

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des sciences de l'ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par : RABEHI Bahia

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

Filière : science et génie des matériaux

Option: Matériaux

TITRE

**Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin
de Djebel Debbagh**

Devant le jury composé de :

Mr	Ayadi	Azzedine	Pr	Université de Boumerdes	Président
Mr	Boumchedda	Khaled	Pr	Université de Boumerdes	Directeur de thèse
Mr	Boucheffa	Youcef	Pr	EMP/B. Elbahri	Examineur
Mr	Chaid	Rabah	Pr	Université de Boumerdes	Examineur
Mr	Bederina	Madani	MC/A	Université de Laghouat	Examineur
Mr	Amara	khaled	MC/A	CU/ Ain Témouchent	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur K. BOUMCHEDDA, Professeur à l'université de Boumerdes, pour la confiance et l'attention qu'il m'a accordées tout au long de ce travail, son aide et son sens de la motivation m'ont été très utiles pour mener à terme ce travail.

J'adresse également mes remerciements les plus vifs à Monsieur A. AYADI, Professeur à l'université de Boumerdes, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Mes remerciements vont également à monsieur Y. BOUCHEFFA, professeur à l'école militaire polytechnique de Bordj Elbahri, à monsieur R. CHAID professeur à l'université de Boumerdes, à monsieur M. BEDERINA, maître de conférences à l'université de Laghouat et à monsieur K. AMARA, maître de conférences au centre universitaire de Ain Témouchent d'avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à expertiser ce travail de thèse.

Enfin, Je remercie tous mes enseignants de graduation et post graduation de l'université de Boumerdes.

Je souhaite enfin exprimer ma gratitude envers tous ceux qui ont cru en moi

A mes parents

Mon époux

Mes trois enfants Meriem, Yacine et Hadjer.

A mes frères et sœurs

Résumé

Cette thèse étudie les potentialités réfractaires du kaolin de Djebel debbagh qui est localisé dans la wilaya de Guelma. Ce kaolin est fortement souillé par du manganèse ce qui lui confère une coloration noire aussi bien sur le cru que sur le cuit. Cet état lui interdit son utilisation dans les industries grandes consommatrices du kaolin, comme le papier et la porcelaine. Les travaux de caractérisation menés par les analyses de DRX, ATD-ATG, et dilatation thermique, ainsi que l'étude de ses propriétés céramiques, indiquent que ce kaolin, nommé DD3, présente une composition et un comportement thermique qui lui permet d'être employé pour l'élaboration de matériaux réfractaires. Des essais d'élaboration et de caractérisation de réfractaires montrent que ce kaolin, constitue une véritable matière première réfractaire. A ce titre nous avons développé une méthode d'élaboration de matériaux réfractaires cellulaires basée sur la création de porosité cellulaire à température ambiante. Cette technique prévoit l'addition dans la barbotine, d'un agent moussant ainsi qu'un liant réfractaire pour stabiliser la mousse obtenue, ce qui maintient la structure cellulaire formée. Le traitement thermique consolide cette structure, pour donner le réfractaire cellulaire.

D'autres études sont menées dans le cadre de l'utilisation du kaolin DD3 dans les produits cimentaires et les bétons hautes performances. Le kaolin DD3 se révèle avoir une activité pouzzolanique élevée, pour être utilisé dans les formulations de matériaux cimentaires de performances élevées à base de métakaolin de DD3. La température de 750°C permet de conférer au kaolin DD3 une bonne réactivité, son utilisation comme substituant de ciment, améliore les performances mécaniques et la durabilité des mortiers. Les compositions de bétons élaborés par addition de métakaolin DD3 présentent des performances physico mécaniques et une tenue thermique élevée.

Mots clés: kaolin, réfractaire, macroporosité, activité pouzzolanique, performances, béton.

Abstract

This thesis explores the refractory potential of kaolin Jebel debbagh which is located in the province of Guelma. This kaolin is known to be rich in alumina but it is highly contaminated by manganese which gives it a black color on the raw and after calcination. This state forbade its use in major consuming industries of kaolin such as paper and porcelain. Characterization works carried out by the analysis of XRD, DTA-TGA, and thermal expansion, and the study of its ceramic properties indicate that this kaolin has a composition and thermal behavior that allows it to be used for the development refractory materials. The elaboration and characterization of refractory based on kaolin DD3 show that DD3 constitutes a real refractory raw material. For this reason we have developed a method for production of a cellular refractory materials based on the creation of cell porosity at room temperature. The method used for the preparation of ceramic which provides high macroporosity is to add to the slurry a foaming agent and a refractory binder to stabilize the resulting foam which maintains the porous structure formed.

