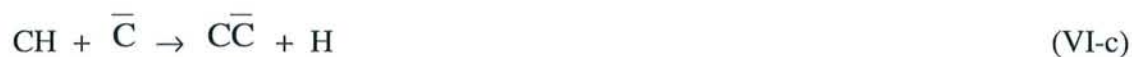


Avec une courbe granulatoire qui s'étend de 0,5 à 200 µm, soit une granulométrie similaire à celle d'un ciment, la cendre donne des pâtes poreuses surtout aux jeunes âges alors qu'un ciment forme des pâtes compactes. Dans un ciment, une résistance en compression de 30 MPa correspond à une porosité de 60 % d'après [VEN84, pp. 272-77]. La porosité importante observée dans nos éprouvettes (MEB) est donc expliquée par une production de C-S-H moins grande (résistance en compression plus faible) que celle obtenue dans un ciment à durée d'hydratation égale.

VI - 4.4. INFLUENCE DU CO₂ ATMOSPHERIQUE

- Rappel : la carbonatation est un phénomène naturel que subit tout matériau à base de ciment au contact de l'air. Il s'agit d'une réaction de neutralisation des bases par l'acide carbonique ou le gaz carbonique normalement présent dans l'air, les bases présentes en phase solide dans le ciment hydraté et dans nos mélanges étant essentiellement C₆A $\bar{\text{S}}$ ₃H₃₂, C-S-H et CH.

- Réactions chimiques de carbonatation : les réactions chimiques de carbonatation dans nos mélanges sont les suivantes :



Les aluminates réagissent également pour donner un gel d'alumine.

- Caractéristiques de ces réactions : il s'agit de réactions entre des produits solides et un gaz. La carbonatation est donc un processus lent dont la vitesse dépend de nombreux facteurs tels que la perméabilité, la teneur en eau et le degré d'hydratation du matériau, les type et dosage du mélange, la concentration en CO₂, l'humidité relative et la température de l'air environnant. Le degré de carbonatation d'un matériau sera donc très influencé par la structure poreuse préexistante. Ainsi, un matériau comme les cendres volantes, qui est peu dense et où les réactions d'hydratation sont lentes, va être relativement facilement perméable au CO₂ atmosphérique et va donc subir une forte carbonatation. Le CO₂ va diffuser dans la phase gazeuse du réseau poreux. En réalité, c'est essentiellement CO₂ dissous (CO₂ + 2 OH⁻ → CO₃²⁻ + H₂O) dans l'eau condensée et adsorbée des pores qui réagit avec Ca(OH)₂ (en fait Ca²⁺ en solution, vu la solubilité de Ca(OH)₂), C₆A⁻₃H₃₂ et C-S-H solides (ils sont pratiquement insolubles dans l'eau).

- Influence de la carbonatation sur nos mélanges : son influence se fait sentir essentiellement sur les éprouvettes conservées en milieu ambiant dont l'eau interstitielle au sein de la pâte s'acidifie rapidement et la chaux hydratée se transforme massivement en calcite.

Le gaz carbonique agit aussi sur les éprouvettes en milieu humide et sous eau en provoquant aussi la carbonatation de la portlandite, la baisse du pH et corrélativement la décomposition de l'ettringite. Sous eau, le pH étant nettement plus basique qu'en milieu humide, et les éprouvettes étant moins poreuses à partir de 90 jours (résistances en compression plus élevées et donc quantité de C-S-H plus importante), il y a encore de l'ettringite à 210 jours et la résistance peut continuer à monter. L'acidification joue aussi sur les C-S-H qui s'appauvrissent en calcium. Les mécanismes de transformation de l'ettringite et du C-S-H, exposés ci-dessus (réactions VI-d et e), sont connus [TAY92, SUZ85] et en accord avec nos résultats expérimentaux.

La décomposition de l'ettringite (réaction VI-d) se produit à partir de pH ≤ 10,5 [DAM93] et la transformation du C-S-H se produit à pH ≤ 10 [HAR86].

En fait, une étude [SUZ85] sur la formation et la carbonatation des "C-S-H" dans l'eau a montré que le processus de carbonatation des C_xS_yH_z à température ambiante s'effectuait en quatre étapes :

- formation de C_xS_yH_z un gel silicaté modifié et libération d'ions Ca²⁺ ;
- formation de calcite à partir des ions calcium résiduels ;
- décomposition de C_xS_yH_z et libération des ions silicates ;
- transformation du gel silicaté modifié en gel silicaté pur.

Nos résultats ne permettent pas de discerner chaque étape du processus de transformation du C-S-H, mais ils confirment par l'étude complémentaire faite au microscope électronique à transmission (MET), que le C-S-H s'appauvrit en calcium avec le temps.

- Effets de la carbonatation sur nos éprouvettes : ce processus provoque des modifications physico-chimiques susceptibles d'altérer la microstructure dans le matériau.

La carbonatation de la portlandite provoque une augmentation de 12 % du volume si l'on ne tient compte que des produits solides (densités de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 sont respectivement de $2,24 \text{ g/cm}^3$ et de $2,71 \text{ g/cm}^3$). Ainsi, 1 cm^3 de chaux carbonatée, se transforme en $1,12 \text{ cm}^3$ de calcite, alors que la carbonatation de l'ettringite entraîne une diminution de volume d'environ 35 %, calcul tenant compte des densités du gypse ($2,32 \text{ g/cm}^3$), de la calcite ($2,71 \text{ g/cm}^3$), de la bayerite AH_3 ($2,5 \text{ g/cm}^3$) et de la densité de l'ettringite ($1,75 \text{ g/cm}^3$). Cette forte diminution de volume ne peut qu'être préjudiciable aux éprouvettes qui contiennent une énorme quantité d'ettringite (entre 20 % et 30 % en masse). La distribution des tailles des pores s'en trouve modifiée et on enregistre une augmentation du volume poreux et de la surface spécifique du matériau. Alors que la calcite formée, par carbonatation de la portlandite, obture les pores et donc entraîne une diminution de la porosité totale, la carbonatation de l'ettringite va produire l'effet inverse. La carbonatation de l'ettringite augmente la diffusivité et la perméabilité de nos éprouvettes.

Les réactions de carbonatation (VI-c et d) entraînent la libération d'eau chimiquement liée (23 molécules d'eau libérées lors de la décomposition de l'ettringite contre 1 pour la carbonatation de la portlandite). La quantité d'eau évaporable augmente donc, ce qui était visible par exemple lors de l'analyse par DSC de l'éprouvette A qui a subi la décomposition de l'ettringite à partir de 28 jours (Figure VI-13). En effet, l'augmentation du pic de l'eau libre (vers 0°C) à 90 jours et surtout à 210 jours alors qu'à 28 jours il est quasi-inexistant le montre, entre 210 jours et 360 jours l'eau s'est évaporée et ainsi le pic de l'eau libre visible en DSC est très faible.

En milieu ambiant, les réactions d'hydratation sont faibles et limitées, la quantité d'ettringite et de C-S-H produits sont négligeables. La carbonatation des éprouvettes se résume essentiellement à la transformation de la portlandite en calcite, donc globalement à une légère augmentation de volume des solides. La carbonatation en milieu ambiant ne semble pas néfaste aux éprouvettes. D'ailleurs les résistances en compression ne diminuent pas entre 90 jours et 360 jours (voir Tableau V-7) ; par exemple, l'éprouvette A passe de 3,2 MPa à 90 jours à 4,3 MPa à 360 jours.

En milieu humide, les réactions d'hydratation sont importantes mais relativement lentes. Ainsi quand la carbonatation commence (entre 28 jours et 90 jours, moins vite qu'en milieu ambiant mais plus vite que sous eau, voir Tableau V-6), la majorité de l'ettringite et seulement une partie du C-S-H sont formées. Les éprouvettes sont donc encore relativement poreuses et, ainsi, le reste de la portlandite présente (pas encore consommée) se transforme en calcite, mais surtout l'énorme quantité d'ettringite formée se décompose suivant la réaction VI-d. La carbonatation de l'ettringite va donc engendrer une diminution de volume des solides et donc être néfaste aux éprouvettes. Notamment pour l'éprouvette A (et certainement C) qui est pauvre en chaux et donc qui va subir en premier l'effet de la carbonatation. D'ailleurs les

résistances en compression en témoignent : elles stagnent à partir de 90 jours pour l'éprouvette A (de l'ordre de 12-13 MPa).

Sous eau, les réactions d'hydratation sont très importantes et relativement lentes. Mais quand la carbonatation débute, à partir de 90 jours, toute l'ettringite et déjà une grande partie du C-S-H sont formées. Les éprouvettes, possédant plus d'hydrates, sont donc moins poreuses et la carbonatation va être moins dangereuse. La portlandite restante se transforme toujours en calcite, mais seule une très faible quantité d'ettringite pourra se décomposer. Globalement sous eau, la carbonatation n'est pas néfaste (pas de changement de volume des solides dans l'ensemble). Les résistances en compression qui continuent d'augmenter après 90 jours le prouvent.

VI - 4.5. FACTEUR TEMPS

La formation d'ettringite est relativement rapide et se fait dès les premiers jours alors que celle de C-S-H n'est visible qu'à partir de 28 jours (en réalité elle commence à partir de 14 jours). Ceci peut s'expliquer par une solubilisation plus lente des silicates SiO_4^{4-} que des aluminates AlO_2^- contenus dans le verre de la cendre mais aussi par le fait que l'ettringite est la phase hydratée qui se forme en premier dans ce système ($K_{ps} = 2,80 \times 10^{-45}$ [DAM93]) et enfin les ions silicates diffusent plus lentement que les ions aluminates [TAK80]. La compétition et/ou conjugaison entre l'attaque sulfatique et calcique explique bien l'évolution des résistances en compression. L'attaque sulfatique a lieu en premier et elle ralentit la formation de C-S-H. Mais cette première attaque qui « décape » le verre de la cendre est néanmoins utile car ainsi les silicates vont passer plus facilement en solution et donc être réactifs. Malquori [MAL60] affirmait déjà en 1960 qu'en présence de sulfate de calcium, la chaux est plus rapidement fixée lors de l'hydratation de pouzzolanes ou de matériel contenant de l'alumine.

A plus jeune âge, l'attaque sulfatique est d'autant plus prépondérante que le milieu est riche en eau. En dessous de 8 jours, les résistances en compression mesurées sont, dans l'ordre décroissant, plus importantes pour le milieu ambiant, humide et enfin sous eau. Aux âges les plus anciens, c'est le contraire. Rappelons que la cinétique des réactions est gouvernée par la dissolution du verre qui est très lente et que moins il y a d'eau et plus vite est atteinte la saturation en aluminates pour former l'ettringite.

Plus le milieu est riche en sulfate, plus la prise est ralentie. Les résistances en compression des éprouvettes conservées sous eau rattrapent leur « retard » sur celles des éprouvettes conservées en milieu humide au delà de 47 jours pour les éprouvettes A (6,5 % CaSO_4) et d'environ 70 jours pour les éprouvettes B (10,0 % CaSO_4) et C (10,5 % CaSO_4).

L'ettringite formée apporte probablement une contribution à la résistance en compression en se développant par exemple dans les pores (là où le rapport E/C est important) et ainsi rend l'éprouvette plus dense [KAW86].

VI - 5. CONCLUSION

Nous avons donc au cours de cette étude mis en évidence les différents paramètres influençant les réactions d'hydratation dans la cendre silico-calcique : la quantité d'eau du milieu de conservation, le pH corrélé à l'action du CO₂, les quantités initiales de sulfate et de chaux, la morphologie de la cendre et le temps d'hydratation. La compétition et/ou conjugaison entre les attaques sulfatique et calcique ont permis d'expliquer l'évolution des résistances en compression, et donc les phénomènes de prise qui ont lieu lors de l'hydratation de la cendre silico-calcique.

Nous avons vu également que la formation des phases AFm n'était pas prépondérante. Il s'en forme peu, et seulement après les réactions de formation de l'ettringite (phase AFt).

L'attaque sulfatique est celle qui a lieu en premier, et qui continue d'autant plus longtemps que le milieu est riche en eau, en sulfate et que le pH est élevé (pH de stabilité de l'ettringite est de 10,5). Elle agit comme ralentisseur de prise de la même manière que dans un ciment classique mais dure plus longtemps. C'est normal, car la dissolution des espèces, ici des aluminates contenus dans la phase vitreuse de la cendre, est plus lente que la dissolution des aluminates contenus dans le C₃A d'un clinker.

L'attaque calcique devient prépondérante quand l'attaque sulfatique est terminée. Les silicates, après l'attaque sulfatique du verre de la cendre deviennent disponibles et peuvent alors former du C-S-H avec les ions hydroxydes provenant de la portlandite qui n'a pas encore été consommée ou carbonatée. L'attaque calcique est favorisée par un milieu riche en eau, un pH du milieu élevé synonyme d'une faible carbonatation et un taux de chaux initial plus important. Par contre, elle est nécessairement ralentie par un taux de sulfate plus grand.

Les résistances en compression corrélées aux observations MEB, DRX, DSC montrent que c'est la formation de C-S-H qui procure la majorité de la résistance des éprouvettes.

Les phénomènes de prise des cendres silico-calciques sont dans l'ensemble compris. Il nous semble intéressant maintenant d'étudier ce système relativement complexe (cendres-sulfate de calcium-chaux) et son évolution de façon quantitative, ou semi-quantitative. Ce développement est rendu en grande partie possible par des mesures ATG réalisées sur des lots choisis d'éprouvettes.

CHAPITRE VII

ÉTUDE PAR ATG DES
ÉPROUVETTES CONSERVÉES
EN SYSTÈME OUVERT

CHAPITRE VII

ÉTUDE PAR ATG DES ÉPROUVETTES CONSERVÉES EN SYSTÈME OUVERT

VII - 1. INTRODUCTION

Après l'étude qualitative des phénomènes de prise des cendres volantes silico-calciques. Nous avons voulu l'approfondir de manière "quantitative" afin d'estimer la composition minéralogique des mélanges étudiés (A, B et C), en déterminant le pourcentage des phases formées et consommées. Les résultats du chapitre VI ont montré, que la phase vitreuse de la cendre réagit avec la chaux et les sulfates pour donner des réactions de dissolution-précipitation qui conduisent à la formation de composés hydratés. Le quartz, la mullite et les oxydes de fer sont considérés comme inertes chimiquement, et jouent donc le même rôle dans les phénomènes de prise que les (micro) granulats dans les mortiers.

L'étude a été réalisée sur un nombre limité d'éprouvettes, choisies en fonction des résultats précédents (chapitre VI), à partir de l'analyse thermogravimétrique. Cette technique permet en effet de déterminer la proportion d'un composé hydraté ou carbonaté par la mesure des pertes d'eau ou de CO₂ respectivement sous l'action de la température.

L'interprétation de nos mesures ATG, est rendue complexe par la présence de nombreuses phases dans les échantillons ; mais aussi du fait que les éprouvettes ont été conservées en milieu ouvert, et ont donc échangé de la matière, CO₂ et H₂O plus précisément avec le milieu extérieur. Les résultats d'ATG exposés dans la littérature [TAY85] concernent des éprouvettes conservées en milieu fermé (pas d'échange de CO₂ avec l'extérieur). Leur interprétation est plus simple. Pour analyser nos mesures de manière aussi quantitative que possible, et afin d'en extraire le maximum d'information, certains développements ont été nécessaires. Notre méthode est originale car elle nous permet notamment de mesurer la quantité de matière échangée avec l'extérieur, et en particulier de préciser la contribution de l'eau et du CO₂ atmosphérique.

Cette étude reste cependant 'semi-quantitative' dans la mesure où un certain nombre d'approximations a été nécessaire pour effectuer les calculs menant aux compositions

minéralogiques des éprouvettes. Les approximations ou simplifications sont justifiées dans le paragraphe en annexe 2 (paragraphe exploitation quantitative des ATG).

VII - 2. DEROULEMENT DE L'ETUDE ATG

VII - 2.1. PRINCIPE

Le principe consiste à suivre les pertes de masse d'un échantillon en fonction de la température, entre 18°C (température ambiante) et 800°C. Celles-ci sont reliées à des transformations physiques (simple perte d'eau adsorbée) et chimiques (déshydratation, décarbonatation et départ des imbrûlés...).

Cette étude par ATG doit nous permettre d'établir la proportion des produits consommés et formés en fonction de ces différents paramètres (temps, milieu de conservation, composition initiale des mélanges). Pour que les compositions soient les plus précises possibles, compte tenu du fait que les échantillons peuvent échanger H₂O et CO₂ avec le milieu extérieur, il est impératif de définir une référence pour chaque mélange analysé (A, B, C), c'est-à-dire une composition minéralogique à t=0, à partir de laquelle il sera possible de suivre l'évolution. Par définition, au temps initial, aucun échange ni aucune transformation n'ont eu lieu. Le calcul des phases minérales consommées et formées exprimé en pourcentage massique passe par la connaissance de l'état initial (référence) et de l'état final, et plus particulièrement de la détermination de la masse finale d'un échantillon qui pèserait 100 g à t=0. La définition des références et du calcul de la masse finale d'un échantillon sont expliqués plus loin.

VII - 2.2. DEFINITION DES REFERENCES

Les références A₀, B₀, C₀ correspondent respectivement aux mélanges A, B, C avec l'eau additionnelle juste nécessaire pour éteindre toute la chaux vive CaO et hydrater l'anhydrite en gypse. Les quantités relatives d'imbrûlés présents dans les éprouvettes confectionnées à partir des mélanges A, B, et C sont inférieures à 6,3 %, 5,3 % et 5,9 % données respectivement par ces mélanges. Ceci est justifié par le fait que les imbrûlés remontent à la surface des éprouvettes lors de leur confection et sont ainsi en grande partie éliminés. La proportion restante d'imbrûlés est estimée à 1 %, ce qui sera la composition en imbrûlés retenue par les références A₀, B₀, C₀.

Rappelons que le mélange A est constitué de 59 % en masse de la cendre silico-calciqque LRDP, de 39 % de la cendre silico-alumineuse LR et de 2 % de gypse. Le mélange B est constitué de 95 % en masse de la cendre LRDP et 5 % de gypse. Le mélange C est constitué de 56 % en masse de la cendre LRDP, de 37 % de la cendre LR et de 7 % de gypse.

Les compositions minéralogiques et chimiques des références A₀, B₀ et C₀ sont reportées dans l'annexe 2 Tableau A2-2.

VII - 2.3. CALCULS

Les pertes relatives de masse reportées sur les courbes ATG (voir un exemple plus loin) sont celles mesurées une fois l'échantillon séché sous azote à 18°C, c'est-à-dire après avoir évacué l'eau libre. La courbe ATG est alors découpée en deux parties : de 18°C à 450°C et de 450°C à 800°C. Pour ne pas alourdir ce chapitre, tous les détails relatifs à l'exploitation quantitative des courbes ATG menant aux compositions minéralogiques sont également reportés en annexe 2 (paragraphe exploitation quantitative des ATG, détails des calculs).

VII - 2.4. VERIFICATION

La cohérence des résultats, c'est-à-dire des compositions minéralogiques, pour une telle étude semi-quantitative relative à des mélanges complexes peut être testée en comparant par exemple la proportion d'eau liée mesurée ($H_2O_{(ATG, 18^\circ C-450^\circ C)}$) expérimentalement par ATG (entre 18°C et 450°C) avec celle calculée ($H_2O_{calculée}$) à partir des compositions établies, puisque seulement une partie des pertes d'eau est utilisée dans les calculs.

$(H_2O)_{(ATG, 18^\circ C-450^\circ C)}$: la perte relative de masse due au départ de l'eau liée (entre 18°C et 450°C) est directement lue sur les courbes ATG (voir par exemple Figure VII-1).

$(H_2O)_{calculée}$: la proportion d'eau liée calculée est la somme de la proportion d'eau contenue dans le gypse, la portlandite, l'ettringite et le gel C-S-H. Rappelons qu'il faut prendre la formulation $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{30}$ et non pas $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ pour l'ettringite, et un rapport C/H de 0,8 et non de 0,6, 0,5 ou 0,4 respectivement pour un milieu ambiant, humide ou sous eau pour le gel C-S-H (voir annexe ATG, détails des calculs, paragraphe sur l'eau libre).

VII - 2.5. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES

Afin de rendre compte de l'importance des différents paramètres influençant les phénomènes d'hydratation responsables de la prise, et caractérisés par les résistances en

compression, l'étude a été découpée de la même manière que celle concernant l'évolution des résistances en compression (voir chapitre V-4.1.) :

* suivi de l'évolution en fonction du **temps** : ATG des éprouvettes B (21,5 % CaO et 10,0 % CaSO₄) conservées en milieu humide à 13, 90 et 210 jours d'hydratation.

* suivi de l'évolution en fonction du **milieu de conservation** : ATG des éprouvettes B après 210 jours d'hydratation conservées en milieu ambiant, humide et sous eau.

Remarque : les éprouvettes B ont été choisies préférentiellement aux mélanges A et C car ce sont elles qui présentent les plus nettes évolutions des résistances en compression en fonction du temps et du milieu de conservation.

* suivi de l'effet de la **composition initiale** (variation du taux de chaux et de sulfates) : ATG des éprouvettes A, B et C conservées sous eau à 360 jours d'hydratation.

Avec deux analyses supplémentaires :

* suivi de l'effet du **CO₂ atmosphérique** : ATG d'une éprouvette A (pauvre en chaux) conservée en milieu humide à 360 jours d'hydratation. C'est dans cette éprouvette qu'apparaît à partir de 90 jours la décomposition de l'ettringite par action du CO₂.

* **réactivité de la calcite** (dont la dissolution est visible par DRX à partir de 360 jours), comparaison des résultats concernant les éprouvettes C conservées sous eau à 360 et 720 jours d'hydratation.

VII - 3. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES B A DIFFERENTS TEMPS D'HYDRATATION

VII - 3.1. PERTES RELATIVES DE MASSE PAR ATG

Les analyses thermogravimétriques des éprouvettes B conservées en milieu humide à 13, 90 et 210 jours sont présentées sur la Figure VII-1.

Rappelons qu'à 13 jours la résistance en compression est voisine de 1 MPa ; à 90 jours elle est de 12,7 MPa et à 210 jours elle est de 16,5 MPa.

Les résultats après analyse des courbes de la Figure VII-1 sont reportés dans le Tableau VII-1.

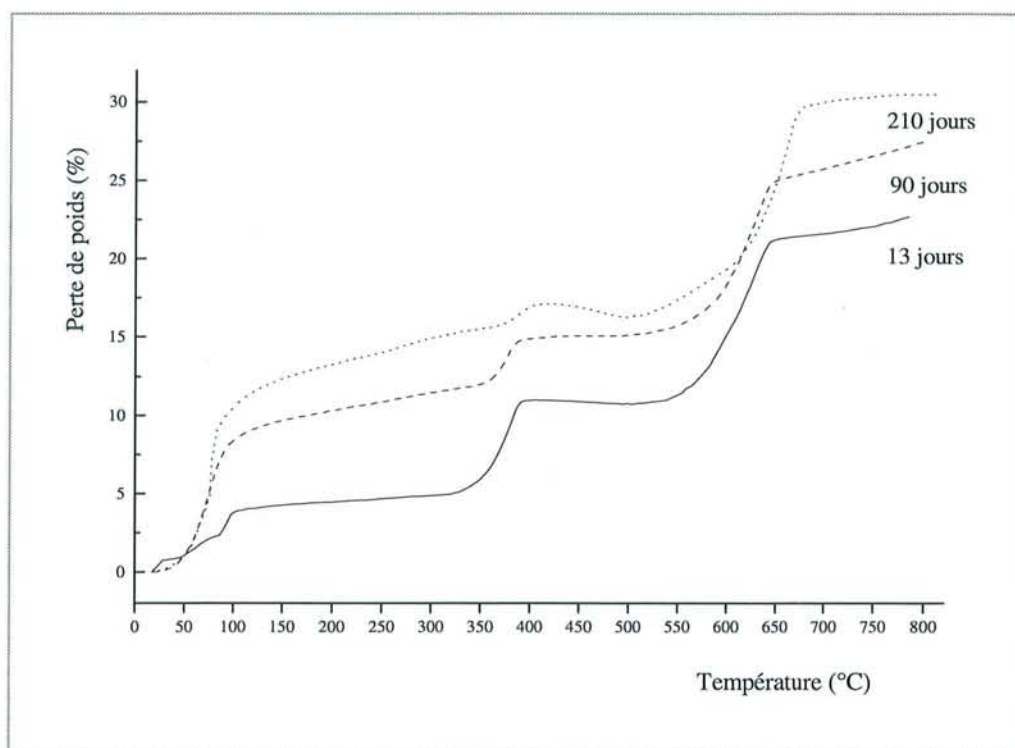


FIGURE VII-1

Courbes ATG des éprouvettes B conservées en milieu humide à 13, 90 et 210 jours.

TABLEAU VII-1

*Éprouvettes B conservées en milieu humide à 13, 90 et 210 jours d'hydratation
Pertes relatives de masse mesurées sur les courbes ATG (Figure VII-1)*

Pertes observées	Zones de température	13 jours	90 jours	210 jours
Eau libre	séchage sous N₂ 18°C	15,0 %	6,5 %	7,0 %
Eau liée	18°C - 450°C	11,0 %	14,9 %	17,0 %
Eau faiblement liée et gypse	18°C - 110°C	4 %	8,9 %	11,1 %
- eau faiblement liée	18°C - 90°C	2,3 %	-	-
- déshydratation du gypse	90°C - 110°C	1,7 %	0,0 %	0,0 %
Déshydratation des hydrates	110°C - 450°C	1,0 %	2,8 %	4,1 %
Déshydratation de la chaux	320°C - 420°C	6,0 %	3,2 %	1,8 %
Taux de H ₂ O liée apportée par le milieu extérieur		1,9 %	6,3 %	8,8 %
CO₂ et imbrûlés	450°C - 800°C	11,9 %	12,5 %	13,6%
Décarbonatation de la calcite		10,9 % CO ₂	11,6 % CO ₂	12,7 % CO ₂
Départ des imbrûlés		1 % I	0,9 % I	0,9 % I
Taux de CO ₂ apporté par le milieu extérieur		~ 0 %	1,2 %	2,8 %
Masse finale de l'échantillon pour 100 g de référence		101,8 g	108,1 g	113,1 g

- **Eau libre** : les éprouvettes B conservées en milieu humide perdent de l'eau avec le temps par simple phénomène d'évaporation, comme en témoigne le taux d'eau libre détecté à 210 jours (7 %), moitié moindre que celui à 13 jours (15 %). Les analyses DSC des éprouvettes B conservées en milieu humide (Figure VI-14) permettaient déjà d'observer qualitativement une diminution de l'eau libre (pic vers 0°C) entre 28 et 360 jours. L'ATG nous permet de quantifier cette évaporation.

- **Eau liée** : la proportion d'eau liée a augmenté nettement entre 13 et 210 jours. Elle passe de 11,0 % à 13 jours, à 14,9 % à 90 jours puis à 17,0 % à 210 jours. Elle est dans tous les cas supérieure au 9,3 % d'eau contenue dans la référence (Tableau A2-2). Cela signifie donc que de nouveaux composés hydratés commencent à se former dès 13 jours et qu'il continue de s'en former au cours du temps. Le taux de H₂O liée apportée par le milieu extérieur augmente donc entre 13 et 210 jours (1,9 % à 13 jours, 6,3 % à 90 jours et 8,8 % à 210 jours). Ces analyses ATG sont en accord avec les résultats qualitatifs obtenus en DSC (Figure VI-4).

La perte de masse associée à la déshydratation de la chaux éteinte entre 320°C et 420°C diminue nettement au cours du temps. Elle passe de 6,0 % à 13 jours, à 3,2 % à 90 jours et 1,8 % à 210 jours, signifiant que la chaux libre est consommée.

- **CO₂** : les pertes de masse détectées par le départ du CO₂ entre 450°C et 800°C augmentent avec le temps : 10,9 % à 13 jours, 11,6 % à 90 jours et 12,7 % à 360 jours. L'échantillon de référence, c'est-à-dire à t=0, donnerait comme nous l'avons vu, une perte de masse de 11,2 % (perte de CO₂). Il n'y a donc pas de carbonatation à 13 jours, un très léger apport de CO₂ par l'atmosphère à 90 jours qui augmente jusqu'à 2,8 % à 210 jours.

Quoiqu'il en soit, les pertes de masse relatives à la décarbonatation et au départ des imbrûlés témoignent d'une quantité importante de calcite dans les échantillons analysés. Les chiffres montrent que la calcite n'est jamais consommée. Les 2,8 % de CO₂ supplémentaires à 210 jours, devraient donner naissance à 7,2 grammes de calcite (calcite néoformée).

- **Masse finale** : elle est de 101,8 grammes à 13 jours, 108,1 grammes à 90 jours et de 113,1 grammes à 210 jours. Le gain est ici essentiellement dû à l'incorporation d'eau liée dans des composés nouvellement formés. Les réactions d'hydratation sont largement majoritaires et se poursuivent jusqu'à 210 jours par rapport à la carbonatation des éprouvettes en milieu humide qui ne débute qu'à partir de 90 jours.

VII - 3.2. EVOLUTION DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DES EPROUVETTES B CONSERVEES EN MH, EN FONCTION DU TEMPS

Le Tableau VII-2 présente l'évolution minéralogique des éprouvettes B conservées en milieu humide en fonction du temps ainsi que les proportions d'eau liée mesurées par ATG ($H_2O_{(ATG,18^{\circ}C-450^{\circ}C)}$) et calculées ($H_2O_{calculée}$) à partir de la composition minéralogique indiquée. Les Figures VII-2a et b, établies à partir de ce tableau, représentent les résultats sous forme graphique : évolution (a) des composés réactifs (gypse, portlandite, phase vitreuse et calcite) et (b) des composés formés (AFt, C-S-H) et des Rc.

TABLEAU VII-2

Composition minéralogique, $(H_2O)_{(ATG,18^{\circ}C-450^{\circ}C)}$, $(H_2O)_{calculée}$ (en % massique) et Rc (MPa) des éprouvettes B conservées en milieu humide en fonction du temps (à 0, 13, 90 et 210 jours)

Phases	0 jour	13 jours	90 jours	210 jours
Ca(OH) ₂	28	24	12	7
CaCO ₃	25	24	25	29
CaSO ₄ .2H ₂ O	12	8	0	0
Inertes	13	13	12	11
Imbrûlés	1	1	1	1
Phase vitreuse	21	20	13	11
- (SiO ₂) _{vitreux}	10	10	7	4
- (Al ₂ O ₃) _{vitreux}	5	4	2	2
AFt	0	9	27	26
C-S-H	0	1	10	15
AFm	0	0	nd.*	nd.*
Rc (MPa)	0	1	12,7	16,5
$(H_2O)_{(ATG,18^{\circ}C-450^{\circ}C)}$	9	11	15	17
$(H_2O)_{calculée}$	9	12	17	16

* nd. = non déterminé.

Les quantités absolues des phases inertes restent constantes alors que leur quantité relative diminue puisque les éprouvettes gagnent du poids.

Les valeurs de $(H_2O)_{(ATG,18^{\circ}C-450^{\circ}C)}$ et $(H_2O)_{calculée}$ sont proches. Les compositions minéralogiques des éprouvettes B conservées en milieu humide en fonction du temps semblent donc correctes.

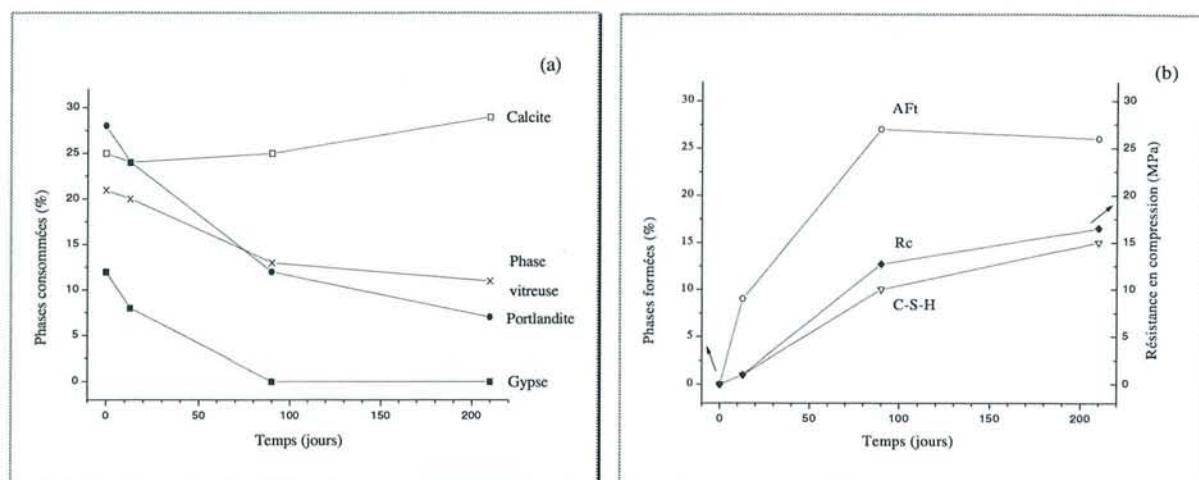


FIGURE VII-2

Evolution en fonction du temps de la composition minéralogique (% mass.) des éprouvettes B conservées en milieu humide (a) Réactifs, (b) Produits formés et résistances en compression.

- De manière générale : ces résultats permettent de mettre en évidence les faits suivants qui concernent les cinétiques de réactions intervenant dans les éprouvettes B conservées en milieu humide :

- *consommation rapide du gypse et de portlandite jusqu'à 90 jours, s'accompagnant d'une consommation assez rapide de phase vitreuse avec production intense de phase AFt,

- *à partir de 90 jours, il n'y a plus de gypse et les réactions sont moins intenses ; la production de C-S-H continue plus lentement, celle des phases AFt est stoppée,

- *l'évolution des résistances en compression semble parfaitement suivre celle de C-S-H, ce qui semble démontrer que le gel C-S-H est le principal responsable des propriétés mécaniques des éprouvettes.

- De manière détaillée :

- *à 90 jours plus de la moitié (environ 60 %) de la portlandite a été consommée, et il reste encore 25 % du total à 210 jours, qui pourront être soit carbonatés, soit continuer les réactions pouzzolaniques. D'après les résultats DRX, DSC et MEB (voir chapitre VI-2.2.), l'éprouvette B conservée en milieu humide contient encore un peu de portlandite à 360 jours, de l'ettringite, du C-S-H et des phases AFm,

- * la production de C-S-H démarre très lentement et celle d'ettringite très rapidement. A 13 jours l'éprouvette contient seulement 1 % de C-S-H et déjà 9 % d'ettringite. Ceci semble indiquer que l'oxyde de silicium du verre est moins soluble que l'oxyde d'aluminium,

- *à 210 jours il reste environ 50 % de phase vitreuse. Les quantités de SiO₂ et de Al₂O₃ contenues dans la phase vitreuse des cendres diminuent avec le temps. Il reste encore

40 % de SiO_2 et 40 % de Al_2O_3 susceptibles de continuer les réactions. La quantité d'aluminates consommée, qui est calculée ici, est limitée par la quantité de gypse disponible dans les mélanges étudiés. Mais une partie des aluminates restants a pu être consommée pour la formation en faible quantité des phases AFm commençant à apparaître à partir de 90 jours,

* la carbonatation de l'échantillon B est seulement visible à 210 jours (16 % de calcite en plus),

* le pourcentage d'ettringite contenue dans l'éprouvette B est énorme : de l'ordre 26 % à 210 jours. Une telle quantité d'ettringite n'a pas créé de gonflement dans nos éprouvettes.

Les éprouvettes B conservées en milieu humide contiennent après 210 jours d'hydratation environ :

*41 % de phases formées (15 % C-S-H et 26 % AFt)

*36 % de phases calciques (7 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 29 % CaCO_3)

*23 % de cendres volantes silico-alumineuses (11 % phase vitreuse, 11 % inertes et 1 % imbrûlés).

VII - 4. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES B CONSERVEES DANS LES DIFFERENTS MILIEUX

VII - 4.1. PERTES RELATIVES DE MASSE PAR ATG

Les analyses thermogravimétriques des éprouvettes B conservées en milieu ambiant (MA), humide (MH) et sous eau (SE) après 210 jours d'hydratation sont présentées sur la Figure VII-3.

Rappelons qu'à 210 jours la résistance en compression est de 3,4 MPa en milieu ambiant, de 16,5 MPa en milieu humide et de 30,0 MPa sous eau.

Les résultats après analyse des courbes de la Figure VII-3 sont reportés dans le Tableau VII-3.

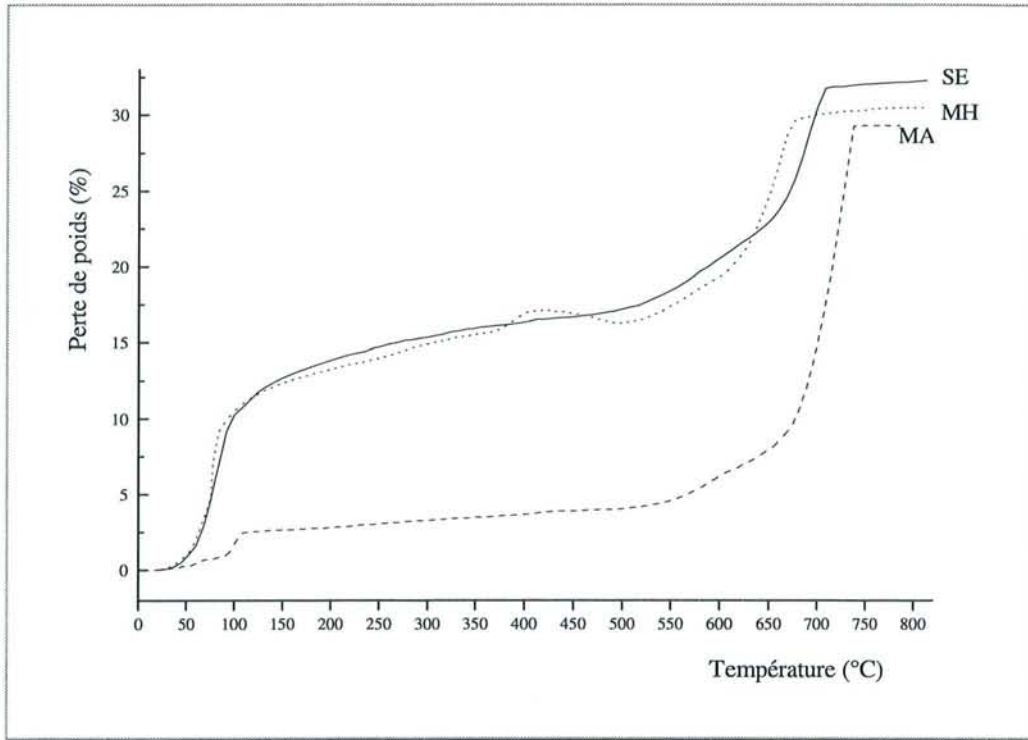


FIGURE VII-3

Courbes ATG des éprouvettes B après 210 jours d'hydratation conservées en milieu ambiant (MA), humide (MH) et sous eau (SE).

TABLEAU VII-3

*Éprouvettes B à 210 jours d'hydratation conservées en milieu ambiant, humide et sous eau
Pertes de masse relatives mesurées sur les courbes ATG (Figure VII-3)*

Pertes observées	Zones de température	MA	MH	SE
Eau libre	séchage sous N₂ 18°C	0,05 %	7,0 %	13,3 %
Eau liée	18°C - 450°C	4,0 %	17,0 %	16,6 %
Eau faiblement liée et gypse	18°C - 110°C	2,5 %	11,1 %	11,0 %
- eau faiblement liée	18°C - 90°C	0,9 %	-	-
- déshydratation du gypse	90°C - 110°C	1,6 %	0,0 %	0,0 %
Déshydratation des hydrates	110°C - 450°C	1,5 %	4,1 %	5,3 %
Déshydratation de la chaux	320°C - 420°C	0,0 %	1,8 %	0,3 %
Taux de H ₂ O liée apportée par le milieu extérieur		- 4,4 %	8,8 %	8,5 %
CO₂ et imbrûlés	450°C - 800°C	25,0 %	13,6%	15,4%
Décarbonatation de la calcite		24,1 % CO ₂	12,7 % CO ₂	14,5 % CO ₂
Départ des imbrûlés		0,9 % I	0,9 % I	0,9 % I
Taux de CO ₂ apporté par le milieu extérieur		14,0 %	2,8 %	4,8 %
Masse finale de l'échantillon pour 100 g de référence		110,6 g	113,1 g	115,4 g

- **Eau libre** : l'eau libre se trouve logiquement en proportion plus importante dans les éprouvettes conservées en milieux riches en eau comme l'indiquent les pertes de masse obtenues par séchage sous azote à 18°C, 13,3 % et 0,05 % pour les échantillons conservés sous eau et en milieu ambiant respectivement.

- **Eau liée** : la quantité d'eau liée est d'autant plus importante que le milieu de conservation est riche en eau (17,0 % en milieu humide, 16,6 % sous eau, 4,0 % en milieu ambiant). La référence B₀, c'est-à-dire l'échantillon à t=0, contient 9,3 % d'eau. L'échantillon conservé en milieu ambiant a donc perdu environ 4,4 % d'eau au bout de 210 jours. Cette perte d'eau s'explique notamment par la carbonatation de la chaux éteinte comme le montre la réaction suivante : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Une partie de cette eau libérée par la réaction de carbonatation s'évapore de l'éprouvette.

Les échantillons conservés en milieu humide et sous eau ont gagné 8,8 % et 8,5 % d'eau respectivement par rapport à la référence. Cela montre donc qu'en milieu riche en eau des composés hydratés ont été formés. Les pertes de masse ATG dans les deux premières zones de température, dues au départ de l'eau contenue dans les hydrates, en témoignent. Entre 18°C et 110°C, les échantillons conservés dans les milieux riches en eau perdent 11,1 % (MH) et 11,0 % (SE) d'eau, contenue principalement dans l'ettringite et le gel C-S-H, alors qu'en milieu ambiant, la perte n'est que de 2,5 % (0,9 % d'eau faiblement liée, 1,6 % contenu dans le gypse). Entre 110°C et 450°C, les échantillons conservés en milieu humide et sous eau perdent respectivement 4,1% et 5,3 % d'eau contenue toujours principalement dans l'ettringite et le C-S-H, contre seulement 1,5 % dans l'échantillon conservé en milieu ambiant.

Les pertes dues à la déshydratation de la chaux, entre 320°C et 420°C sont nulles (0,0 %) en milieu ambiant ou quasiment nulles (0,3 %) sous eau, alors qu'elles sont de 1,8 % en milieu humide. La chaux Ca(OH)₂ a donc été totalement et presque totalement consommée en milieu ambiant et sous eau. Dans le premier cas, nous verrons que c'est par carbonatation de la chaux éteinte, dans le deuxième, par des réactions pouzzolaniques.

- **CO₂** : les pertes de masse dues au départ du CO₂ entre 450°C et 800°C sont importantes quel que soit le milieu de conservation, 25,0 % en milieu ambiant, 13,6 % en milieu humide et 15,4 % sous eau. Par comparaison avec la référence B₀, les taux de CO₂ supplémentaire, c'est-à-dire apporté par le milieu extérieur ont été calculés : 14 % en milieu ambiant, 2,8 % en milieu humide et 4,8 % sous eau. La carbonatation de l'échantillon en milieu ambiant est donc particulièrement importante. La conservation en milieu ambiant n'est donc pas favorable aux réactions pouzzolaniques, puisqu'une grande partie de la chaux est neutralisée par le gaz acide CO₂.