The heat treatment strengthens this structure and gives the cellular refractory. Other studies are conducted within the framework of the use of kaolin DD3 in cementitious products and high performance concrete.

The DD3 kaolin was found to have a high pozzolanic activity, to be used in the formulations of high cementitious materials based on metakaolin DD3.

Temperature of 750°C can give to the kaolin DD3 a good reactivity; its use in substitution of cement improves the mechanical performance and durability of mortars. The concrete compositions prepared by addition of metakaolin DD3 have physic-mechanical performances and thermal resistance, which classifies them as UHPFRC resistant to high temperature.

Keywords: *kaolin, refractory, macroporosity, pozzolanic reactivity, performance concrete*

ملخص

هذا العمل يدرس الخصائص الحرارية لكاولان محلي ، كاولان جبل دباغ (ولاية قالمة) ، هذا الكاولان معروف بأنه غني جدا بأكسيد الألومين (AL_2O_3) لكنه يحتوي عل شائبة أكسيد المغنيزيوم (MnO_2) التي تجعل لونه يميل إلى الأسود مما يمنع استخدامه في الصناعات المستهلكة للكاولان مثل صناعة الورق و البورسلان.

دراسة هذا الأخير بتقنيات مختلفة من بينها ATD ، $DR-X$ ، ATG ، و كذا دراسة التمدد الحراري يؤكد أن هذا الكاولان يتميز بتركيبية كيميائية و سلوك حراري يمكن من استعماله في صناعة المواد الخزفية المقاومة جدا للحرارة.

دراسة المواد الخزفية عالية المقاومة للحرارة جعلنا نستنتج بأن هذا الكاولان يشكل مادة أولية عالية الجودة لصناعة مواد خزفية مقاومة للحرارة.

نظرا لهذا قمنا بتطوير طريقة لصناعة المواد الخزفية عالية المقاومة للحرارة و كذا عالية المسامية و يتم ذلك بإضافة اسمنت مقاوم للحرارة و للرغوة المصنعة مما يمكّن من الحصول على سيراميك خفيفة عالية المسامية و مقاومة للحرارة. حرق هذا الكاولان في درجة حرارة 750 م° تعطي للكاولان تفاعلية جيدة و استبداله بالإسمنت يرفع من الخصائص الميكانيكية و ديمومة البلاط .

كما أن إضافة الكاولان المعالج حراريا إلى الخرسانة $BFUP$ يعطي خرسانة عالية الجودة ذات خصائص الميكانيكية و مقاومة جيدة للحرارية.

كلمات مفتاحية: كاولان ، خزف مقاوم للحرارة ، مسامية عالية، تفاعلية بوزولانية ، خرسانة.

Liste des figures

CHAPITRE I: LES MATERIAUX REFRACTAIRES ET LES KAOLINS

N° figures		Page
I.1	<i>Composition minéralogique des réfractaires silico-alumineux en fonction de la température de cuisson (d'après Konopicky)</i>	24
I.2	<i>Diagramme silice-alumine</i>	25
I.3	<i>Résultats d'essais d'affaissement sous charge (ISO 1893/EN 993-8)</i>	26
I.4	<i>Dilatation thermique due à la transformation α-β quartz</i>	28
I.5	<i>Structure cristallographique de la kaolinite</i>	31
I.6	<i>Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée</i>	32
I.7	<i>Localisation de l'eau dans les argiles (Velde 1992)</i>	33

CHAPITRE II: BETONS FIBRES A ULTRA HAUTES PERFORMANCES (BFUHP)

N° de figures		Page
II.1	<i>Relation entre le rapport E/C et la résistance à la compression</i>	43
II.2	<i>Photographie d'un Béton classique et d'un BFUP</i>	45
II.3	<i>Effet des ultra fines avec le ciment sur la compacité de l'élément</i>	46
II.4	<i>Représentation schématique d'une fibre, mélangée avec une matrice cimentaire, avec et sans l'ajout de la fumée de silice</i>	48
II.5	<i>Fibres d'acier utilisées dans le BF et BFUP</i>	50
II.6	<i>Essai d'étalement au cône à mortier</i>	52
II.7	<i>Comportement en compression d'un BFUP avec 2,5% de fibres métalliques comparativement à un béton classique</i>	53
II.8	<i>Comportement en traction d'un BFUP avec 3% de fibres métalliques</i>	54
II.9	<i>Courbe contrainte de traction - ouverture de fissure de béton, à 7 % en volume de fibres métalliques</i>	54
II.10	<i>Influence du rapport E/L sur le retrait du BPR</i>	55
II.11	<i>Comparaison du fluage spécifique de bétons à ultra haute performance et bétons de haute performance</i>	56
II.12	<i>Résistance à la carbonatation par le CO₂ atmosphérique</i>	58