- **Masse finale** : un échantillon de 100 grammes à 0 jour d'hydratation conservé en milieu ambiant aurait une masse finale à 210 jours de 111,3 grammes qui est un peu moins importante que celles des échantillons conservés en milieu humide (m_f = 113,1 grammes) et

sous eau ($m_f = 115,4$ grammes). Dans tous les cas, les gains de masse sont significatifs et témoignent d'échanges importants avec le milieu extérieur. Ils n'ont pas tous la même origine. En milieu ambiant, le gain de masse est dû uniquement à la carbonatation de l'éprouvette qui a même perdu 44 % de son eau liée. En milieu humide, 75 % du gain provient de l'eau, donc 25 % du CO_2 . En milieu sous eau, 64 % du gain provient de l'eau, donc 36 % du CO_2 .

VII - 4.2. EVOLUTION DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DES EPROUVETTES B, A 210 JOURS D'HYDRATATION, EN FONCTION DU MILIEU DE CONSERVATION

Le Tableau VII-4 présente l'évolution de la composition minéralogique à 210 jours d'hydratation en fonction du milieu de conservation. Les Figures VII-4a et b, établies à partir de ce tableau, représentent graphiquement les résultats : évolution (a) des réactifs et (b) des produits formés et des Rc en fonction du taux d'humidité lié au milieu de conservation (voir chapitre V).

TABLEAU VII-4

Composition minéralogique, $(H_2O)_{(ATG,18^{\circ}C-450^{\circ}C)}$, $(H_2O)_{calculée}$ (en % massique) et Rc (MPa) des éprouvettes B à 210 jours d'hydratation en fonction du milieu de conservation (milieu ambiant (MA), humide (MH) et sous eau (SE))

Phases	Référence B ₀	MA	MH	SE
Ca(OH) ₂	28	0	7	1
CaCO ₃	25	54	29	32
CaSO ₄ .2H ₂ O	12	8	0	0
Inertes	13	12	11	11
Imbrûlés	1	1	1	1
Phase vitreuse	21	17	11	10
- (SiO ₂) _{vitreux}	10	9	4	3
- (Al ₂ O ₃) _{vitreux}	5	3	2	2
AFt	0	8	26	25
C-S-H	0	0	15	20
AFm	0	0	nd.*	nd.*
Rc (MPa)	0	3,4	16,5	30,0
$(H_2O)_{(ATG,18^{\circ}C-450^{\circ}C)}$	9	4	17	17
$(H_2O)_{calculée}$	9	5	16	15

* nd. = non déterminé.

Les valeurs de $(H_2O)_{(ATG,18^{\circ}C-450^{\circ}C)}$ et $(H_2O)_{calculée}$ sont proches. Les compositions minéralogiques des éprouvettes B à 210 jours en fonction du milieu de conservation semblent donc correctes.

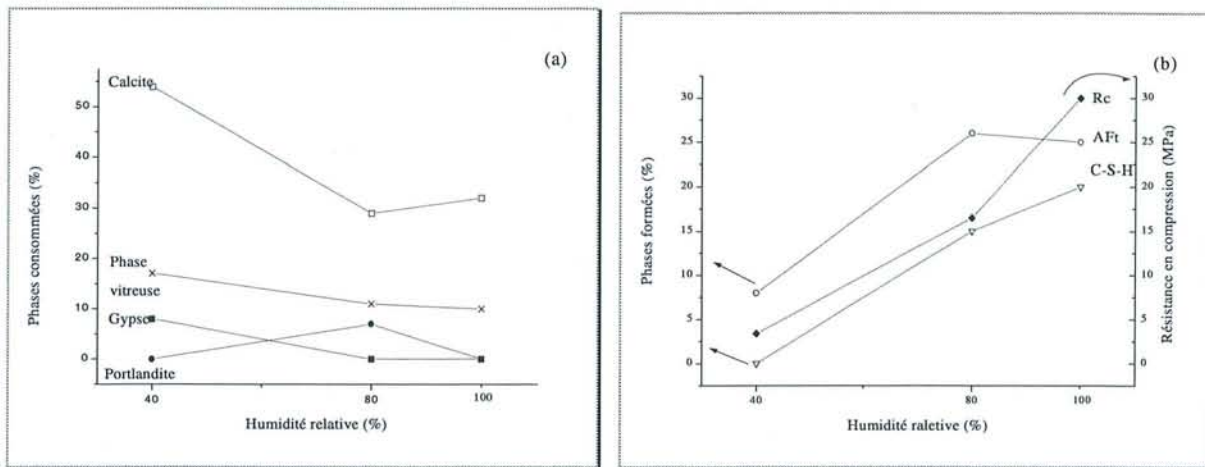


FIGURE VII-4

*Evolution en fonction du milieu de conservation de la composition (en pourcentage massique) des éprouvettes B à 210 jours d'hydratation
(a) Réactifs, (b) Produits formés et résistance en compression.*

- De manière générale : les résultats confirment donc :

*plus le milieu est riche en eau, plus la phase vitreuse des cendres est consommée, plus il se forme de C-S-H et plus les résistances en compression sont importantes,

*la calcite est moins abondante dans les milieux riches en eau (MH et SE), donc la carbonatation est plus faible dans ces milieux.

- De manière détaillée :

*dans les milieux riches en eau, tout le gypse est consommé alors qu'en milieu ambiant seulement 33 % participent à la formation de l'ettringite,

*à 210 jours, la portlandite est plus rapidement consommée en milieu ambiant (réaction de carbonatation dominante), sous eau puis humide (réaction pouzzolanique dominante). Il reste 25 % de portlandite en milieu humide contre seulement 4 % sous eau. A 210 jours, la cinétique des réactions est plus rapide sous eau qu'en milieu humide,

*à 210 jours, la carbonatation importante en milieu ambiant signalée auparavant implique que les éprouvettes sont constituées pour plus de la moitié (54 % en masse) de calcite. La presque totalité de la chaux éteinte de départ (environ 76 %) a été carbonatée. En milieu humide et sous eau, les éprouvettes contiennent près de deux fois moins de calcite qu'en milieu ambiant.

*la consommation de la phase vitreuse est quasi-linéaire en fonction du milieu, plus le milieu est riche en eau, plus elle est consommée. 19 %, 48 % et 52 % de la phase vitreuse sont consommés à 210 jours en milieu ambiant humide et sous eau.

*le gel C-S-H et les résistances en compression augmentent quand on passe du milieu ambiant au milieu humide à sous eau. Ce comportement, identique à celui observé pour les éprouvettes étudiées en fonction du temps (Figure VII-2b), démontre bien que la production de C-S-H procure la majorité de la résistance en compression de l'éprouvette. Mais les résistances en compression semblent augmenter plus vite que la production de C-S-H entre 80 % et 100 % d'humidité. Cela indique que des paramètres autres que la simple quantité de C-S-H contribuent à l'augmentation de la résistance en compression sous eau. Il pourrait s'agir de la densité des hydrates formés et de la manière dont ils sont répartis dans les éprouvettes. Selon Taylor, Mohan et Moir [TAY85] la densité des hydrates cimentiers, essentiellement le gel C-S-H et non les phases AFm et AFt, varie suivant le taux d'humidité relative. Il pourrait s'agir aussi du contenu en phases AFm. Bien que non quantifiés ici, les résultats précédents (chapitre VI, paragraphe VI-2.3. et notamment les photos MEB) montraient que les éprouvettes B sous eau en contiennent plus qu'en milieu humide.

*à 210 jours, en milieu ambiant on trouve peu (8 %) d'ettringite, en revanche en milieu humide et sous eau, la quantité d'ettringite est énorme (~ 25 %).

Une éprouvette B conservée en milieu ambiant contient après 210 jours d'hydratation environ :

- *seulement 8 % de phases formées (~0 % C-S-H et 8 % AFt),
- *62 % de phases calciques (8 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 54 % CaCO_3),
- *31 % de cendres volantes silico-alumineuses (17 % phase vitreuse, 12 % inertes et 1 % imbrûlés).

Une éprouvette B conservée en milieu humide contient après 210 jours d'hydratation environ :

- *41 % de phases formées (15 % C-S-H et 26 % AFt)
- *36 % de phases calciques (7 % Ca(OH)_2 et 29 % CaCO_3)
- *23 % de cendres volantes silico-alumineuses (11 % phase vitreuse, 11 % inertes et 1 % imbrûlés).

Une éprouvette B conservée sous eau contient après 210 jours d'hydratation environ :

- *45 % de phases formées (20 % C-S-H et 25 % AFt)
- *34 % de phases calciques (1 % Ca(OH)_2 et 32 % CaCO_3)
- *23 % de cendres volantes silico-alumineuses (10 % phase vitreuse, 11 % inertes et 1 % imbrûlés).

VII - 5. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES A, B ET C CONSERVEES SOUS EAU APRES 360 JOURS D'HYDRATATION - EFFET DE LA COMPOSITION INITIALE DES MELANGES

VII - 5.1. PERTES DE MASSE RELATIVES PAR ATG

Rappel :

- le mélange A est pauvre en chaux (14,5 % CaO) et en sulfates (6,5 % CaSO₄),
- le mélange B est riche en chaux (21,5 % CaO) et en sulfates (10,0 % CaSO₄),
- le mélange C est pauvre en chaux (13,5 % CaO) et riche en sulfates (10,5 % CaSO₄).

Les analyses thermogravimétriques des éprouvettes A, B et C conservées sous eau à 360 jours sont présentées sur la Figure VII-5.

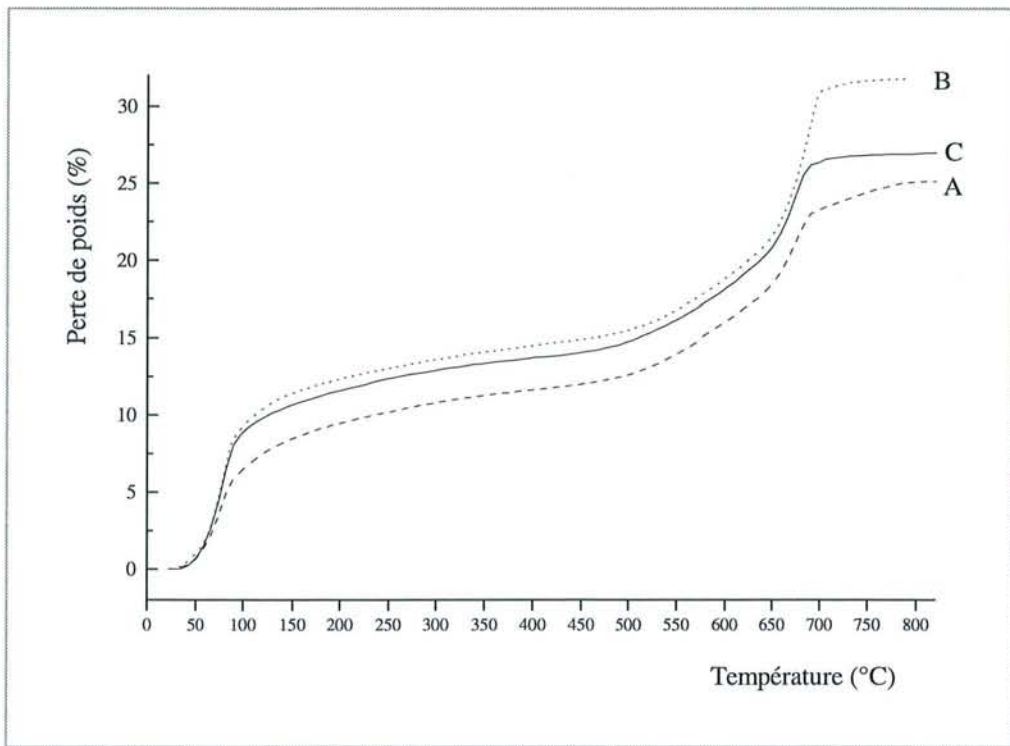


FIGURE VII-5

Courbes ATG des éprouvettes A, B et C conservées sous eau à 360 jours d'hydratation.

Rappelons que la résistance en compression à 360 jours sous eau des éprouvettes B et C sont respectivement de 31,0 MPa et de 27,1 MPa. La résistance en compression des éprouvettes A n'est pas connue mais on peut penser qu'elle est du même ordre de grandeur.

Les résultats après analyse des courbes de la Figure VII-5 sont reportés dans le Tableau VII-5.

TABLEAU VII-5

*Éprouvettes A, B et C conservées sous eau à 360 jours d'hydratation
Pertes relatives de masse mesurées sur les courbes ATG (Figure VII-5)*

Pertes observées	Zones de température	A	B	C
Eau libre	séchage sous N₂ 18°C	16,3 %	21,3 %	20,1 %
Eau liée	18°C - 450°C	12,1 %	15,0 %	14,2 %
Eau faiblement liée et gypse	18°C - 110°C	7,1 %	10,1 %	9,4 %
- eau faiblement liée	18°C - 90°C	-	-	-
- déshydratation du gypse	90°C - 110°C	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Déshydratation des hydrates	110°C - 450°C	5,0 %	4,9 %	4,8 %
Déshydratation de la chaux	320°C - 420°C	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Taux de H ₂ O liée apportée par le milieu extérieur		6,4 %	6,9 %	8,0 %
CO₂ et imbrûlés	450°C - 800°C	12,9 %	16,8 %	12,8 %
Décarbonatation de la calcite		12,0 % CO ₂	15,9 % CO ₂	11,9 % CO ₂
Départ des imbrûlés		0,9 % I	0,9 % I	0,9 % I
Taux de CO ₂ apporté par le milieu extérieur		4,7 %	6,2 %	5,2 %
Masse finale de l'échantillon pour 100 g de référence		112,5 g	115,1 g	115,2 g

- **Eau libre** : les éprouvettes A, B et C contiennent : 16,3 %, 21,3 % et 20,1 % d'eau libre respectivement, donc des quantités relativement importantes mais pas étonnantes compte tenu du milieu de conservation.

De plus comme nous l'avons signalé auparavant, l'ettringite et le gel C-S-H perdent déjà des molécules d'eau lors du séchage sous azote ce qui contribue à augmenter les pertes de masse sous azote. Ainsi, les deux mélanges (B et C) les plus riches en sulfates contiennent le plus d'eau libre.

- **Eau liée** : la proportion d'eau liée est égale à la perte relative de masse entre 18°C et 450°C. Les éprouvettes A, B et C contiennent respectivement 12,1 %, 15,0 % et 14,2 %. Comme pour l'eau libre, on remarque que les éprouvettes (B et C) qui possèdent le plus d'eau liée sont celles qui sont riches en sulfate.

Les références A₀, B₀ et C₀, c'est-à-dire les échantillons à t=0, contiennent respectivement 6,4 %, 9,3 % et 7,1 % d'eau. Les éprouvettes conservées sous eau après 360 jours d'hydratation ont gagné 6,4 %, 6,9 % et 8,0 % d'eau respectivement par rapport à la référence. C'est l'éprouvette C riche en sulfate mais pauvre en chaux qui semble avoir le plus évolué, mais les différences ne sont peut-être pas significatives.

Les pertes dues à la déshydratation de la chaux, entre 320°C et 420°C sont nulles pour les trois échantillons. La chaux Ca(OH)₂ a donc été totalement consommée sous eau après 360 jours d'hydratation.

- **CO₂**: les pertes de masse dues au départ du CO₂ entre 450°C et 800°C sont importantes pour les trois éprouvettes A, B et C conservées sous eau après 360 jours d'hydratation. Les éprouvettes A et C pauvres en chaux ont montré une perte de masse quasi-identique (12,9% pour A, 12,8 % pour C). L'éprouvette B riche en chaux montre une perte de masse plus élevée (16,8 %). Les références A₀, B₀ et C₀, c'est-à-dire les échantillons à t=0, contiennent respectivement 8,2 %, 11,2 % et 7,8 % de CO₂. Les éprouvettes conservées sous eau après 360 jours d'hydratation ont gagné 4,7 %, 6,2 % et 5,2 % de CO₂ respectivement par rapport à la référence. C'est l'éprouvette B riche en sulfate et en chaux qui semble contenir le plus de carbonates, mais les différences ne sont peut-être pas significatives là non plus.

- **Masse finale** : les échantillons A, B et C conservés sous eau pendant 360 jours ont une masse finale voisine : respectivement 112,5 grammes, 115,1 grammes et 115,2 grammes. Dans tous les cas, les gains de masse sont significatifs et témoignent d'échanges importants avec le milieu extérieur. Le gain de masse est dû non seulement à l'apport de H₂O par le milieu extérieur (respectivement 58 %, 53 % et 61 % du gain de masse total) mais aussi à la carbonatation de l'échantillon (respectivement 42 %, 47% et 39 % du gain de masse total). Les réactions d'hydratation sont donc toujours majoritaires, mais celles de carbonatation ne sont pas négligeables.

VII - 5.2. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES EPROUVETTES A, B ET C APRES 360 JOURS D'HYDRATATION SOUS EAU - EFFET DE LA COMPOSITION INITIALE

Le Tableau VII-6 présente les compositions minéralogiques des éprouvettes A, B et C (en pourcentage massique) après 360 jours d'hydratation sous eau ainsi que les proportions d'eau liée mesurées par ATG (H₂O_(ATG, 18°C-450°C)) et calculées (H₂O_{calculée}) à partir de la composition minéralogique indiquée.

TABLEAU VII-6

*Composition minéralogique, $(H_2O)_{(ATG, 18^\circ C-450^\circ C)}$, $(H_2O)_{calculée}$
(en % massique) et Rc (MPa) des éprouvettes A, B et C après 360 jours
d'hydratation sous eau - Effet de la composition initiale*

Phases	A ₀	A _{360 jours}	B ₀	B _{360 jours}	C ₀	C _{360 jours}
Ca(OH) ₂	19	0	28	0	18	0
CaCO ₃	19	27	25	35	18	27
CaSO ₄ .2H ₂ O	8	0	12	0	13	0
Inertes	20	18	13	11	19	17
Imbrûlés	1	1	1	1	1	1
Phase vitreuse	33	24	21	10	31	23
- (SiO ₂) _{vitreux}	16	10	10	3	15	12
- (Al ₂ O ₃) _{vitreux}	7	5	5	2	7	4
AFt	0	18	0	25	0	28
C-S-H	0	12	0	18	0	4
AFm	0	nd.*	0	nd.*	0	nd.*
Rc (MPa)	0	-	0	31,0	0	27,1
$(H_2O)_{(ATG, 18^\circ C-450^\circ C)}$	6	12	9	15	7	14
$(H_2O)_{calculée}$	6	10	9	15	7	13

* nd. = non déterminé.

Les valeurs $(H_2O)_{calculées}$ et $(H_2O)_{(ATG, 18^\circ C-450^\circ C)}$ sont proches. Les compositions des éprouvettes A, B et C à 360 jours d'hydratation sous eau semblent correctes.

- Tout le gypse et toute la portlandite sont consommés à 360 jours sous eau pour les trois mélanges A, B et C. Les sulfates sont consommés essentiellement pour faire de l'ettringite. Environ la moitié de la portlandite est consommée pour les réactions pouzzolaniques (C-S-H, AFt et phases AFm) et l'autre moitié est carbonatée.

- Les échantillons B et C, riches en sulfates, contiennent environ la même quantité d'ettringite formée : 25 % et 28 % respectivement. Alors que l'échantillon A, pauvre en sulfates, contient moins d'ettringite (18 %). Ces quantités énormes d'ettringite formées n'ont pas créé de gonflement au sein des éprouvettes conservées sous eau.

- Même avec une faible quantité de gel C-S-H (~4 %), l'éprouvette C présente une résistance en compression seulement légèrement inférieure (27,1 MPa) à celle de l'éprouvette B qui contient environ 18 % de C-S-H avec une résistance en compression de 31,0 MPa. En outre, la résistance en compression de l'éprouvette C conservée sous eau augmente de 18,9 MPa à 27,1 MPa de 210 jours à 360 jours alors qu'elle ne contient déjà plus de portlandite à 210 jours (résultats DRX non présentés ici). L'augmentation des résistances en compression ne peut donc pas s'expliquer par la continuation des réactions pouzzolaniques. Les résistances

en compression ne corrèlent donc pas avec la proportion de C-S-H, ce qui est surprenant. La corrélation serait toutefois meilleure avec la proportion des phases hydratées totales (AFt + C-S-H).

Hypothèse : les deux compris , AFt plus C-S-H, ajoutent leur action. La répartition du gel et de l'ettringite est probablement un facteur important. C'est essentiellement l'observation de l'éprouvette C qui devrait nous donner des informations.

- En effet, dans le mélange C (pauvre en chaux et riche en sulfates) conservé sous eau, les photos MEB du chapitre VI montrent que le gel C-S-H est intimement lié à l'ettringite (Figure VI-28 et Figure VI-32). Il se développe entre les baguettes d'ettringite sur les parois externes des sphères. Ainsi, on ne peut quasiment plus discerner l'ettringite du gel C-S-H, comme s'il ne formait qu'une seule phase. Le volume occupé par le gel C-S-H et l'ettringite serait donc beaucoup plus élevé que celui occupé par le gel C-S-H seul. L'eau adsorbée sur le gel C-S-H serait liée par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes aux hydroxyles des hydrates (ici essentiellement l'ettringite) situés sur les faces internes et externes des feuilletts du gel [SIE82]. Cette répartition de l'eau adsorbée entre l'ettringite et le gel C-S-H serait notamment à l'origine de la bonne résistance en compression (27,1 MPa) obtenue, malgré le faible pourcentage de C-S-H contenu dans cette éprouvette. L'explication est donc en partie une réorganisation du gel C-S-H mêlé aux autres hydrates (essentiellement ettringite). Les hydrates cimentiers continuent d'évoluer (restructuration de la masse des hydrates) et notamment par une polymérisation du gel C-S-H. En se polymérisant les chaînes de tétraèdres de silicates s'allongent en libérant des molécules d'eau.

Toutes ces remarques et ces explications montrent qu'en fait un seul paramètre ne contrôle pas le développement des résistances en compression mais plusieurs. Le contenu en gel C-S-H dans les éprouvettes est bien sûr très important pour le développement des résistances en compression. Mais, comme nous venons de le souligner la répartition spatiale du gel C-S-H (notamment répartition de l'eau adsorbée) est également un paramètre très important pour expliquer les propriétés mécaniques des éprouvettes.

VII - 6. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES A APRES 360 JOURS D'HYDRATATION EN MILIEU HUMIDE - INFLUENCE DU CO₂ ATMOSPHERIQUE

VII - 6.1. PERTES DE MASSE RELATIVES PAR ATG

L'analyse thermogravimétrique des éprouvettes A (pauvres en chaux et sulfates) conservées en milieu humide après 360 jours d'hydratation est présentée sur la Figure VII-6.

Rappelons que : - la résistance en compression à 360 jours pour les éprouvettes A conservées en milieu humide est seulement de 13,0 MPa et qu'elle était de 12,3 MPa à 90 jours et de 12,0 MPa à 210 jours.

- la décomposition de l'ettringite dont les éprouvettes A conservées en milieu humide sont le siège (voir chapitre VI-2.2.) débute à partir de 90 jours.

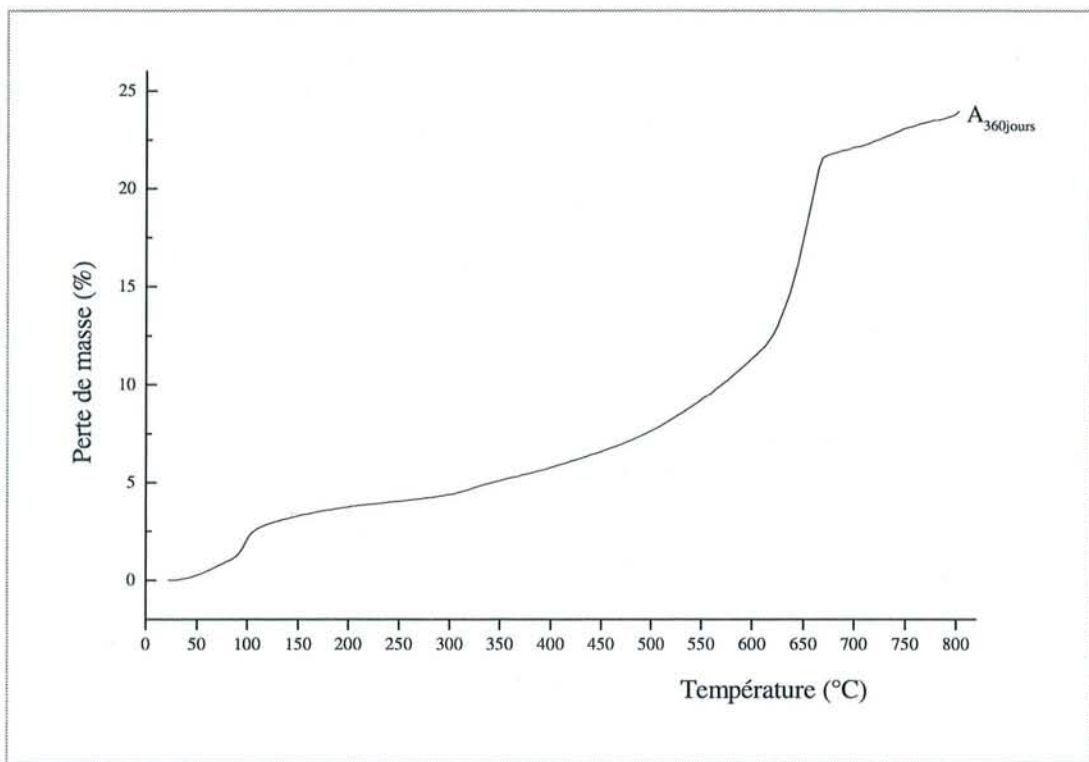


FIGURE VII-6

Courbe ATG des éprouvettes A après 360 jours d'hydratation en milieu humide

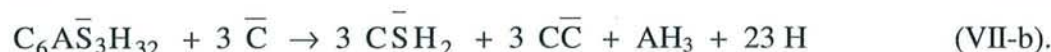
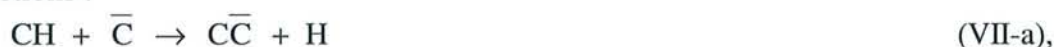
Les résultats après analyse de la courbe de la Figure VII-6 sont reportés dans le Tableau VII-7.

TABLEAU VII-7

Eprouvette A après 360 jours d'hydratation en milieu humide
 Pertes relatives de masse mesurées sur la courbe ATG (Figure VII-6)

Pertes observées	Zones de température	A ₃₆₀ jours
Eau libre	séchage sous N₂ 18°C	3,3 %
Eau liée	18°C - 450°C	6,6 %
Eau faiblement liée et gypse	18°C - 110°C	2,7 %
- eau faiblement liée (dont AH ₃)	18°C - 90°C	1,4 %
- déshydratation du gypse	90°C - 110°C	1,3 %
Déshydratation des hydrates	110°C - 450°C	3,9 %
dont AH	280°C - 350°C	0,5 %
Déshydratation de la chaux	320°C - 420°C	0,0 %
Taux de H ₂ O liée apportée par le milieu extérieur		0,8 %
CO₂ et imbrûlés	450°C - 800°C	17,0 %
Décarbonatation de la calcite		16,1 % CO ₂
Départ des imbrûlés		0,9 % I
Taux de CO ₂ apporté par le milieu extérieur		8,7 %
Masse finale de l'échantillon pour 100 g de référence		110,5 g

L'éprouvette A pauvre en chaux a subi l'action du CO₂ atmosphérique provoquant la carbonatation de la chaux éteinte mais aussi et surtout la décomposition de l'ettringite suivant les réactions :



L'échantillon devrait donc contenir, moins d'eau liée, plus de gypse et de calcite néoformés et du gel d'alumine suite à la décomposition des différents hydrates (principalement l'ettringite). C'est ce qu'indiquent les chiffres du Tableau VII-7 :

- peu d'eau liée, 6,6 %, soit quasiment comme la référence (6,4 %), c'est-à-dire à t=0, dont :

*1,4 % d'eau faiblement liée contenue dans le reste d'ettringite et de C-S-H qui n'ont pas encore été carbonatés, mais aussi certainement dans le gel d'alumine hydraté AH₃ (voir l'analyse DSC de la Figure VI-13),

*1,3 % d'eau provenant du gypse néoformé. Rappelons qu'à 28 jours dans le mélange A conservé en milieu humide, quasiment tout le gypse est consommé pour former de l'ettringite (Figure VI-10b).

*3,9 % d'eau fortement liée dont 0,5 % (entre 280°C et 350°C) qui correspond à la déshydratation de AH en A (faible pic visible en DSC Figure VI-13 vers 377°C).

- 16,1 % de CO₂ lié à la calcite.

- la prise de masse (mf = 110,5 g) est essentiellement due à la carbonatation de l'échantillon. Les réactions de carbonatation sont responsables de 92 % du gain de masse contre seulement 8 % pour les réactions d'hydratation. Ce qui explique que les résistances en compression stagnent à partir de 90 jours (de l'ordre de 12 MPa).

VII - 6.2. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES EPROUVETTES A APRES 360 JOURS D'HYDRATATION EN MILIEU HUMIDE - EFFET DU CO₂ ATMOSPHERIQUE

Le Tableau VII-8 présente la composition minéralogique des éprouvettes A après 360 jours d'hydratation en milieu humide ainsi que la proportion d'eau liée mesurée par ATG (H₂O_(ATG, 18°C-450°C)) et calculée (H₂O_{calculée}) à partir de la composition minéralogique.

TABLEAU VII-8

Composition minéralogique (H₂O)_(ATG, 18°C-450°C), (H₂O)_{calculée} (en % massique) et Rc (MPa) des éprouvettes A après 360 jours d'hydratation en milieu humide - Effet du CO₂ atmosphérique

Phases	A ₀	A _{360jours}
Ca(OH) ₂	19	0
CaCO ₃	19	37
CaSO ₄ .2H ₂ O	8	6
Inertes	20	18
Imbrûlés	1	1
Phase vitreuse	33	25
- (SiO ₂) _{vitreux}	16	12
- (Al ₂ O ₃) _{vitreux}	7	4
AFt	0	3
C-S-H	0	6
AH ₃	0	4
AFm	0	nd.*
Rc (MPa)	0	13,0
(H ₂ O) _(ATG, 18°C-450°C)	6	7
(H ₂ O) _{calculée}	6	5

* nd. = non déterminé.

Les valeurs $(H_2O)_{calculée}$ et $(H_2O)_{(ATG, 18°C-450°C)}$ sont proches. La composition de l'éprouvette A à 360 jours d'hydratation en milieu humide semble correcte.

- Le pourcentage de calcite a doublé dans l'éprouvette A de 0 à 360 jours. La chaux encore fixée aux hydrates cimentiers à 360 jours est donc très faible.

- La proportion d'ettringite n'est plus que de 3 % sur environ les 19 % formés à 90 jours. La décomposition de 16 % en masse d'ettringite entraîne suivant la réaction VII-b environ la précipitation de 6 % de gypse néoformé (il y en avait 8 % au départ), de 2 % de AH_3 , de 4 % de calcite néoformée et la libération de 5 % d'eau liée. La proportion de AH_3 (4 %) déduite de la perte de masse entre 280°C et 350°C sur l'ATG ($AH \rightarrow A + H$) provient donc aussi de la décomposition des phases AFm et du C-S-H (voir résultats MET paragraphe VI-3.1.2.)

- L'éprouvette A contient encore 6 % de C-S-H de formule $C_{0,8}S_1H_1$.

VII - 7. ETUDE PAR ATG DES EPROUVETTES C CONSERVEES SOUS EAU A 360 ET 720 JOURS - REACTIVITE DE LA CALCITE

VII - 7.1. PERTES DE MASSE RELATIVES PAR ATG

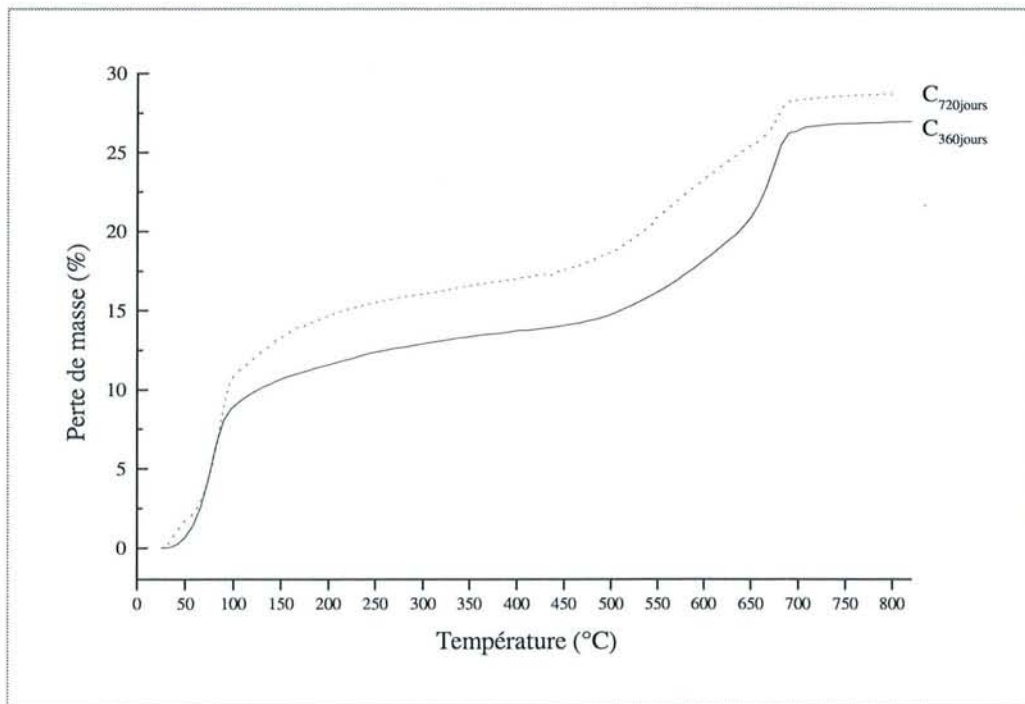


FIGURE VII-7

Courbes ATG des éprouvettes C conservées sous eau à 360 et 720 jours.

Les analyses thermogravimétriques des éprouvettes C conservées sous eau à 360 et 720 jours sont présentées sur la Figure VII-7.

Rappelons qu'à 360 jours la résistance en compression est de 27,1 MPa et qu'à 720 jours elle est de 29,4 MPa.

Les résultats après analyse des courbes de la Figure VII-7 sont reportés dans le Tableau VII-9.

TABLEAU VII-9

*Eprouvettes C conservées sous eau à 360 et 720 jours
Pertes relatives de masse mesurées sur les courbes ATG (Figure VII-7)*

Pertes observées	Zones de température	C ₃₆₀ jours	C ₇₂₀ jours
Eau libre	séchage sous N₂ 18°C	20,1 %	19,0 %
Eau liée	18°C - 450°C	14,2 %	17,6 %
Eau faiblement liée et gypse	18°C - 110°C	9,4 %	12,3 %
- eau faiblement liée	18°C - 90°	-	-
- déshydratation du gypse	90°C - 110°C	0,0 %	0,0 %
Déshydratation des hydrates	110°C - 450°C	4,8 %	5,3 %
Déshydratation de la chaux	320°C - 420°C	0,0 %	0,0 %
Taux de H ₂ O liée apportée par le milieu extérieur		8,0 %	11,2 %
CO₂ et imbrûlés	450°C - 800°C	12,8 %	11,1 %
Décarbonatation de la calcite		11,9 %	10,2 % CO ₂
Départ des imbrûlés		CO ₂ 0,9 % I	0,9 % I
Taux de CO ₂ apporté par le milieu extérieur		5,2 %	3,6 %
Masse finale de l'échantillon pour 100 g de référence		115,2 g	118,0 g

- **Eau libre** : le mélange C contient environ le même pourcentage d'eau libre à 360 (20,1 %) et 720 jours (19,0 %).

- **Eau liée** : la proportion d'eau liée augmente entre 360 et 720 jours. Elle passe de 14,2 % à 360 jours à 17,6 % à 720 jours. Cela signifie certainement que de nouveaux composés hydratés se forment encore. En fait, on constate (visible sur les courbes ATG) que c'est essentiellement l'eau faiblement liée (entre 18°C et 110°C) qui augmente entre 360 et 720 jours. Elle passe de 9,4 % à 12,3 % alors que l'eau de structure (entre 110°C et 450°C) passe seulement de 4,8 % à 5,3 % entre 360 et 720 jours.

Bien sûr les échantillons ne contiennent plus de portlandite.

- **CO₂** : d'après la Figure VII-7, la perte de masse entre 450°C et 800°C de C_{720jours} est complexe et différente de celle de C_{360jours}. La zone 650°C-700°C montre une pente importante caractéristique de la décarbonatation. Celle-ci a donc diminué entre 360 jours et 720 jours. La calcite a réagi, pour donner des composés hydratés carbonatés. Ceux-ci perdent leur CO₂ entre 450°C et 650°C (pente moins marquée).

La perte de 10,2 % de CO₂ entre 450°C et 800°C dans l'éprouvette C_{720jours} est donc attribuée à tort à la seule décarbonatation de la calcite. La proportion de calcite devrait être surestimée, et celles des composés hydratés sous estimés. Entre 450°C et 800°C, les pertes de masse très proches de 12,8 % et 11,1 % pour C_{360jours} et C_{760jours} respectivement, confirment que les carbonates dissous de la calcite ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$) se retrouvent combinés à des hydrates cimentiers nouvellement formés ou/et déjà existants.

Cependant la légère diminution (12,8 % à 360 jours et 11,1 % à 720 jours) du CO₂ total entre 450°C et 800°C, peut certainement s'expliquer par un passage des ions CO₃²⁻ (provenant de la dissolution de la calcite) de la solution interstitielle dans le milieu (eau) où est conservée l'éprouvette. D'ailleurs le CO₂ apporté par le milieu extérieur n'est plus que de 3,6 % à 720 jours alors qu'il était de 5,2 % à 360 jours. Ces chiffres montrent bien que l'échantillon ne s'est pas carbonaté entre 360 et 720 jours.

- **Masse finale** : ce calcul permet de voir immédiatement que l'échantillon gagne encore du poids entre 360 et 720 jours. Il est de 115,2 grammes à 360 jours et de 118,0 grammes à 720 jours. Le gain est ici uniquement dû à l'incorporation d'eau (faiblement) liée dans des composés (incorporant des carbonates) nouvellement formés ou bien déjà existants puisque le taux de CO₂ apporté par le milieu extérieur diminue.

VII - 7.2. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES EPROUVETTES C CONSERVEES SOUS EAU A 360 ET 720 JOURS - REACTIVITE DE LA CALCITE

Le Tableau VII-10 présente la composition minéralogique des éprouvettes C conservées sous eau à 360 et 720 jours ainsi que les proportions d'eau liée mesurées par ATG (H₂O_(ATG, 18°C-450°C)) et calculée (H₂O)_{calculée} à partir de la composition minéralogique indiquée.

TABLEAU VII-10

Composition minéralogique, $(H_2O)_{(ATG, 18^\circ C-450^\circ C)}$, $(H_2O)_{calculée}$ (en % massique) et Rc (MPa) des éprouvettes C conservées sous eau à 360 et 720 jours - Réactivité de la calcite

Phases	C _{0jour}	C _{360jours}	C _{720jours}
Ca(OH) ₂	18	0	0
CaCO ₃	18	27	26
CaSO ₄ .2H ₂ O	13	0	0
Inertes	19	17	16
Imbrûlés	1	1	1
Phase vitreuse	31	23	22
- (SiO ₂) _{vitreux}	15	12	11
- (Al ₂ O ₃) _{vitreux}	7	4	4
AFt	0	28	28
C-S-H	0	4	7
AFm	0	nd.*	nd.*
Rc (MPa)	0	27,1	29,4
$(H_2O)_{mesurée(ATG)}$	7	14	18
$(H_2O)_{calculée}$	7	13	13

* nd. = non déterminé.

La proportion d'eau calculée $(H_2O)_{calculée}$ (13 %) est largement inférieure à celle mesurée directement par ATG (18 %) pour les éprouvettes C à 720 jours. Cet écart n'est pas surprenant compte tenu du fait que la présence des composés hydratés carbonatés n'a pas été prise en compte. Comme il a été dit précédemment la proportion de calcite est largement surévaluée et la proportion d'eau liée sous évaluée.

Cette différence entre $(H_2O)_{mesurée(ATG)}$ et $(H_2O)_{calculée}$ appuie en fait l'hypothèse d'une réaction de la calcite. D'ailleurs des résultats DRX non présentés ici, ont montré une diminution de la calcite entre 360 et 720 jours, mais également une augmentation de la quantité d'ettringite. L'incorporation des groupements CO₃²⁻ dans la structure de l'ettringite est possible.

La dissolution $CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ peut se faire d'autant mieux que le liquide interstitiel est pauvre en ions Ca²⁺. C'est le cas pour les éprouvettes anciennes et conservées sous eau comme nous l'avons déjà remarqué au chapitre VI lors de l'analyse DRX (chapitre VI-2.3.1.) à 360 jours pour l'éprouvette A conservée sous eau.

Apparemment la réactivité de la calcite n'a pas d'influence négative sur les résistances en compression, 27,1 MPa à 360 jours et 29,4 MPa à 720 jours.

VII - 7.3. REACTIVITE THEORIQUE MAXIMALE D'UNE CENDRE SILICO-ALUMINEUSE

Ce calcul supplémentaire permet de connaître le mélange 'idéal', c'est-à-dire un mélange conservé en milieu fermé saturé en humidité, où l'alumine et la silice de la phase vitreuse des cendres volantes silico-alumineuse sont totalement consommées.

VII - 7.3.1. Estimation théorique de la quantité maximale de portlandite nécessaire pour faire réagir la totalité de SiO₂ et Al₂O₃ vitreux contenue dans une cendre silico-alumineuse

La quantité maximale de portlandite nécessaire pour faire réagir la totalité de SiO₂ et Al₂O₃ vitreux contenue dans une cendre silico-alumineuse est calculée à partir des deux réactions chimiques (A2-a) et (A2-b) mentionnées en annexe 2 (paragraphe exploitation quantitative des ATG, détails des calculs) et de la composition de la cendre silico-alumineuse LM (Tableau II-15). Ce calcul néglige les phénomènes de carbonatation de la portlandite (= système fermé).

La composition du gel C-S-H formé utilisé pour le calcul est C_{1,5}S₁H_{3,75} d'après VI-3 (humidité relative 100% et composition déduite du MET).

- La quantité maximale de chaux éteinte Max(CH)_{ettringite} pour la formation d'ettringite (réaction A2-a) est :

$$\text{Max(CH)}_{\text{ettringite}} = (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{disponible}} \times 3 \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

avec (Al₂O₃)_{disponible} égale à 10,1 g calculée à partir des valeurs consignées dans le Tableau II-5 et II-15. On trouve Max(CH)_{ettringite} = 22,0 grammes.