CHAPITRE III: TECHNIQUES D'ANALYSES ET CARACTERISATION DU KAOLIN

N° de figures		Page
III.1	<i>principe d'une analyse par granulométrie laser</i>	64
III.2	<i>Photographie du dispositif ATD-ATG couplé</i>	65
III.3	<i>Photographie de l'appareil de mesure de la dilatation thermique</i>	66
III.4	<i>Schéma du principe de diffraction de RX</i>	66
III.5	<i>Location géologique du kaolin de Djbel Debbagh</i>	68
III.6	<i>Echantillon brut de kaolin DD3</i>	69
III.7	<i>Analyse minéralogique par DRX du kaolin DD3</i>	70
III.8	<i>Photo MEB du Kaolin DD3</i>	71
III.9	<i>Analyse de la distribution granulométrique du kaolin DD3</i>	72
III.10	<i>Analyse Thermique différentielle et gravimétrique du kaolin DD3</i>	73
III.11	<i>Analyse dilatométrique de l'argile DD3</i>	74
III.12	<i>Densité apparente en fonction de la pression de compactage et de l'épaisseur des pastilles.</i>	75

III.13	<i>Cycle thermique pour frittage des pastilles</i>	75
III.14	<i>Variation de la porosité et du retrait volumique en fonction de la température</i>	76
III.15	<i>Densité apparente et absorption d'eau en fonction de la température de frittage</i>	77
III.16	<i>Variation de la densité spécifique en fonction de la température</i>	77
III.17	<i>Analyse par diffraction des échantillons d'argile DD3 calcinées à 1400 °C et 1450 °C / 2 heures.</i>	78
III.18	<i>Analyse par diffraction des échantillons d'argile DD3 calcinées à 1600°C / 2 heures</i>	78

CHAPITRE IV: VALORISATION DU KAOLIN DD3 DANS L'ELABORATION DES REFRACTAIRES CERAMIQUES

N° de figures		Page
IV.1	<i>Analyse dilatométrique des mélanges de kaolin DD3+Chamotte</i>	82
IV.2	<i>Quelques pastilles de réfractaire élaboré.</i>	82
IV.3	<i>Analyse dilatométrique des échantillons de réfractaire (kaolin +chamotte)</i>	83
IV.4	<i>Coefficient de dilatation thermique en fonction de la taille des grains de la chamotte</i>	83
IV.5	<i>Variation de la masse volumique apparente en fonction de la dimension des grains de chamotte</i>	84
IV.6	<i>Variation de la résistance à la compression en fonction de la dimension des grains de chamotte</i>	84
IV.7	<i>Variation du retrait linéaire en fonction de la dimension des grains de chamotte</i>	85
IV.8	<i>Variation du nombre de cycle de choc thermique en fonction de la dimension des grains de chamotte</i>	85
IV.9	<i>Retrait volumique en fonction de la teneur en chamotte</i>	85
IV.10	<i>Variation de la résistance à la compression des échantillons de réfractaire en fonction de la température</i>	87
IV.11	<i>Vue d'une coupe de wagonnet de briques dans le four tunnel de briqueterie.</i>	88
IV.12	<i>Empilement des différents types de briques dans un four tunnel de briqueterie</i>	88
IV.13	<i>Brique réfractaire poreuse de four de briqueterie</i>	89
IV.14	<i>Traitement de l'argile DD3</i>	90
IV.15	<i>Agitateur mécanique utilisé</i>	91
IV.16	<i>Exemple d'échantillons élaborés par la méthode de réplique</i>	91
IV.17	<i>Exemple d'échantillon élaboré par la méthode d'évaporation de l'un des composants : (a) avant cuisson, (b) après cuisson</i>	92
IV.18	<i>Coque d'amande.</i>	93
IV.19	<i>Exemple d'échantillon élaboré par la méthode d'introduction de matière organique</i>	94
IV.20	<i>Masse volumique des échantillons calcinés/2h à 1150°C</i>	95
IV.21	<i>Porosité des échantillons calcinés /2h à 1150°C</i>	95
IV.22	<i>Absorption d'eau des échantillons calcinés /2h à 1150°C</i>	95
IV.23	<i>Retrait des échantillons calcinés /2h à 1150°C</i>	96
IV.24	<i>Résistance à la compression des échantillons calcinés/2h à 1150°C</i>	96
IV.25	<i>Photographies par microscope optique des échantillons calcinés à 1150°C : (a) méthode de réplique (sans MgO) b) méthode de réplique avec MgO</i>	97
IV.26	<i>Photographies par microscope optique des échantillons de la méthode de sublimation</i>	97
IV.27	<i>photographies par microscope optique des échantillons élaborés par la méthode d'introduction de matière organique</i>	97
IV.28	<i>Photographie des échantillons après choc thermique</i>	99
IV.29	<i>Photographie d'échantillon élaboré par la méthode de moussage directe</i>	102