- La quantité maximale de chaux éteinte Max(CH)_{gel} est alors pour la formation de gel (réaction VII-b) :

$$\text{Max(CH)}_{\text{gel}} = (\text{SiO}_2)_{\text{disponible}} \times 1,5 \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}$$

avec (SiO₂)_{disponible} égale à 35,7 g calculée à partir des valeurs consignées dans le Tableau II-5 et II-15. On trouve Max(CH)_{gel} = 66,0 grammes.

Il faut donc au total 88,0 grammes de Ca(OH)₂ pour attaquer totalement SiO₂ et Al₂O₃ contenus dans la phase vitreuse en considérant que toute l'alumine disponible sert à former de l'ettringite et que l'échantillon conservé dans un milieu saturé en humidité ne subit pas de carbonatation.

VII - 7.3.2. Estimation théorique de la quantité maximale de gypse nécessaire pour faire réagir la totalité de Al_2O_3 vitreux contenue dans une cendre silico-alumineuse

La quantité maximale théorique $Max(\bar{C}\bar{S}H_2)$ de gypse nécessaire pour faire réagir la totalité de Al_2O_3 vitreux contenu dans une cendre silico-alumineuse est calculée à partir de la réaction (A2-a) de formation de l'ettringite :

$$Max(\bar{C}\bar{S}H_2) = (Al_2O_3)_{disponible} \times 3 \times \frac{M_{\bar{C}\bar{S}H_2}}{M_{Al_2O_3}}$$

avec $(Al_2O_3)_{disponible}$ égale à 10,1 g calculée à partir des valeurs consignées dans le Tableau II-5 et II-15. On trouve $Max(\bar{C}\bar{S}H_2) = 51,1$ grammes.

Il ne faut pas oublier de rappeler que Al_2O_3 vitreux contenu dans la phase vitreuse est également consommé pour former des phases AFm et qu'il se substitue en faible quantité au silicium dans le C-S-H.

VII - 7.3.3. Composition minéralogique théorique pour une cendre silico-alumineuse

Le mélange idéal 'T' contiendrait donc :

- *42 % de cendres silico-alumineuses,
- *22% de gypse,
- *37% de portlandite.

TABLEAU VII-11

Composition minéralogique théorique et $(H_2O)_{calculée}$ (en % massique) des éprouvettes 'T' conservées en milieu fermé saturé en humidité

Phases	'T ₀ '	'T _∞ '
Ca(OH) ₂	37	0
CaCO ₃	0	0
CaSO ₄ .2H ₂ O	22	0
Inertes	15	12
Imbrûlés	1	1
Phase vitreuse	25	5
- $(SiO_2)_{vitreux}$	15	0
- $(Al_2O_3)_{vitreux}$	4	0
AFt	0	40
C-S-H	0	42
AFm	0	0
$(H_2O)_{calculée}$	14	25

Le Tableau VII-11 présente la composition minéralogique théorique ainsi que son pourcentage d'eau calculé déduit de celle-ci pour des éprouvettes 'T' conservées en milieu fermé saturé en humidité. C'est-à-dire pour un mélange idéal où l'alumine et la silice de la phase vitreuse sont totalement consommées pour former de l'ettringite et du gel C-S-H, composés hydratés majoritaires contenus dans nos éprouvettes..

Ce calcul n'a été fait qu'à titre indicatif, car il n'est pas raisonnable de mettre 37 % de portlandite et 22 % de gypse dans un mélange. Cependant, un ciment sursulfaté, confectionné à partir de 80 % de laitier (contenant 18,5 % de Al_2O_3), 15 % de $CaSO_4$ et 5 % de C_3S , va contenir environ 43 % d'ettringite selon Kondo et Ohsawa [KON90]. Ils précisent que seulement 19 % du laitier a réagi. Le pourcentage d'ettringite trouvé pour le mélange 'T ∞ ' (40 %) est donc concevable.

VII - 8. CONCLUSION

Les compositions minéralogiques d'un lot choisi d'éprouvettes à différents stades d'hydratation et conservées dans différents milieux ont donc pu être établies à partir de leurs compositions initiales (celles à 0 jour d'hydratation), de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et des réactions d'hydratation prédominantes établies au chapitre VI.

Malgré la complexité du système, qui peut contenir jusqu'à six phases calciques (CH, \overline{CC} , \overline{CSH}_2 , AFt, C-S-H, AFm), une phase vitreuse réactive, une phase inerte et des particules de carbone imbrûlées, les compositions minéralogiques obtenues sont cohérentes et en accord avec tous les résultats exposés auparavant. Cette étude qui est le complément de celle des deux chapitres précédents, a permis de quantifier des phénomènes déjà discutés.

L'évolution des réactifs et des produits a donc été mesurée en fonction des paramètres importants répertoriés dans les chapitres V et VI, à savoir la teneur en eau du milieu de conservation (taux d'humidité), le temps (aspect cinétique), la composition initiale (taux initial de chaux et de sulfates), le CO_2 atmosphérique (corrélé au pH). Les produits majoritaires nouvellement formés, c'est à dire l'ettringite et le gel C-S-H, sont donc quantifiés ce qui permet de mieux appréhender les propriétés de liant hydraulique de ces résidus des centrales thermiques.

Formation d'ettringite et consommation de Al_2O_3

L'ettringite se forme rapidement et sa production stagne dès 90 jours. Sa proportion peut atteindre 26% en masse dans les éprouvettes conservées dans un milieu riche en eau (milieu humide ou sous eau). Sa production est ici limitée par la quantité de gypse initiale imposée par nos conditions expérimentales. L'oxyde d'aluminium de la phase vitreuse n'est jamais consommé en totalité. Il en reste par exemple 2% en masse sur les 5 % de départ dans une éprouvette riche initialement en sulfates et conservée sous eau pendant un an. Rappelons que la consommation de l'oxyde d'aluminium par les phases AFm n'est pas comptabilisée.

La quantité d'ettringite formée dépend du taux d'humidité relatif au milieu de conservation. A 40% d'humidité, c'est à dire en milieu ambiant, il s'en forme peu, à peine 8% en masse.

Formation de gel C-S-H et consommation de SiO_2

Le gel C-S-H se forme plus lentement mais plus durablement que l'ettringite. Sa production est d'autant plus abondante que le milieu est riche en eau. Il y a une dépendance quasi-linéaire entre le taux d'humidité et la quantité de C-S-H produite. Pour des éprouvettes riches en chaux, celles-ci peuvent contenir jusqu'à 20% en masse de C-S-H. Même dans ce cas, l'oxyde de silicium qui contribue à sa formation n'est pas consommé en totalité. Il en reste par exemple 3% en masse sur 10 % au départ dans une éprouvette riche en chaux conservée 210 jours sous eau.

Carbonatation

- La conservation des éprouvettes en milieu ouvert rend inévitable les phénomènes de carbonatation par le CO_2 atmosphérique.

En milieu ambiant, les éprouvettes peuvent contenir plus de 50% en masse de calcite, dont la moitié est néoformée. Après 8 jours de conservation, les réactions d'hydratation sont stoppées et seule la réaction de carbonatation se poursuit. Ainsi, l'éprouvette contient moins d'eau liée à 210 jours qu'à 0 jour.

En milieu humide, la carbonatation est liée à la composition initiale en chaux des éprouvettes. Les réactions de carbonatation dominent pour les éprouvettes âgées et pauvres en chaux. Celles-ci se traduisent par des pertes d'eau liée freinant les réactions d'hydratation et entraînant la décomposition de l'ettringite. Cette étude ATG a permis notamment de quantifier ce phénomène de dégradation de l'ettringite sous l'action du CO_2 atmosphérique.

Sous eau quelle que soit la composition de l'éprouvette, et en milieu humide pour les éprouvettes riches en chaux, la carbonatation reste minoritaire devant les réactions d'hydratation.

- Un phénomène nouveau a pu être mis en évidence lors de cette étude par ATG. C'est la réactivité de la calcite. Celle-ci peut réagir une fois les réactions d'hydratation terminées. Elle est dissoute partiellement dans le milieu interstitiel et contribue donc à la carbonatation des composés hydratés qui s'étaient formés antérieurement.

Variation des résistances en compression

Il apparaît d'après ces résultats qu'une augmentation de la production de gel C-S-H s'accompagne d'une augmentation des résistances en compression. Ce fait est clairement établi dans les éprouvettes initialement riches en chaux. Par exemple, une éprouvette contenant 20% en masse de C-S-H possède une résistance de 30 MPa. Mais il est aussi établi que le gel C-S-H est le principal mais non le seul responsable des propriétés mécaniques. Par exemple une éprouvette conservée sous eau, pauvre en chaux mais contenant des proportions voisines de chaux et de sulfate, contient seulement 4% en masse de C-S-H et 28% d'ettringite mais possède une résistance de 27 MPa. Sous eau, il semblerait donc que la répartition spatiale du gel C-S-H est distribuée dans le matériau de façon à former un réseau continu où sont emprisonnés les autres hydrates cimentiers (AFt et AFm). Les R_c dépendent non plus uniquement de la proportion de gel C-S-H, mais de la somme des hydrates cimentiers (C-S-H, AFt et AFm). Il en découle que les éprouvettes conservées sous eau ne doivent pas être nécessairement riches en chaux pour développer des résistances en compression importantes contrairement à celles conservées en milieu humide.

Il a aussi été montré que la réactivité de la calcite à long terme (à partir d'environ un an) conduisant à la carbonatation des hydrates ne détériore pas les propriétés mécaniques des éprouvettes.

BILAN GÉNÉRAL

BILAN GÉNÉRAL

A partir de tous ces résultats (chapitres V, VI et VII), les processus d'hydratation des cendres volantes sont dans l'ensemble compris. Nous proposons alors un bilan des mécanismes intervenant dans le temps.

Comme la précipitation des hydrates se fait selon un mécanisme de dissolution-germination-croissance, notre système va donc être gouverné par la cinétique lente de dissolution de la phase vitreuse.

Il faut signaler que la quantité de phase vitreuse n'est pas un facteur limitant pour la formation des différents hydrates. Ainsi, à 360 jours d'hydratation l'éprouvette B (riche en chaux en en sulfates) conservée sous eau possède encore 30 % de la quantité initiale de la silice vitreuse et 40 % de celle de l'alumine vitreuse.

Alors que pour un ciment Portland classique, le système évolue pendant une période d'environ 28 jours, dans notre cas 6 à 12 mois sont nécessaires pour achever les réactions d'hydratation. La dissolution de la phase vitreuse nécessite du temps et elle favorisée sous eau où sont obtenues les meilleures résistances en compression.

Les réactions d'hydratation peuvent donc se résumer en ces quatre étapes, exposées ci-dessous :

1^{ère} étape : solubilisation de la chaux et du gypse qui vont ensuite décaper par attaque sulfato-basique la phase vitreuse, si l'eau est suffisamment abondante dans le milieu.

Au jeune-âge le liquide interstitiel est donc chargé en ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} et possède un pH voisin de 12,6 qui est le pH de saturation de la chaux..

2^{ème} étape : précipitation prioritaire de l'ettringite.

Elle apparaît dès le premier jour et précipite jusqu'à épuisement des ions sulfates en solution. Les sulfates accentuent donc la réactivité de la phase vitreuse en consommant les aluminates qu'elle contient.

L'énorme stabilité de l'ettringite va déplacer tous les équilibres vers sa formation pendant 50 à 70 jours pour nos éprouvettes.

3^{ème} étape : précipitation plus lente du gel CSH, qui devient alors prédominante et parallèlement il se forme peu de phases AFm.

Cette période dure tant qu'il y a de la chaux.

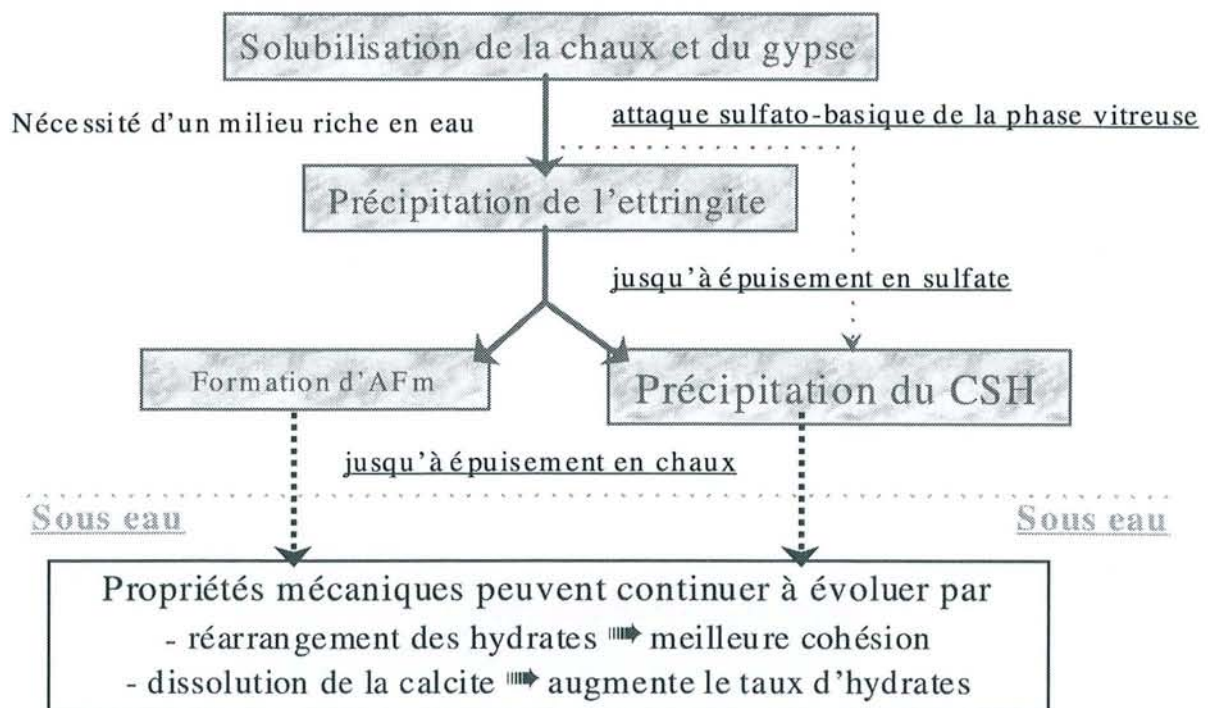
Elle s'étale entre 90 et 360 jours suivant la composition du mélange et le milieu de conservation de l'éprouvette.

4^{ème} étape : c'est seulement sous eau que les résistances peuvent continuer à évoluer :

- premièrement, par un réarrangement des hydrates cimentiers entraînant une meilleure cohésion.

- deuxièmement, par une dissolution de la calcite engendrant une augmentation du taux d'hydrates.

Tous ces mécanismes peuvent être représentés par l'organigramme suivant :



Bilan des mécanismes intervenant dans le temps

CONCLUSION

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire apporte une contribution à la compréhension des phénomènes d'hydratation des cendres volantes. Les cendres volantes silico-alumineuses (résidus classiques sans traitement de désulfuration) et les cendres volantes sulfitées (résidus de désulfuration mixte) proviennent de la centrale thermique de La Maxe. Les cendres volantes silico-calciques, quant à elles, sont issues du procédé de désulfuration primaire installé à la centrale de Loire sur Rhône.

L'étude des phénomènes d'hydratation a nécessité une connaissance physique, chimique et minéralogique très précise du matériau utilisé. Les premiers chapitres de cette thèse ont donc été consacrés à une caractérisation fine des cendres volantes à l'aide des techniques suivantes : MEB, MET, microsonde, Mössbauer, RMN ^{29}Si , DRX, ATG, DSC, dosages chimiques...

✎ La cendre silico-alumineuse contient 58% en masse de verre dont la composition chimique générale est $\text{S}_{16}\text{A}_{5,4}\text{F}_{0,8}(\text{M},\text{C})_{1,8}\text{K}_{1,1}$. On trouve dans ce verre principalement silico-alumineux potassique quelques domaines, à l'échelle du micron, fortement enrichis en fer ou en calcium. L'existence, à l'échelle nanométrique, de gradients de composition doit être favorable à la réactivité du verre. La phase vitreuse réactive emprisonne 31% en masse de composés cristallisés chimiquement inertes et on trouve à sa surface quelques oxydes de fer (4,5% en masse). Parmi ces phases, la mullite (phase cristallisée majoritaire) et la magnétite ont fait l'objet d'une caractérisation précise. Nous avons montré que la mullite a une composition classique mais incorpore des impuretés telles que le titane et le fer. La magnétite apparaît fortement substituée en magnésium avec une composition proche de MgFe_2O_4 . Des sels de surface et les particules imbrûlées de charbon constituent le reste de la cendre silico-alumineuse.

✎ Suite à l'installation, à titre d'essai, de systèmes de désulfuration sur les chaudières existantes, afin de répondre aux réglementations environnementales européennes et françaises, les résidus de combustion du charbon ont vu leurs propriétés physiques, chimiques et minéralogiques évoluer. Notre étude sur la cendre volante silico-calcique a montré qu'elle contient 10 phases différentes. Elle est équivalente à un mélange de cendre silico-alumineuse

(37% en masse) et de phases calciques (28% calcite, 21% chaux vive, 6,5% anhydrite et 2,5% portlandite). Ces propriétés minéralogiques en font un liant à part entière et la rende probablement valorisable dans le domaine du génie civil. En ce qui concerne la cendre sulfitée, le système est encore plus complexe avec 15 phases répertoriées. Nous avons identifié la formation, au cours de la désulfuration secondaire, de composés hydratés généralement rencontrés lors de l'hydratation des ciments (10% en masse de CSH, AFt, AFm). De plus cette cendre renferme du chlorure de calcium hydraté (4% en masse piégés par le procédé aqueux de la désulfuration secondaire). Il est donc montré que ce matériau a déjà débuté les réactions de prise hydraulique et qu'il ne peut pas être utilisé comme liant hydraulique. Pour ces différentes raisons la cendre sulfitée semble quant à elle, plus difficilement valorisable dans le domaine du génie civil que la cendre silico-calcique.

Suite à la caractérisation des cendres volantes, nous avons développé une étude des propriétés de liant hydraulique de la cendre silico-calcique. Cela constitue la seconde partie de cette thèse. Nous avons suivi l'évolution des phases hydratées formées en montrant l'importance de la composition initiale (taux de chaux et de sulfate de calcium dans les éprouvettes), du taux d'humidité relative du milieu de conservation (milieu ambiant 40%HR, milieu humide 80%HR et sous eau), du CO₂ atmosphérique (système ouvert) et du temps (aspect cinétique). Les éprouvettes confectionnées sont suivies de façon qualitative (DRX, DSC, MEB), de façon semi-quantitative (mise au point d'une méthode d'exploitation des courbes ATG) et par des mesures de résistance en compression.

✎ Seules les éprouvettes conservées sous eau pendant au moins 6 mois atteignent des résistances de 30 MPa. Cela souligne non seulement la faible cinétique de dissolution de la phase vitreuse réactive, mais également l'importance d'une atmosphère saturée en humidité durant cette période de dissolution.

✎ Les phases hydratées formées sont principalement l'ettringite et le CSH avec un peu de phases AFm. L'ettringite apparaît en premier, puis lorsque tous les sulfates sont consommés, la formation de CSH devient prédominante. Cette succession entre ettringite et CSH peut s'expliquer, soit par une dissolution sélective du verre (dissolution préférentielle des aluminates), soit par l'énorme stabilité de l'ettringite dans notre système CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃-CO₂-H₂O qui va déplacer tous les équilibres vers sa précipitation. Plus le milieu est saturé en humidité, plus la production du gel CSH est abondante mais plus elle sera retardée.

✎ Aucun phénomène de gonflement ou de fissuration n'a été observé, même pour les mélanges les plus riches en sulfate où la production d'ettringite est importante. Cela est dû à la porosité créée par la forme et l'empilement des particules sphériques de la cendre volante où l'ettringite peut croître sans contrainte.

✎ Un milieu de conservation saturé en humidité permet de prévenir l'effet de la carbonatation. Si le système manque d'eau, les réactions de carbonatation remplacent rapidement les réactions d'hydratation. Par contre, dans un système saturé en eau, les réactions pouzzolaniques prédominantes induisent une quantité d'hydrates et notamment de CSH importante. Cette masse compacte d'hydrates cimentiers va protéger l'éprouvette de l'action du CO₂ atmosphérique et donc éviter la décomposition néfaste de l'ettringite.

✎ De façon générale, l'évolution des résistances en compression suit celle de la teneur en CSH. Cependant, un cas intéressant a été observé, puis confirmé par ATG : une éprouvette contenant peu de chaux et beaucoup de sulfate, donc ne développant que peu de CSH pour beaucoup d'ettringite, rattrape à 360 jours les résistances des éprouvettes riches en chaux. La bonne cohésion de cette éprouvette provient d'une restructuration de l'ensemble ettringite + CSH qui se comporte alors comme une seule et même phase liante.

L'utilisation des cendres silico-calciques comme liant hydraulique nécessite donc un milieu de conservation saturé en eau. Un bon compromis entre taux de sulfate et taux de chaux semble préférable à une teneur trop importante en chaux.

Tous ces résultats montrent que les réactions de dissolution-germination-précipitation qui conduisent au phénomène de prise sont fortement dépendantes de la cinétique de la dissolution de la phase vitreuse de la cendre. Une étude approfondie de la dissolution de la phase vitreuse serait donc nécessaire afin de mieux comprendre les phénomènes qui initialisent la prise de ce matériau. Une dissolution congruente n'aurait forcément pas les mêmes implications qu'une dissolution sélective sur l'analyse des réactions ultérieures. De plus, cela pourrait procurer des informations sur le rôle de retardateur de prise des sulfates. On semble observer dans notre système quelque chose de similaire au retard de prise des ciments, mais de façon beaucoup plus lente.