IV.30	<i>Masse volumique prédite et masse volumique expérimentale des échantillons de réfractaire cellulaire</i>	104
IV.31	<i>Porosité totale des échantillons de réfractaires cellulaires</i>	105
IV.32	<i>Absorption d'eau des échantillons de réfractaires cellulaires</i>	105
IV.33	<i>Résistance à la flexion des échantillons de réfractaires cellulaires</i>	105
IV.34	<i>(a) photographie de briques élaborées, (b) structure des échantillons élaborés</i>	106
IV.35	<i>Comportement thermodynamique du matériau cellulaire élaboré (P=63%)</i>	106

CHAPITRE V : VALORISATION DU KAOLIN DD3 DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRE

N° de figures		Page
A.1	<i>Analyse granulométrique du sable</i>	111
A.2	<i>Essais réalisés sur pâtes et mortiers</i>	112
A.3	<i>Traitement thermique et préparation de DD3</i>	114
A.4	<i>Evolution de la réactivité pouzzolanique</i>	115
A.5	<i>Analyse minéralogique par DRX des échantillons de kaolin traités à différentes températures</i>	115
A.6	<i>Début et fin de prise des pâtes de ciment</i>	116
A.7	<i>Consistance normale des pâtes de ciment</i>	117
A.8	<i>Expansion des pâtes de ciments</i>	117
A.9	<i>Résistances mécaniques à la flexion</i>	118
A.10	<i>Résistances mécaniques à la compression</i>	119
A.11	<i>Gain ou perte de résistance (à la compression) à 60 jours</i>	119
A.12	<i>Gain de masse des mortiers conservés dans l'eau</i>	120
A.13	<i>Variation de la perte de masse en fonction de la période d'immersion dans la solution de H₂SO₄</i>	121
A.14	<i>Gain ou perte de masse des échantillons à base d'ajout, par apport au mortier de référence, après 60 jours d'immersion dans H₂SO₄</i>	121
A.15	<i>Etat des éprouvettes après immersion de 60 jours dans 5% H₂SO₄</i>	122
A.16	<i>Mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorures</i>	122
B.1	<i>Courbe granulométrique du sable utilisé</i>	125
B.2	<i>Fibres métalliques utilisées</i>	125
B.3	<i>Distribution granulométrique des additions</i>	128
B.4	<i>Organigramme de préparation des additions</i>	128
B.5	<i>Evolution de la réactivité pouzzolanique des additions</i>	129
B.6	<i>Essai d'étalement au cône</i>	132
B.7	<i>Montage de l'essai de flexion</i>	133
B.8	<i>Montage de l'essai de compression</i>	133
B.9	<i>Photographies représentant l'étalement des différentes compositions de BFUP</i>	135
B.10	<i>Etalement des différentes compositions de BFUP</i>	135
B.11	<i>Résistance à la flexion des différentes compositions de BFUP</i>	136
B.12	<i>Résistance à la compression des différentes compositions de BFUP</i>	136
B.13	<i>Gain ou perte de la résistance à la compression des BFUP à base des additions par rapport au BFUP à base de fumé de silice</i>	137
B.14	<i>Mode de rupture des BFUP</i>	139
B.15	<i>Surfaces des échantillons: 1-Fibres métalliques, 2- Fissure</i>	139
B.16	<i>Comportement à la compression d'un BFUP</i>	139
B.17	<i>Contrainte-Déformation des BFUP</i>	141
B.18	<i>Dispositif expérimental de mesure de la porosité totale</i>	142
B.19	<i>Balance hydrostatique</i>	143
B.20	<i>Matériels utilisés pour l'essai de migration selon la norme NT BUILD 492</i>	144

B.21	<i>Photographies représentant la mesure de la profondeur des ions chlores</i>	146
B.22	<i>Four utilisé pour le traitement thermique</i>	147
B.23	<i>Cycles thermique imposés aux éprouvettes</i>	147
B.24	<i>Fibres polypropylènes utilisées</i>	148
B.25	<i>Etat des éprouvettes après traitement thermique</i>	150
B.26	<i>Analyse thermique différentielle du BFUP : (a) avec métakaolin DD3, (b) avec fumée de silice</i>	152