ANNEXES

1/ SOLUBILITÉ EN FONCTION DU PH

2/ ATG

SOMMAIRE

**ANNEXE 1 : COURBES DE SOLUBILITE APPARENTENTE EN
FONCTION DU PH (PAGE 264)**

ANNEXE 2 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (PAGE 265)

☆ DEFINITION DE LA REFERENCE (PAGE 265)

- COMPOSITION MINERALOGIQUE (TABLEAUX A2-1 ET A2-2)
- COMPOSITION CHIMIQUE (TABLEAUX A2-3 ET A2-4)
- COMPOSITION EN OXYDES Al_2O_3 ET SiO_2 DE LA PHASE
VITREUSE DANS LA REFERENCE (TABLEAU A2-5)

☆ DETERMINATION DES RAPPORTS MOLAIRES (PAGE 271)
C/S ET C/H DU C-S-H CONTENU DANS CHAQUE
ECHANTILLON ANALYSE PAR ATG (TABLEAU A2-6)

☆ EXPLOITATION QUANTITATIVE DES ATG (PAGE 273)

- SIMPLIFICATIONS
- DETAILS DES CALCULS (TABLEAU A2-7)

☆ MASSES MOLAIRES (G/MOL) (PAGE 281)

Les Figures A1-1 et A1-2 présentent respectivement les courbes du logarithme de la solubilité apparente en fonction du pH des phases calciques rencontrées notamment dans les différents mélanges A, B, C et D ; c'est à dire la chaux, l'anhydrite, le gypse et la calcite ; et de la silice amorphe, du quartz et de l'alumine. Ces courbes sont extraites des travaux de la thèse de Papayannakis [PAP91].

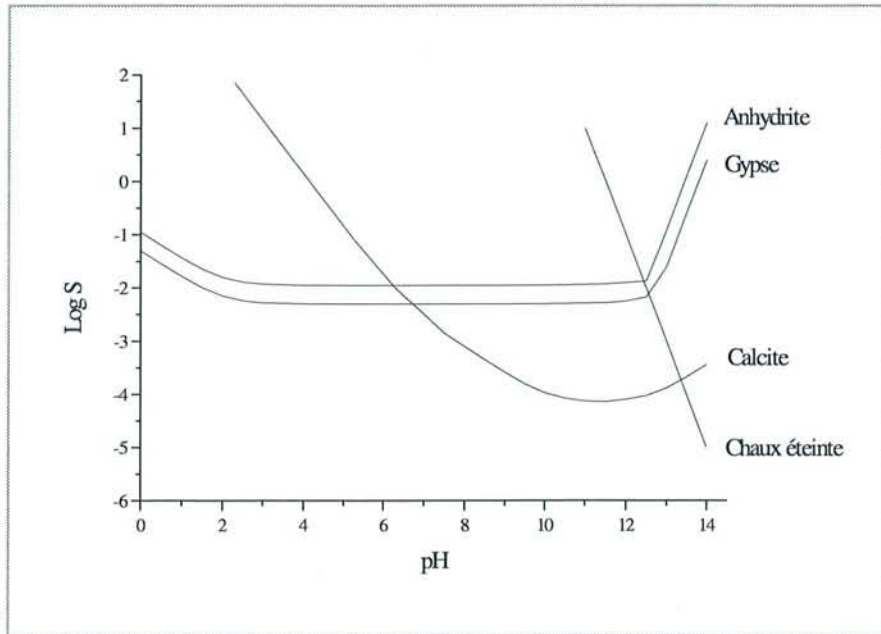


FIGURE A1-1

Solubilités de la chaux éteinte, de la calcite, de l'anhydrite et du gypse en fonction du pH.

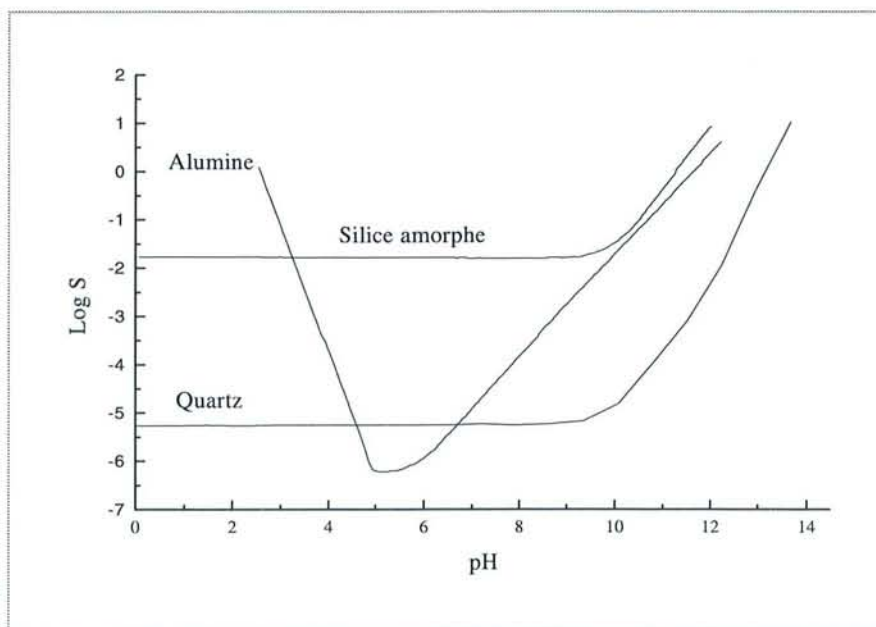


FIGURE A1-2

Solubilités du quartz, de la silice amorphe et de l'alumine en fonction du pH.

☆ DEFINITION DE LA REFERENCE

• COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

- La composition minéralogique (en pourcentage massique) de la cendre silico-alumineuse "LR" (employée pour la dilution lors de la confection des éprouvettes) et de la cendre silico-calciqye LRDP (présentée au chapitre IV, Tableau IV-7) est reportée dans le Tableau A2-1.

TABLEAU A2-1

Composition minéralogique en pourcentage massique de la cendre silico-alumineuse LR et de la cendre silico-calciqye LRDP

Composition minéralogique	Cendre silico-alumineuse LR	Cendre silico-calciqye LRDP
CaO	2,5	21,0
Ca(OH) ₂	0,0	2,5
CaCO ₃	5,9	27,9
CaSO ₄	3,4	6,5
SiO ₂ α	7,0	3,2
(Al ₂ O ₃) ₃ (SiO ₂) ₂	19,8	9,1
Fe ₃ O ₄	3,2	1,5
Fe ₂ O ₃	0,5	0,2
Imbrûlés	8,0	5,3
Phase vitreuse	49,7	22,8
Total	100,0	100,0

- Le Tableau A2-2 donne la composition minéralogique des éprouvettes A, B et C à 0 jour d'hydratation (référence). Les valeurs sont calculées à partir de celles du Tableau A2-1. Elles tiennent compte de la diminution des imbrûlés lors de la confection des éprouvettes à partir des mélanges et de l'ajout de H₂O pour hydrater la chaux vive et l'anhydrite.

TABLEAU A2-2

Composition minéralogique en pourcentage massique des références A₀, B₀ et C₀

Composition minéralogique	Référence A ₀	Référence B ₀	Référence C ₀
Ca(OH) ₂	19,1	27,6	18,1
CaCO ₃	18,7	25,5	17,7
CaSO ₄ .2H ₂ O	8,4	12,3	13,1
SiO ₂ α	4,6	2,9	4,4
(Al ₂ O ₃) ₃ (SiO ₂) ₂	13,1	8,3	12,4
Fe ₃ O ₄	2,1	1,4	2,0
Fe ₂ O ₃	0,3	0,2	0,3
Imbrûlés	1,0	1,0	1,0
Phase vitreuse	32,7	20,8	31,0
Total	100,0	100,0	100,0
H ₂ O	6,4	9,3	7,1
CO ₂	8,2	11,2	7,8

• COMPOSITION CHIMIQUE

- La composition chimique (en pourcentage massique d'oxydes) de la cendre silico-alumineuse LR (employée pour la dilution lors de la confection des éprouvettes) et de la cendre silico-calcique LRDP est reportée dans le Tableau A2-3.

TABLEAU A2-3

Composition chimique en pourcentage massique d'oxydes de la cendre silico-alumineuse LR et silico-calcique LRDP

Composition chimique	Cendre silico-alumineuse LR	Cendre silico-calcique LRDP
SiO ₂	36,9	18,0
Al ₂ O ₃	25,5	12,2
Fe ₂ O ₃	8,9	4,5
K ₂ O	3,7	1,7
MgO	3,1	1,8
Na ₂ O	0,35	0,07
TiO ₂	0,79	0,03
P ₂ O ₅	0,09	0,03
Mn ₂ O ₃	0,17	0,07
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02
CaO	7,0	41,2
SO ₃	2,0	3,8
Perte au feu 110°C à 975°C	11,6	15,4
Total	100,1	98,8
Etuve 110°C	0,0	0,0
CaO libre Leduc	2,5	22,9

- La composition chimique (en pourcentage massique d'oxydes) des références A₀, B₀ et C₀ est reportée dans le Tableau A2-4.

TABLEAU A2-4

Composition chimique en pourcentage massique d'oxydes des références A₀, B₀ et C₀

Composition chimique	Référence A ₀	Référence B ₀	Référence C ₀
SiO ₂	24,6	15,7	23,3
Al ₂ O ₃	16,8	10,6	16,0
Fe ₂ O ₃	6,0	3,9	5,7
K ₂ O	2,4	1,5	2,3
MgO	2,3	1,6	2,1
Na ₂ O	0,18	0,06	0,16
TiO ₂	0,32	0,03	0,30
P ₂ O ₅	0,05	0,03	0,05
Mn ₂ O ₃	0,11	0,06	0,10
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02
CaO	27,4	39,2	27,9
SO ₃	3,9	5,7	6,1
H ₂ O	6,4	9,3	7,1
CO ₂	8,2	11,2	7,8
Imbrûlés	1,0	1,0	1,0
Total	99,97	99,93	99,93

• COMPOSITION EN OXYDES Al_2O_3 ET SiO_2 DE LA PHASE VITREUSE DANS LA REFERENCE

- Al_2O_3 : la concentration massique totale en alumine de chaque référence est connue (Tableau A2-4) ainsi que sa quantité de mullite (Tableau A2-2) :

* référence A₀, $(Al_2O_3)_{total} = 16,8 \%$ et $(A_3S_2) = 13,1 \%$,

* référence B₀, $(Al_2O_3)_{total} = 10,6 \%$ et $(A_3S_2) = 8,3 \%$,

* référence C₀, $(Al_2O_3)_{total} = 16,0 \%$ et $(A_3S_2) = 12,4 \%$.

$$(Al_2O_3)_{total} = (Al_2O_3)_{crist} + (Al_2O_3)_{vitreux}$$

$$(Al_2O_3)_{crist} = 3 \cdot \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{A_3S_2}} \times (A_3S_2)$$

$$\text{donc } (Al_2O_3)_{vitreux} = (Al_2O_3)_{total} - (Al_2O_3)_{crist}$$

On trouve : $(Al_2O_3)_{vitreux} = 7,4 \%$ pour la référence A₀,

$(Al_2O_3)_{vitreux} = 4,6 \%$ pour la référence B₀,

$(Al_2O_3)_{vitreux} = 7,1 \%$ pour la référence C₀.

Il faut comparer cette valeur à celle calculée à partir des analyses microsonde (Tableau II-9) de la phase vitreuse de la cendre LM étudiée au chapitre II, soit :

* $32,7 \% \times 29,9 \% = 9,8 \%$ pour la référence A₀,

* $20,8 \% \times 29,9 \% = 6,2 \%$ pour la référence B₀,

* $31,0 \% \times 29,9 \% = 9,3 \%$ pour la référence C₀,

où le premier chiffre de la multiplication représente la quantité de phase vitreuse de chaque référence (Tableau A2-2).

Ces valeurs obtenues par deux calculs différents sont relativement proches et donnent une bonne approximation de la quantité de Al_2O_3 disponibles pour les réactions lors de l'hydratation. Il n'est pas étonnant que la valeur calculée à partir de l'analyse microsonde soit plus élevée. En effet, la concentration en alumine doit y être surestimée par le fait que la mullite noyée dans la phase vitreuse et non apparente en surface interfère sur les résultats.

Nous considérerons donc que les références A₀, B₀ et C₀ contiennent respectivement 7,4 %, 4,6% et 7,1 % de Al_2O_3 'vitreux'

- SiO_2 : la concentration massique totale en silice de chaque référence est connue (Tableau A2-4) ainsi que sa quantité de quartz alpha (Tableau A2-2) :

* référence A₀, $(SiO_2)_{total} = 24,6 \%$ et $(SiO_2 \alpha) = 4,6 \%$,

* référence B₀, $(SiO_2)_{total} = 15,7 \%$ et $(SiO_2 \alpha) = 2,9 \%$,

* référence C₀, $(SiO_2)_{total} = 23,3 \%$ et $(SiO_2 \alpha) = 4,4 \%$.

$$(\text{SiO}_2)_{\text{total}} = (\text{SiO}_2)_{\text{crist}} + (\text{SiO}_2)_{\text{vitreux}}$$

$$(\text{SiO}_2)_{\text{crist}} = (\text{SiO}_2)_{\text{mullite}} + (\text{SiO}_2)_{\text{quartz}\alpha}$$

$$(\text{SiO}_2)_{\text{crist}} = 2 \times \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{A}_3\text{S}_2}} \times (\text{A}_3\text{S}_2) + (\text{SiO}_2)_{\text{quartz}\alpha}$$

$$\text{donc } (\text{SiO}_2)_{\text{vitreux}} = (\text{SiO}_2)_{\text{total}} - (\text{SiO}_2)_{\text{crist}}$$

On trouve : $(\text{SiO}_2)_{\text{vitreux}} = 16,3 \%$ pour la référence A₀,

$(\text{SiO}_2)_{\text{vitreux}} = 10,5 \%$ pour la référence B₀,

$(\text{SiO}_2)_{\text{vitreux}} = 15,2 \%$ pour la référence C₀.

Il faut comparer cette valeur à celle calculée à partir des analyses microsonde (Tableau II-9) de la phase vitreuse de la cendre LM étudiée au chapitre II, soit :

* $32,7 \% \times 51,9 \% = 17,0 \%$ pour la référence A₀,

* $20,8 \% \times 51,9 \% = 10,8 \%$ pour la référence B₀,

* $31,0 \% \times 51,9 \% = 16,1 \%$ pour la référence C₀,

où le premier chiffre de la multiplication représente la quantité de phase vitreuse de chaque référence (Tableau A2-2).

Ces deux résultats obtenus de manière différente sont relativement proches. L'estimation de la quantité de SiO₂ contenue dans la phase vitreuse semble donc correcte.

Nous considérerons que les références A₀, B₀ et C₀ contiennent respectivement 16,3 %, 10,5 % et 15,2 % de SiO₂ vitreux susceptible de réagir avec la chaux.

- Le Tableau A2-5 indique le pourcentage massique en oxydes Al₂O₃ et SiO₂ disponibles de la phase vitreuse dans chaque référence à 0 jour d'hydratation

TABLEAU A2-5

Pourcentage massique en oxydes Al₂O₃ et SiO₂ disponibles de la phase vitreuse des références A₀, B₀, C₀

Composition (mass. %)	Référence A ₀	Référence B ₀	Référence C ₀
Al ₂ O ₃ disponible	7,4	4,6	7,1
SiO ₂ disponible	16,3	10,5	15,2
Phase vitreuse	32,7	20,8	31,0

☆ DETERMINATION DES RAPPORTS MOLAIRES
C/S ET C/H DU C-S-H CONTENU DANS
CHAQUE ECHANTILLON ANALYSE PAR ATG

Le rapport molaire C/S (CaO/SiO_2) du gel C-S-H de chaque échantillon étudié en ATG, a été déterminé par MET couplé à l'analyse EDS.

Le Tableau A2-6 indique les rapports molaires C/S, mais aussi le rapport C/H ($\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$) du gel de composition générale $\text{C}_x\text{S}_1\text{H}_z$. Le rapport C/H est calculé d'après les considérations de Taylor et Mohan [TAY85]. Un gel C-S-H conservé dans un milieu saturé en eau possède un rapport molaire C/H de 0,4 alors que ce même gel conservé dans un milieu contenant seulement 11 % d'humidité relative passe à un C/H de 0,8. En admettant que le rapport molaire varie de fonction linéaire avec le pourcentage d'humidité relative du milieu de conservation on a alors un gel C-S-H contenu dans nos échantillons possédant un rapport molaire :

- * C/H = 0,8 pour un milieu sec (HR \approx 11 %),
- * C/H = 0,6 pour le milieu ambiant (HR \approx 40 %),
- * C/H = 0,5 pour le milieu humide (HR \approx 80 %),
- * C/H = 0,4 sous eau (HR \approx 100 %).

Sont aussi inclus dans le Tableau A2-6 la formule et la masse molaire (g/mol) du C-S-H dans chaque mélange étudiée en ATG.

TABLEAU A2-6

Rapports molaires C/S, C/H, "formulation" et masse molaire du gel $C_xS_1H_z$
pour chaque éprouvette étudiée en ATG

Etude	Mélange	Milieu	Temps (jours)	C/S	C/H	"Formule $C_xS_1H_z$ "	Masse molaire (g/mol)
1 ^{ère}	B	MH	13	11	0,5	$C_{11}S_1H_{22}$	1072
	B	MH	90	1,4	0,5	$C_{1,4}S_1H_{2,8}$	188,8
	B	MH	210	1,2	0,5	$C_{1,2}S_1H_{2,4}$	170,4
2 ^{ème}	B	MA	210	0,5	0,6	$C_{0,5}S_1H_{0,8}$	102,4
	B	MH	210	1,2	0,5	$C_{1,2}S_1H_{2,4}$	170,4
	B	Sous eau	210	1,3	0,4	$C_{1,3}S_1H_{3,25}$	191,3
3 ^{ème}	A	Sous eau	360	1,2	0,4	$C_{1,2}S_1H_{3,0}$	181,2
	B	Sous eau	360	1,2	0,4	$C_{1,2}S_1H_{3,0}$	181,2
	C	Sous eau	360	1,2	0,4	$C_{1,2}S_1H_{3,0}$	181,2
4 ^{ème}	A	MH	360	0,8	0,5	$C_{0,8}S_1H_{1,6}$	133,6
5 ^{ème}	C	Sous eau	360	1,2	0,4	$C_{1,2}S_1H_{3,0}$	181,2
	C	Sous eau	720	1,0	0,4	$C_{1,0}S_1H_{2,5}$	161,0

(MA = milieu ambiant, MH = milieu humide)

☆ EXPLOITATION QUANTITATIVE DES ATG

• SIMPLIFICATIONS

La complexité du système étudié nécessite quelques simplifications. C'est pour cette raison que cette analyse se veut seulement semi-quantitative.

Complexité du thermogramme entre 18°C et 450°C

- Les pertes relatives de masse entre 18°C et 450°C sont dues à plusieurs contributions (voir VII-2.3.) :

*déshydratation du gypse, correspond à la perte relative de l'eau entre 90°C et 110°C $(H_2O)_{(ATG, 90^{\circ}C-110^{\circ}C)}$,

*déshydratation des phases cimentières (ettringite, C-S-H, phases AFm),

*déshydratation de la chaux, correspond à la perte relative de l'eau entre 320°C et 420°C $(H_2O)_{(ATG, 320^{\circ}C-420^{\circ}C)}$,

- Simplifications :

*la contribution des phases AFm est négligée. Ces phases sont présentes seulement en faibles quantités (inférieures à ~3-5 %) dans les éprouvettes les plus âgées,

*la perte entre 320°C et 420°C est uniquement attribuée à la déshydratation de la chaux. La déshydratation des phases hydratées formées qui continue est négligée,

*la formulation du gel C-S-H utilisée dans les calculs ne prennent pas en compte les impuretés telles que Al, Fe, Mg, K, Na, Ti, S, CO₂, Cl,

*la formulation de l'ettringite utilisée dans les calculs ne prennent pas en compte les impuretés telles que Si, Fe et CO₂.

- Conséquences : les proportions de gypse $(\bar{C}SH_2)_{rest.}$ et de portlandite $(CH)_{rest.}$ déterminées par ATG respectivement à partir de $(H_2O)_{(ATG, 90^{\circ}C-110^{\circ}C)}$ et de $(H_2O)_{(ATG, 320^{\circ}C-420^{\circ}C)}$

sont correctes à ± 1 % [TAY87, p. 207].

Complexité du thermogramme entre 450°C et 800°C

- La partie la plus complexe de la courbe ATG dans notre système est celle comprise entre 450°C et 800°C. C'est la contribution de cinq pertes de masse d'origine différente :

- *perte des d'imbrûlés,
- *décarbonatation de la calcite de départ,
- *décarbonatation de la calcite néoformée,
- *décarbonatation des hydrates cimentiers (AFm mais aussi gel C-S-H et ettringite contiennent aussi des carbonates),
- *perte d'eau due à la condensation des groupements hydroxyles de ces hydrates (notamment du gel C-S-H).

Remarque : plusieurs courbes ATG (éprouvettes A conservées sous et en milieu humide à 360 jours et éprouvettes B conservées en milieu humide à 13 et 90 jours) présentent une perte faible non clairement identifiée (de l'ordre de 1 à 2 % avec une pente douce), qui débute vers 700°C pour se terminer vers 800°C. Il peut s'agir soit d'une perte de CO₂ ou soit d'une condensation d'hydroxyles.

Pour permettre la déconvolution, il faudrait posséder une courbe standard de chaque contribution (dans chaque milieu de conservation), en suivant l'exemple donné par Taylor et al. [TAY85].

Deux solutions auraient pu simplifier les phénomènes, mais n'ont pas été retenues car elles auraient modifié le comportement des cendres :

*élimination à 500°C des imbrûlés avant la confection des mélanges. Mais la réactivité des cendres s'en trouverait probablement modifiée. De toute manière cette procédure serait coûteuse à grande échelle, donc irréalisable.

*conservation des éprouvettes à l'abri du CO₂ atmosphérique. Il n'y aurait pas eu pas de calcite néoformée, ni d'hydrates cimentiers contenant des carbonates. Mais les spécifications du contrat à l'origine de cette étude étaient de travailler sans conditions particulières, concernant la teneur en CO₂ des milieux de conservation.

- Simplifications : compte tenu du fait que le CO₂ atmosphérique se fixe préférentiellement sur la phase la plus basique, c'est à dire la chaux, que la calcite de néoformation apparaît toujours quel que soit l'échantillon de manière relativement abondante, la perte de masse entre 450°C et 800°C est attribuée à la décarbonatation de la calcite (initiale et néoformée) et à la combustion des imbrûlés estimés à 1 %. La perte de CO₂ des hydrates carbonatés est donc négligée.

- Conséquences : pour les échantillons anciens ayant consommé la majorité de leur chaux, mais contenant des hydrates carbonatés (éprouvettes B conservées en milieu ambiant,

humide et sous eau à 210 jours, éprouvettes A, B et C conservées sous eau à 360 jours, éprouvettes A conservées en milieu humide à 360 jours et les éprouvettes C conservées sous eau à 720 jours)

*la calcite sera surdosée,

*la chaux fixée par l'ettringite et le gel C-S-H est donc sous dosée,

*la quantité de C-S-H est également sous dosée,

*la quantité de SiO₂ vitreuse restante est donc surestimée,

Notons que cette perte de masse, provenant de la décarbonatation des hydrates est relativement faible (de l'ordre de 1 à 5 % suivant les éprouvettes analysées). Par exemple d'après les résultats trouvées au chapitre VI (résultats DRX et MEB essentiellement), les éprouvettes B âgées de 210 jours, conservées sous eau, contiennent plus de monocarbonate que celles conservées en milieu humide. Ce fait est également visible sur les courbes ATG (Figure VII-3). Ainsi, si on regarde attentivement ces courbes, on constate que la perte due uniquement au CO₂ de la calcite (pente importante) est du même ordre de grandeur en milieu humide et sous eau alors que la perte située entre 450°C et 600°C (pente douce) est plus importante sous eau.

Compte tenu de la précision des résultats les compositions minéralogiques sont arrondies à l'unité.

• DETAILS DES CALCULS

L'exploitation des courbes ATG mènent aux compositions minéralogiques exprimées en pourcentage massique. Dans les équations qui suivent, pour éviter toute confusion entre concentration en pourcentage massique et quantité en grammes la nomenclature suivante est adaptée :

- [espèce chimique] pour une quantité de l'espèce chimique exprimée en grammes,
- (espèce chimique) pour une proportion de l'espèce chimique exprimée en pourcentage massique.

- **Eau libre (séchage sous azote)** : lors du séchage sous azote à température ambiante le gel C-S-H et l'ettringite perdent une partie de l'eau qu'ils contiennent. Selon Taylor et Mohan [TAY85] le gel C-S-H en perd 52 % quand on passe d'un milieu de conservation saturé en eau à un milieu contenant 11 % d'humidité relative. L'ettringite $C_6A\bar{S}_3H_{32}$, quant à elle, en perd 6,2 % dans les mêmes conditions (ce qui correspond à la perte de 2 molécules d'eau par unité formulaire). Les phases AFm, toujours selon [TAY85] et dans les mêmes conditions, n'en perdent pas.

Le séchage effectué sous azote sec à température ambiante qui peut être considéré équivalent à un milieu contenant 11 % d'humidité relative impose de prendre, la formulation $C_6A\bar{S}_3H_{30}$ et non pas $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ pour l'ettringite, et un rapport C/H de 0,8 et non de 0,6, 0,5 ou 0,4 respectivement pour un milieu ambiant, humide ou sous eau (voir Tableau A2-6) pour le gel C-S-H.

- **Eau liée** : correspond à $(H_2O)_{(ATG, 18^\circ C-450^\circ C)}$

Elle est déduite des pertes relatives de masse ATG entre 18°C et 450°C.

- **CO₂ et imbrûlés** : correspond à $(CO_2 + \text{imbrûlés})_{(ATG, 450^\circ C-800^\circ C)}$

Elle est déduite des pertes relatives de masse ATG entre 450°C et 800°C.

La proportion de CO₂ est donc :

$$(CO_2)_{(ATG, 450^\circ C-800^\circ C)} = (CO_2 + \text{imbrûlés})_{(ATG, 450^\circ C-800^\circ C)} - \frac{m_{[\text{imbrûlés}]}}{m_f},$$

m_f étant la masse finale d'un échantillon qui pèserait 100 grammes à 0 jour d'hydratation.

- **Déduction de la masse finale** :

La masse finale d'un échantillon qui pèserait 100 g à 0 jour d'hydratation et qui fixe de l'eau en formant des hydrates cimentiers et le CO₂ atmosphérique lors des réactions de carbonatation sera :

$$m_f = m_{ref} + \delta m[H_2O] + \delta m[CO_2] \quad (1)$$

où : m_{ref} est la masse de la référence ($m_{ref} = 100$ grammes),
 $\delta m[H_2O]$ la quantité d'eau échangée avec le milieu extérieur,
 $\delta m[CO_2]$ la masse supplémentaire due au CO_2 atmosphérique.

La masse de référence m_{ref} se compose de la masse m_0 de matière sèche et décarbonatée, de la masse d'eau $m_0[H_2O]$, de celle de CO_2 $m_0[CO_2]$ et d'imbrûlés [imbrûlés] contenues dans la référence :

$$m_{ref} = m_0 + m_0[H_2O] + m_0[CO_2] + m[\text{imbrûlés}] \quad (2)$$

Les valeurs de chaque contribution composant les 100 grammes des références A, B, C se situent dans le Tableau A2-7 et sont issues en partie du Tableau A2-4.

TABLEAU A2-7

Masse de matière sèche et décarbonatée (m_0), masse d'eau ($m_0[H_2O]$), de CO_2 ($m_0[CO_2]$) et d'imbrûlés contenue dans chaque référence

	A_0	B_0	C_0
m_0	84,4 g	78,5 g	84,1 g
$m_0[H_2O]$	6,4 g	9,3 g	7,1 g
$m_0[CO_2]$	8,2 g	11,2 g	7,8 g
m [imbrûlés]	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Total	100,0 g	100,0 g	100,0 g

D'après les équations (1) et (2) on a :

$$1 = \frac{m_0 + m_0[H_2O] + m_0[CO_2] + m[\text{imbrûlés}]}{m_f} + \frac{\delta m[CO_2]}{m_f} + \frac{\delta m[H_2O]}{m_f}$$

soit

$$1 = \frac{m_0}{m_f} + \frac{m_0[CO_2] + \delta m[CO_2] + m[\text{imbrûlés}]}{m_f} + \frac{m_0[H_2O] + \delta m[H_2O]}{m_f}$$

Les valeurs des deux derniers termes du membre de droite de cette équation sont obtenues directement par ATG. Le premier, $\frac{m_0[CO_2] + \delta m[CO_2] + m[\text{imbrûlés}]}{m_f} = (CO_2 + \text{imbrûlés})_{(ATG, 450^\circ C-800^\circ C)}$, est obtenu par la mesure des pertes relatives de masse (directement lues sur les courbes) entre $450^\circ C$ et $800^\circ C$, le deuxième, $\frac{m_0[H_2O] + \delta m[H_2O]}{m_f} = (H_2O)_{(ATG)}$,

18°C-450°C), est obtenu par la mesure des pertes relatives de masse entre 18°C et 450°C. Il est donc possible d'une part, d'estimer la masse finale m_f d'un échantillon de référence sachant qu'il pèse 100 grammes initialement (à $t=0$), d'autre part, d'estimer les valeurs des rapports $\frac{\delta m[\text{CO}_2]}{m_f}$ et de $\frac{\delta m[\text{H}_2\text{O}]}{m_f}$, qui représentent les proportions de CO_2 et de H_2O respectivement, apportés par le milieu extérieur.

- Exemple : pour l'éprouvette B conservée en milieu humide après 210 jours d'hydratation, les valeurs se trouvent dans le Tableau VII-1 et sont déduites de la courbe ATG (Figure VII-1).

$$\frac{m_0[\text{H}_2\text{O}] + \delta m[\text{H}_2\text{O}]}{m_f} = 17,0 \% \text{ et } \frac{m_0[\text{CO}_2] + \delta m[\text{CO}_2] + m[\text{imbrulés}]}{m_f} = 13,6 \%$$

d'où une masse finale m_f de 113,1 g ($1 = \frac{78,5}{m_f} + 0,17 + 0,136$).

Et, le taux de H_2O liée apportée par le milieu extérieur $\frac{\delta m[\text{H}_2\text{O}]}{m_f}$ est de 8,8 %,

$$\left(\frac{9,3}{113,1} + \frac{\delta m[\text{H}_2\text{O}]}{m_f} = 0,17 \right).$$

Et, le taux de CO_2 apportée par le milieu extérieur $\frac{\delta m[\text{CO}_2]}{m_f}$ est de 2,8 %,

$$\left(\frac{11,2 + 1}{113,1} + \frac{\delta m[\text{CO}_2]}{m_f} = 0,136 \right).$$

- **Eau faiblement liée et gypse** : correspond à la perte relative de masse mesurée entre 18°C et 110°C. Elle n'est pas directement exploitée dans les calculs.

- **Déshydratation du gypse** : correspond à $(\text{H}_2\text{O})_{(\text{ATG}, 90^\circ\text{C}-110^\circ\text{C})}$, la perte relative de masse mesurée entre 90°C et 110°C. Elle permet de calculer la proportion de gypse restant.

$$(\overline{\text{CSH}}_2)_{\text{rest.}} = (\text{H}_2\text{O})_{(\text{ATG}, 90^\circ\text{C}-110^\circ\text{C})} \times \frac{M_{\text{gypse}}}{M_{\text{eau}}}$$

d'où la proportion de gypse consommée :

$$(\overline{\text{CSH}}_2)_{\text{cons.}} = \frac{[\overline{\text{CSH}}_2]_{t=0}}{m_f} - (\overline{\text{CSH}}_2)_{\text{rest.}}$$

- **Déshydratation des hydrates** : correspond à $(H_2O)_{(ATG, 110^\circ C-450^\circ C)}$.

La perte entre 110°C et 450°C n'est pas exploitée directement car elle provient de plusieurs hydrates, $\bar{C}SH_2$, CH et notamment les phases cimentières C-S-H, AFt, et AFm qu'il est impossible de différencier sur les courbes ATG car elles possèdent des pertes continues de la température ambiante à 450°C.

- **Déshydratation de la chaux** : correspond à $(H_2O)_{(ATG, 320^\circ C-420^\circ C)}$, la perte relative mesurée entre 320°C et 420°C.

La proportion de chaux restant dans l'éprouvette est donc :

$$(CH)_{rest.} = (H_2O)_{(ATG, 320^\circ C-420^\circ C)} \times \frac{M_{CH}}{M_H}$$

$$\text{celle consommée est : } (CH)_{cons.} = \frac{[CH]_{t=0}}{m_f} - (CH)_{rest.}$$

- **Décarbonatation et départ des imbrûlés** : correspond à $(CO_2 + \text{imbrûlés})_{(ATG, 450^\circ C-800^\circ C)}$, la perte relative mesurée entre 450°C et 800°C. Elle permet de déduire la proportion de calcite totale (celle étant présente initialement plus celle néoformée).

$$(CaCO_3)_{tot.} = (CO_2)_{(ATG, 450^\circ C-800^\circ C)} \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}}$$

La proportion de calcite néoformée est donc :

$$(CaCO_3)_{néo.} = (CaCO_3)_{tot.} - \frac{[CaCO_3]_{t=0.}}{m_f}$$

La proportion de chaux carbonatée est donc :

$$(CH)_{carb.} = (CaCO_3)_{néo.} \times \frac{M_{CH}}{M_{CaCO_3}}$$

- **Formation d'ettringite** : la proportion d'ettringite formée est déduite de la réaction stoechiométrique de formation de l'ettringite (équation A2-a). Comme l'échantillon est préalablement séché sous azote à température ambiante. La formule molaire retenue pour l'ettringite dans les calculs est donc $C_6A\bar{S}_3H_{30}$ et non $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (voir les commentaires précédents concernant le séchage sous azote).



La proportion de chaux fixée pour former l'ettringite est :

$$(CH)_{ettringite} = (\bar{C}SH_2)_{cons.} \times \frac{M_{CH}}{M_{gypse}}$$

et la proportion d'ettringite formée est $(C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{30}) = (C\bar{S}H_2)_{\text{cons.}} \times \frac{M_{\text{ettringite}}}{M_{\text{gypse}}}$

Lors de cette réaction, l'oxyde d'aluminium de la phase vitreuse est consommée :

$$(Al_2O_3)_{\text{cons.}} = (C\bar{S}H_2)_{\text{cons.}} \times \frac{M_{\text{alumine}}}{3 \cdot M_{\text{gypse}}}$$

La proportion d'alumine restant est donc :

$$(Al_2O_3)_{\text{rest.}} = \frac{[Al_2O_3]_{t=0}}{m_f} - (Al_2O_3)_{\text{cons.}}$$

- Formation du gel $C_xS_1H_z$:



Le rapport x/z est fixé à 0,8 pour un échantillon séché sous azote à température ambiante (voir les commentaires précédents concernant le séchage sous azote).

Les valeurs de x qui varient suivant le type et l'âge de l'éprouvette sont prises dans le Tableau A2-6).

La proportion de chaux formant le gel est la proportion de chaux consommée diminuée de celle pour former l'ettringite.

$$(CH)_{\text{gel.}} = (CH)_{\text{cons.}} - (CH)_{\text{ettringite}}$$

d'où la proportion de C-S-H formé :

$$(CSH) = (CH)_{\text{gel}} \times \frac{M_{\text{gel}}}{x \cdot M_{\text{CH}}}$$

La proportion d'oxyde de silicium consommée est donc :

$$(SiO_2)_{\text{cons.}} = \frac{(CH)_{\text{gel}}}{x} \times \frac{M_{\text{silice}}}{M_{\text{CH}}}$$

Celle d'oxyde de silicium restante est donc :

$$(SiO_2)_{\text{rest.}} = \frac{[SiO_2]_{t=0}}{m_f} - (SiO_2)_{\text{cons.}}$$

- La proportion de phases AFm n'est pas quantifiable étant donné qu'à la perte mesurée par ATG dans la zone de température 110°C-450°C correspondant à leur déshydratation s'ajoute celle des phases AFt et du C-S-H.

☆ MASSES MOLAIRES (G/MOL)

CaO	56,08
Ca(OH) ₂	74,08
CaSO ₄	136,15
CaSO ₄ .2H ₂ O	172,15
CaCO ₃	100,08
SiO ₂	60,09
(Al ₂ O ₃) ₃ (SiO ₂) ₂	426,06
Al ₂ O ₃	101,96
Fe ₃ O ₄	231,50
Fe ₂ O ₃	159,70
SO ₃	80,07
(CaO) ₆ (Al ₂ O ₃)(SO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃₂	1254,65
CO ₂	44,0
H ₂ O	18,0

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABRÉVIATIONS

ACI : American Concrete Institute.

CANMET : Centre Canadien de la Technologie des Minéraux et de l'Énergie (Canada Centre for Mineral and Energy Technology).

CERCHAR : Centre d'Études et de Recherches du Charbon.

ICCC : Congrès International sur la Chimie des Ciments.

ICFSS : CANMET/ACI International Conference on use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete.

ISCC : Proceedings of the International Symposium on the Chemistry of Cement.

MRS : Materials Research Society Symposium Proceedings : Fly Ash and Coal Conversion By Products : Characterization, Utilization and Disposal.

SCC : Symposium on the Chemistry of Cements.

RÉFÉRENCES

- [**ADA98**] : P. Adamiec, Thèse de l'École des Mines d'Alès, "Caractérisation d'une cendre volante silico-alumineuse et reconstruction. - Corrélation avec les caractéristiques gito-minéralogiques du charbon." (1998).
- [**AHM68**] : S. J. Ahmed, L. S. Dent Glasser et H. F. W. Taylor, 5^{ème} ISCC (4 volumes), Tokyo (Japon), Ed. par Cement Association of Japan, Tokyo (1969), **II-77** (supplementary paper), pp. 118-27 (1968).
- [**ALO86**] : J. L. Alonso, RILEM Committee 67 FAB, Report Task Group n°1, (1986).
- [**AIT68**] : P. C. Aïtcin, A. Carles-Gibergues et G. Garnier, Am. Miner., **53**, (1968).
- [**AIT86**] : P. C. Aïtcin, F. Autefage, (A. Carles-Gibergues et A. Vaquier), 2^{ème} ICFSS, Madrid, **SP-91 (I)**, pp. 91-114 (1986).
- [**ARJ97**] : P. Arjunan, M. R. Silsbee et D. M. Roy, 10^{ème} ICC (4 volumes), Göteborg (Suède), Ed. par H. Justnes, **3v020**, (1997).

- [AND78] : Andrieux, CETE Nord-Picardie Colloque International sur l'utilisation des sous-produits et déchets dans le génie civil, organisé par le LCPC et l'ENPC, "Utilisation des cendres volantes en techniques routières" (1978).
- [ANG91] : R. J. Angel, R. K. McMullan et C. T. Prewitt, *American Mineralogist*, **76**, pp. 332-342 (1991).
- [ATK91] : M. Atkins, F. P. Glasser et A. Kindness, *MRS*, **212**, p. 387 (1991).
- [BAN92] : T. Ban et K. Okada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, pp. 227-230 (1992).
- [BAN93] : T. Ban et K. Okada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76 (10)**, pp. 2491-96 (1993).
- [BAR82] : J. Baron et R. Sauterey, *Le Béton Hydraulique - Connaissance et Pratique*, Presse de l'école nationale des Ponts et Chaussées, Paris, chapitre 13 par R. Dron et I. A. Voinovitch, pp 237-245.
- [BARO94] : V. Baroghel-Bouny, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, "Caractérisation Microstructurale et Hydrique des Pâtes de Ciment et des Bétons Ordinaires et à très Hautes Performances" (1994).
- [BARR83] : P. Barret, D. Bertrandie et D. Beau, *Cem. Con. Res.*, **13**, pp. 789-800 (1983).
- [BEND93] : J. A. Bender, J. K. Solem, G. J. McCarthy, M. C. Oseto et J. E. Knell, *Advances in X-Ray Analysis*, **36**, pp. 343-353 (1993).
- [BENT79] : A. Bentur et R. L. Berger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, p. 117 (1979).
- [BER86] : E. E. Berry et V. M. Malhotra, *CANMET*, **SP 85-3** (1986).
- [BLO93] : J. blondin, rapport final "Caractérisation des sous-produits résultant de la combustion en lit fluidisé - Comparaison et discussion des modes opératoires appliquées", Convention CECA n°7220-ED/307, CERCHAR (1993).
- [BOC94] : S. Bocquet, DESS INSA-UPS Toulouse, "Caractérisation et valorisation des cendres volantes issue de la centrale thermique de Loire sur Rhône" (1994).
- [BOE66] : J. H. De Boer et B. C. Lippens, *J. Coll. Interf. Scien.*, **21**, p. 405 (1966).
- [BRO86] : P. W. Brown, 8^{ème} ICCO (6 volumes), Rio de Janeiro (Brésil), Ed. par Abila Gra Grafica e Editora, Rio de Janeiro (1986), **III**, (Thème 2) pp. 231-38 (1986).
- [BRU38] : S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Am. Soc.*, **60**, p. 309 (1938).
- [BUH71] : R. Buhlert et H.-J. Kuzel, *ZKG*, **2**, pp. 83-85 (1971).
- [BUS85] : S. M. Bushnell-Watson et J. H. Sharp, *Thermochimica Acta*, **93**, p. 613 (1985).
- [CAM77] : W. E. Cameron, *American Mineralogist*, **62**, pp. 747-755 (1977).
- [CARG81] : A. Carles-Gibergues, Thèse de Doctorat d'Etat INSA UPS Toulouse, "Les ajouts dans les microbétons : influence sur l'auréole de transition et sur les propriétés mécaniques" (1981).
- [CARG90] : A. Carles-Gibergues et B. Husson, *Annales de l'ITBTP*, **488**, p. 14-27 (1990).
- [CARG94] : A. Carles-Gibergues et C. Delsol, *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, **193**, pp. 13-20 (1994).
- [CARL60] : E. T. Carlson et J. A. Berman, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **64A**, pp. 333-341 (1960).
- [CAU88] : P. Caussin, J. Nusinovici et D. W. Beard, *Advances in X-ray Analysis*, **31**, p.423 (1988).

- [CHU90] : M. Y. Chughtai, Klaus-Werner, C. Schmid, Proceedings : SO₂ Control Symposium, EPRI GS 6963, Project 982, **1**, p. 3A-3 (1990).
- [CHL96] : M. Chloup-Bondant, Thèse de l'université de Nancy I, "Etude des mécanismes réactionnels dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence d'un filler calcaire" (1996).
- [CHU74] : F. H. Chung, J. Appl. Cryst., **7**, p. 519 (1974).
- [CON82] : M. Conjeaud, Séminaire International "Aluminates de calcium", Turin (Italie), Ed. par M. Murat, A. Bachiorrini, B. Guilhot, A. Negro, M. Regourd et M. Soustelle, pp. 171-181 (1982).
- [CUS76] : L. Cussino, M. Murat et A. Negro, Il Cemento, **73 (2)**, p. 77 (1976).
- [DAM93] : D. Damidot et F. P. Glasser, Cem. Con. Res., **23**, pp. 221-238 (1993).
- [DAN69] : J. M. Daniels et A. Rosencwaig, J. Phys. Chem. Solids, **30**, pp. 1561-71 (1969).
- [DAV37] : R. E. Davis, R. W. Carlson, J. W. Kelly et H. E. Davis, Proc.ACI., **33**, pp. 577-612 (1937).
- [DELO70] : J. F. Delon et J. M. Cases, J. Chimie Phys., **4**, p. 662 (1970).
- [DELS95] : C. Delsol, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, "Perspectives d'emploi en génie civil des cendres volantes de centrales thermiques équipées de systèmes de désulfuration primaire" (1995).
- [DIA81a] : S. Diamond, "The Characterization of Fly Ashes", Symposium N. Annual MRS Meeting, Ed. S. Diamond, pp. 12-23 (1981a).
- [DIA76] : S. Diamond, Proc. Conf. (Cem. And Concr. Assn.), pp. 2-30 (1976).
- [DIA83] : S. Diamond, Cem. Con. Res., **13**, pp. 459-464 (1983).
- [DIA81b] : S. Diamond et F. Lopez-Fores, "On the Distinction in Physical and Chemical Characteristics Between Lignitic and Bituminous Flyashes", Symposium N. MRS, Ed. S. Diamond, pp. 34-44 (1981b).
- [DOR79] : R. H. Doremus, "Treatise in Materials Science and Technology", Ed. par M. Tomozawa et R. H. Doremus (Academic Press, USA), **17**, Class II (1979).
- [DOW95] : E. Dowty, ATOMS for Windows. Version 3.1 Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663 USA, (1995).
- [DUD88] : M.J. Dudas et C.J. Warren, "Submicroscopic structure and characteristics of intermediate calcium fly ashes", MRS, **113**, pp. 309-316 (1988).
- [EDG71] : R. A. Edge et H. F. W. Taylor, Acta Cryst., **B 27**, pp. 594-601 (1971).
- [ENG85] : G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F. G. Wihsmann, M. Mägi, A. Samoson et E. Lippma, Physics and Chemistry of Glasses, **26**, pp. 56-63 (1985).
- [EVA92] : M. Evain, Programme Ufit V1.3, Institut des Matériaux de Nantes, Nantes, France, (1992).
- [FEL66] : R. F. Feldman et V. S. Ramachandran, J. Am. Ceram. Soc., **49 (5)**, p. 268 (1966).
- [FISR82] : R. Fischer et H-J. Huzel, Cem. Con. Res., **12**, p. 517 (1982).

- [FISX94] : R. X. Fischer, H. Schneider et M. Schmücker, *American Mineralogist*, **79**, pp. 983-990 (1994).
- [FRO81] : G. Frohnsdorff et J. R. Clifton, "Fly Ash in Cements and Concretes : Technical Needs and Opportunities", U.S. Dept Commerce. NBSIR, 81-2239., 27 pages (1981).
- [FUM64] : F. G. Fumi, M. P. Tosi, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, pp. 31-43 (1964).
- [GER88] : R. Gérardin, A. Bonazebi, E. Million, J. F. Brice, O. Evrard et J. P. Sanchez, *Journal of Solid State Chemistry*, **78**, pp. 154-63 (1989).
- [GRANG65] : M. M. Granger et J. Protas, *Acta Cryst.*, **B 25**, pp. 1943-51 (1965).
- [GRAND80] : J. Grandet et J. P. Ollivier, *Cem. Con. Res.*, **10**, pp. 759-770 (1980).
- [GOM98a] : S. Gomes, M. François, O. Evrard et C. Pellissier, *Cem. Con. Res.*, **28**, pp. - (1998a).
- [GOM98b] : S. Gomes, M. François, O. Evrard et C. Pellissier, *Annales BTP*, **5**, pp. 27-47 (1998b).
- [GRU89] : M. Grutzeck, A. Benesi et B. Fanning, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72 (4)**, pp. 665-68 (1989).
- [GUO91] : J. Guo, C. Ye, Z. He, F. Chen, Z. Wang et G. Liu, *Chinese Science Bulletin*, **36 (17)**, pp. 1467-70 (1991).
- [GUT84] : W. A. Gutteridge, *Proceedings of the British Ceramic Proceedings*, **35**, p. 11 (1984).
- [HAN77] : "Handbook of Chemistry and Physics", Ed. par Robert C. Weast, 57^{ème} édition (1976-77).
- [HAR86] : A. M. Harrison, N. B. Winter et H. F. W. Taylor, 8^{ème} ICCE (6 volumes), Rio de Janeiro (Brésil), Ed. par Aba Gra Grafica e Editora, Rio de Janeiro (1986), **IV**, pp. 170-75 (1986).
- [HEM85] : R. T. Hemmings, *Symposium T. MRS Meeting*, **65**, (1985).
- [HEM87] : R. T. Hemmings et E. E. Berry, *MRS "On the Glass in Coal Fly Ashes : Recent Advances"*, **113**, pp. 3-38 (1987).
- [HEM88] : R. T. Hemmings et Berry, "Fly Ash and Coal Conversion By-Products : Characterization, Utilization and Disposal", Ed. par G. J. McCarthy, F. P. Glasser, D. M. Roy et R. .T. Hemmings, (*Mater. Res. Soc. Proc.* **113**, Pittsburgh, PA 1988) pp. 3-38 (1988).
- [HEM89] : R. T. Hemmings, E. E. Berry, B. J. Cornelius et D. M. Golden, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **136**, p. 141 (1989).
- [HUB85] : F. H. Hubbard, R. K. Dhir et M. S. Ellis, *Cem. Concr. Res.*, **15**, p. 185 (1985).
- [HUL80] : L. D. Hulett et A. J. Weinberger, *Environmental Science & Technology*, **14**, p. 965 (1980).
- [HUS91] : B. Husson, Thèse de Doctorat INSA Toulouse, "Utilisation des cendres volantes à sulfites de calcium dans les bétons hydrauliques" (1991).

- [JAY95] : I. Jaymes, A. Douy, D. Massiot et JP. Coutures, J. Chim. Phys., **92**, pp. 1851-54 (1995).
- [JAY96] : I. Jaymes, A. Douy, D. Massiot et JP. Coutures, Journal of Non Crystalline Solids, **204**, pp. 125-134 (1996).
- [JEN81] : H. M. Jennings, B. J. Dalgleish et P. L. Pratt, J. Am. Ceram. Soc., **64**, p. 567 (1981).
- [JOH80] : K. E. Johansson, T. Palm, P.-E. Werner, J. Phys. E : Sci. Instrum., **13**, p. 1289 (1980).
- [KLU90] : F. J. Klug, S. Prochazka et R. H. Doremus, "Mullite and Mullite Matrix Composites", Ed. The American Ceramic Society (Auteurs : S. Somiya, R. F. Davis et J. A. Pask), p. 15 (1990).
- [KON90] : R. Kondo, S. Ohsawa, 5^{ème} ISCC, (4 volumes), Tokyo (Japon), Ed. par Cement Association of Japan, Tokyo (1969), **4**, p. 255 (1969).
- [KUZ69] : H.-J. Kuzel, Thèse de l'université de *Frankfurt*, "Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate" (1969).
- [KUZ91] : H. J. Kuzel et H. Pöllmann, Cem. Con. Res., **21**, p. 885-95 (1991).
- [LAN18] : I. Langmuir, J. Am. Soc., **40**, p. 1361 (1918).
- [LAR95] : J. L. Larosa-Thompson et M. W. Grutzeck, World Cement Research and Development, p. 65 (novembre 1995).
- [LEA38] : M. F. Lea, The Chemistry of Pozzolans, 2^{ème} SCC, Stockholm (Suède), Ed. par Ingeniörsve-tenskapsakademien, Stockholm (1939), pp. 460-483 (1938).
- [LEA70] : M. F. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", 3rd Ed (727 pages), Edward Arnold Ltd, London, chapitre **14**, pp. 414-53 (1970).
- [LEC96] : I. Lecuyer, S. Bicocchi, P. Ausset et R. Lefevre, Waste Management & Research, **14**, p. 15-28 (1996).
- [LEG96] : M. Leguil, Thèse de l'université de Nancy I, "Etude des mécanismes réactionnels de l'hydratation de l'anhydrite naturelle de Faulquemont en présence de silicates et aluminates calciques. Applications aux chapes autolissantes" (1996).
- [LUC98] : D. Lucot, M. Bondant, O. Evrard et B. Dupré, Adv. Cem. Bas. Mat., à paraître (1998).
- [LON82] : P. Longuet, B. Thuret, Séminaire International "Aluminates de calcium", Turin (Italie), Ed. par M. Murat, A. Bachiarrini, B. Guilhot, A. Negro, M. Regourd et M. Soustelle, pp. 241-259 (1982).
- [MAL60] : G. Malquori, 4^{ème} ICCS, Washington, **II**, pp. 983-1000 (1960).
- [MAN69] : W. Manns et K. Wesche, 5^{ème} ISCC (4 volumes), Tokyo (Japon), Ed. par Cement Association of Japan, Tokyo (1969), **3**, p. 385 (1969).
- [MAS80a] : F. Massazza, 7^{ème} ICCS (4 volumes), Paris, Ed. Septima, Paris (1980-1981), **IV** (Thème IV), pp. 85-90 (1980a).

- [MAS80b] : F. Massazza, R. Sersale, K. Takemoto, A. M. Dimitriev, P. Longuet, R. Magnan et J. Skalny, 7^{ème} ICCG (4 volumes), Paris, Ed. Septima, Paris (1980, 1981), **IV** (Thème IV), pp. 91-96 (1980b).
- [MCC94] : G. J. McCarthy et J. K. Solem-Tishmack, *Advances in Cement and Concrete*, pp. 103-121 (1994).
- [MCM94] : P. F. McMillan, "Application of NMR Spectroscopy to Cement Science", Ed. par P. Colombet et A. R. Grimmer, p. 104 (1994).
- [MOE64] : H. Moenke, *Nat. Wiss.*, **51**, p. 239 (1964).
- [MOR90] : N. Morimoto, Y. Nakajima et M. Kitamura, *Ceram. Trans.*, **6**, pp. 115-24 (1990).
- [MUR82] : M. Murat, Séminaire International "Aluminates de calcium", Turin (Italie), Ed. par M. Murat, A. Bachiorrini, B. Guilhot, A. Negro, M. Regourd et M. Soustelle, pp. 59-64 (1982).
- [NEG82] : A. Negro et A. Bachiorrini, *Cem. Con. Res.*, **12**, p. 677 (1982).
- [NEW82] : N. G. Newberry, D. R. Peacor, E. J. Essene et J. W. Geissman, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **80**, pp. 334-340 (1982).
- [ODL80] : I. Odler et R. Wonneman, 7^{ème} ICCG (4 volumes), Paris, Ed. Septima, Paris (1980, 1981), **IV**, p. 510 (1980).
- [OLL82] : J. P. Ollivier, J. C. Maso, Séminaire International "Aluminates de calcium", Turin (Italie), Ed. par M. Murat, A. Bachiorrini, B. Guilhot, A. Negro, M. Regourd et M. Soustelle, pp. 210-18 (1982).
- [PAD92] : S. Padlewski, V. Heine et G. D. Price, *Phys. Che. Miner.*, **18**, pp. 373-378 (1992).
- [PAP91] : S. Papayanakis, thèse de l'université de Nancy I "Réactivité de l'anhydrite naturelle et sa valorisation en tant que matériau de construction" (1991).
- [PAT88] : R. G. Patel, D. C. Killoh, L. J. Parrot, W. A. Gutteridge, *Analyt. Chem.*, **33**, p. 877 (1988).
- [PAU82] : A. Paul, "Chemistry of glasses", Ed. par Chapman et Hall, London, 293 pp. (1982).
- [PIE90] : H. S Pietersen, A. L.A. Fraay et J. M. Bijen, *MRS*, **178**, pp. 139-157 (1990).
- [PIE92] : H. S Pietersen, A. P. M. Kentgens, G. H. Nachtegaal, W. S. Veeman et J. M. J. M. Bijen, 4^{ème} ICFSS, Istanbul, **SP 132-44**, pp. 795-812 (1992).
- [POL89] : H. Pöllmann, H.-J. Kuzel et R. Wenda, *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, **160** (2), pp. 133-158 (1989).
- [POP87] : S. Popovics et B. Greta, "X-ray and neutron structure analysis in material science", Ed. par J. Hasek, Plenum press, New York, pp. 29-41 (1989).
- [QIA88] : J. C. Qian, E. E. Lachowski et J. P. Glasser, *MRS*, **113**, pp. 45-53 (1988).
- [QIA89] : J. C. Qian, E. E. Lachowski et J. P. Glasser, *MRS*, **136**, pp. 77-85 (1989).
- [RAM88] : V. S. Ramachandran, *Thermochemic. Acta*, **127**, p. 385 (1988).

- [REG86] : M. Regourd, 8^{ème} ICCC (6 volumes), Rio de Janeiro (Brésil), Ed. par Abla Gra Grafica e Editora, Rio de Janeiro (1986), **I**, pp. 200-229 (1986).
- [REN98] : G. Renaudin, thèse de l'université de Nancy I " " (1998) .
- [RIC84] : W. Richartz, Zement, Kalk, Cips **2**, pp. 62-71 (1984).
- [ROE51] : E. Roedder, Amer. Mineralogist., **36**, p. 282 (1951).
- [ROE52] : E. Roedder, Amer. J. Sci. Bowen, **435**, (1952).
- [ROD88] : S. A. Rodger et G. W. Groves, Advances in Cement Research, **1 (2)**, pp. 84-91 (1988).
- [SCHE81] : B. E. Scheetz, D. W. Strickler, M. W. Grutzeck et D. M. Roy, "Physical and Chemical Behavior of Selectively Etched Fly Ashes", Symposium N-MRS Meeting, Ed. S. Diamond, pp. 24-33 (1981).
- [SCHN92] : H. Schneider, L. Merwin et A. Sebald, J. Mater Sci., **27**, p. 805 (1992).
- [SCHR73] : L. Schröpfer, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band. 401, Heft 1, S.1-120 (1973).
- [SER80a] : R. Sersale, V. Sabatelli et G. L. Valenti, 7^{ème} ICCC (4 volumes), Paris, Ed. Septima, Paris (1980, 1981), **IV**, p. 546 (1980a).
- [SER80b] : R Sersale, 7^{ème} ICCC (4 volumes), Paris, Ed. Septima, Paris (1980, 1981), **I** (Thème IV-2), pp. 1-21 (1980b).
- [SHEB85] : F. A. Shebl, F. M. Helmy et U. Ludwig, Cem. Concr. Res., **15**, p. 747 (1985).
- [SHEL97] : G. M. Sheldrick, Program for the Refinement of Crystal Structure, University of Göttingen Germany (1997).
- [SHER88] : B. L. Sherrif et H. D. Grundy, Nature (London), **332 (28)**, pp. 819-22 (1998).
- [SIE82] : R. Sierra, Bull. Liaison LPC, **117**, pp. 77-81 (1982).
- [SLA91] : R. C. T. Slade et T. W. Davies, J. Mater. Chem., **1 (3)**, pp. 361-4 (1991).
- [SMID87] : D. K. Smith, Gerald G. Johnson Jr et Alexander Scheible, Power Diffraction, **2 (2)**, p. 73 (1987).
- [SMIK83] : K. A. Smith et al., Am. Miner., **68**, p. 1206 (1983).
- [SUZ85] : K. Suzuki, T. Nishikawa et S. Ito, Cem. Con. Res., **15**, p. 213 (1985).
- [TAK80] : K. Takemoto et H. Uchikawa, 7^{ème} ICCC (4 volumes), Paris, Ed. Septima, Paris (1980, 1981), **I** (Thème IV-2), pp. 1-29 (1980).
- [TAY85] : H. F. W. Taylor, K. Mohan et G. K. Moir, J. Am. Ceram. Soc., **68 (12)**, pp. 680-85 et pp. 685-90 (1985).
- [TAY87] : H. F. W. Taylor et A. B. Turner, Cem. Con. Res., **17**, p. 613 (1987).
- [TAY92] : S H. F. W. Taylor, Cement chemistry , Academic Press, Great Britain, pp. 384-96 ; p. 128...(1992).
- [TEN67] : N. Tenoutasse, Revue des Matériaux de Construction, **662** et **663**, (1967)
- [THE89] : A. Thedchanamoorthy, G. J. McCarthy, Advances in X-Ray Analysis, **32**, pp. 569-75 (1989).
- [TOK80] : M. Tokonami, Y. Nakajima et N. Morimoto, Acta Crystallogr. Sect. A :Found Crystallogr., **36**, pp. 270-76 (1980).

- [TUR56] : R. Turriziani et G. Schippa, *La Ricerca Scient.*, Italie, **26 (9)**, p. 2792 (1956).
- [UCH86a] : H. Uchikawa, 8^{ème} ICCC (6 volumes), Rio de Janeiro (Brésil), Ed. par Abla Grafica e Editora, Rio de Janeiro (1986), **I**, pp. 249-280 (1986a).
- [UCH86b] : H. Uchikawa, S. Uchida et S. Hanehara, 8^{ème} ICCC (6 volumes), Rio de Janeiro (Brésil), Ed. par Abla Grafica e Editota, Rio de Janeiro (1986), **IV**, pp. 245-250 (1986b).
- [VAQ70] : A. Vaquier et A. Carles-Gibergues, *Revue des Matériaux de Constructions*, **662**, pp. 1-6 (1970).
- [VEN84] : M. Venuat, "Adjuvants et traitements", Ed. M. Venuat, pp. 240-251 ; p. 234 ; pp. 272-77 (1984).
- [VOG85] : W. Vogel, "Chemistry of Glasses", Ed. par N. Kreidl (The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio), (1985).
- [WAT65]. : J. D. Watt et D. J. Thorne, *J. Appl. Chem.*, **15**, p. 585 (1965).
- [WIN79] : J. K. Winter et S. Ghose, *American Mineralogist*, **64**, pp. 573-586 (1979).
- [XU93]. : A. Xu et S. L. Sarkar, "Hydration And Properties of Fly Ash Concrete", pp. 175-225 (1993).

NORMES

- ASTM C25 : Norme américaine concernant le dosage de la chaux libre (saccharose).
- ASTM C618 : Norme américaine concernant le classement des cendres volantes.
- EN 196-2 : "Analyse chimique des ciments" - Méthodes d'essais des ciments (dosage des sulfates).
- EN 451-1 : "Méthode d'essai des cendres volantes - Partie 1 : Détermination de l'oxyde de calcium libre" (acétylacétate d'éthyle) (1992).
- NF P 15-472 : = EN 196-2 (1990).
- NF P 95-461 : Norme française concernant le dosage de la chaux libre (saccharose).

Mademoiselle GOMES Sandrine

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en PHYSIQUE ET CHIMIE DE LA MATIÈRE ET DES MATÉRIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 21 octobre 1998 n° 85

Le Président de l'Université



Résumé

Des essais de désulfuration dite "primaire" et "mixte" à partir de systèmes pilotes installés sur les chaudières des centrales thermiques de La Maxe (banlieue de Metz) et de Loire-sur-Rhône (sud de Lyon), ont été réalisés par EDF dans le but de diminuer les rejets de dioxyde de soufre dans l'atmosphère. Les cendres issues de désulfuration sont différentes des cendres volantes silico-alumineuses classiques généralement valorisées dans le domaine du génie civil.

Notre travail a donc consisté d'abord à caractériser ces nouvelles cendres et ensuite à étudier les réactions d'hydratation dont elles sont le siège quand elles sont mélangées avec l'eau, afin de déterminer si elles sont également valorisables. Nous avons montré que :

- ✎ la cendre silico-calcaïque de désulfuration primaire est équivalente à un mélange de cendre silico-alumineuse et de phases calcaïques (calcite, chaux vive, anhydrite),
- ✎ la réactivité du verre silico-alumineux potassique de la partie silico-alumineuse est certainement favorisée par la présence de domaines, à l'échelle du micron, fortement enrichis en fer ou en calcium et par l'existence, à l'échelle nanométrique, de gradients de composition,
- ✎ la mullite contenue dans la partie silico-alumineuse a une composition classique mais incorpore des impuretés (titane et fer). La magnétite apparaît fortement substituée en magnésium,
- ✎ la cendre sulfitée de désulfuration mixte a déjà débuté les réactions de prise hydraulique et de plus renferme du chlorure de calcium. Son avenir dans le domaine du génie civil est compromis.

Une étude des phénomènes d'hydratation de la cendre silico-calcaïque a ensuite été réalisée. Nous avons suivi l'évolution des phases hydratées formées en montrant l'importance de la composition initiale, du taux d'humidité relative du milieu de conservation, du CO₂ atmosphérique (système ouvert) et du temps (aspect cinétique). Les éprouvettes confectionnées sont suivies de façon qualitative (DRX, DSC, MEB), de façon semi-quantitative (mise au point d'une méthode d'exploitation des courbes ATG) et par des mesures de résistance en compression. Les résultats ont montré :

- ✎ l'importance d'une atmosphère saturée en humidité durant la longue période de dissolution de la phase vitreuse et de précipitation des hydrates (ettringite, CSH, phases AFm),
- ✎ la formation rapide et prioritaire d'ettringite devant celle du CSH, plus lente,
- ✎ qu'aucun phénomène de gonflement ou de fissuration n'a été observé,
- ✎ que la décomposition néfaste de l'ettringite est évitée sous eau et uniquement pour les éprouvettes riches en chaux en milieu humide.

En conclusion, les propriétés d'hydratation de la cendre silico-calcaïque (Rc~30 MPa) pourraient faire de ce matériau un sous-produit valorisable dans des applications du génie civil.

Mots clés : cendres volantes de classe F, désulfuration, phase vitreuse, mullite, magnétite, réactions d'hydratation, réactions pouzzolaniques, carbonatation, humidité relative, chaux, calcite, anhydrite, gypse, ettringite, CSH, AFm, DRX, DSC, MEB, MET, ATG.