Liste des tableaux

CHAPITRE I: LES MATERIAUX REFRACTAIRES ET LES KAOLINS

N° Tableau		Page
I.1	<i>Classification générale des réfractaires ISO/R1109</i>	21
I.2	<i>Coefficient de dilatation linéaire moyen (t = 20 à 1000°C)</i>	28
I.3	<i>Propriétés générales du kaolin</i>	32
I.4	<i>Compositions chimiques de quelques kaolins</i>	33
I.5	<i>Température et temps d'activation de quelques types d'argile</i>	36

CHAPITRE II: BETONS FIBRES A ULTRA HAUTES PERFORMANCES (BFUHP)

N° de Tableau		Page
II.1	<i>Composition et propriétés de quelques bétons</i>	47
II.2	<i>Porosités à l'eau et coefficients de diffusion des différents types de bétons</i>	58

CHAPITRE III: TECHNIQUES D'ANALYSES ET CARACTERISATION DU KAOLIN

N° de Tableau		Page
III.1	<i>Composition chimique du kaolin DD3</i>	70
III.2	<i>Propriétés physiques des échantillons frittés à différentes températures</i>	76

CHAPITRE IV: VALORISATION DU KAOLIN DD3 DANS L'ELABORATION DES REFRACTAIRES CERAMIQUES

N° de Tableau	Titre de tableau	Page
V.1	<i>Propriétés physico-mécaniques des différents échantillons après calcination à 1150°C</i>	94
V.2	<i>Essai de choc thermique des différents échantillons frittés à 1150°C</i>	98
V.3	<i>Composition des différentes formulations étudiées</i>	103
V.4	<i>Masse volumique prédite et masse volumique expérimentale</i>	104
V.5	<i>Caractéristiques physico mécaniques des échantillons de réfractaire cellulaire</i>	104

CHAPITRE V: VALORISATION DU KAOLIN DD3 DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRE

N° de Tableau		Page
A.1	<i>Composition chimique et minéralogique du ciment</i>	110
A.2	<i>Nomenclature des compositions de pâtes pures et de mortiers étudiés</i>	111
A.3	<i>Dosage des constituants dans les différents mortiers</i>	112
A.4	<i>Quantités de chaux fixée par les échantillons de DD3</i>	115
A.5	<i>Résistances mécaniques des différents mortiers conservés dans l'eau potable</i>	118
B.1	<i>Caractéristiques des fibres</i>	125
B.2	<i>Composition chimique des additions</i>	127

B.3	<i>Masse spécifique des additions</i>	127
B.4	<i>Quantités de chaux fixée par les additions</i>	129
B.5	<i>Compositions des BFUP</i>	131
B.6	<i>Propriétés à l'état frais et durci des BFUP</i>	134
B.7	<i>Modèles analytiques en compression de BFUP</i>	140
B.8	<i>Porosité accessible à l'eau</i>	143
B.9	<i>Indications sur les niveaux de résistance à la pénétration des ions chlorures</i>	145
B.10	<i>Évolution de la profondeur de pénétration des ions chlorures</i>	145
B.11	<i>Compositions des bétons utilisés et leur désignation</i>	147
B.12	<i>Perte de masse des BFUP</i>	148

Table des matieres

	Page
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	15
<i>Problématique et objectif du travail</i>	18

CHAPITRE I : LES MATERIAUX REFRACTAIRES ET LES KAOLINS

N°		Page
I.1	INTRODUCTION	19
I.2	LES MATERIAUX REFRACTAIRES	19
I.2.1	Définition	19
I.2.2	Classification, des réfractaires	20
I.2.3	Les réfractaires silico-alumineux	23
I.2.4	Caractérisation des produits réfractaires	25
I.3	LES KAOLINS	29
I.3.1	Formations	30
I.3.2	La kaolinite	30
I.3.3	Composition granulométrique des kaolins	32
I.3.4	Propriétés des kaolins vis à vis de l'eau	33
I.3.5	Comportement thermique des kaolins	34
I.3.6	Les produits à base de kaolins	36
I.4	CONCLUSION	39
I.5	BIBLIOGRAPHIES	40

CHAPITRE II: BETONS FIBRES A ULTRA HAUTES PERFORMANCES (BFUHP)

N°		Page
II.1	INTRODUCTION	43
II.2	DEFINITION	44
II.2.1	Optimisation du squelette granulaire	44
II.2.2	Réduction du rapport (E / C)	44
II.2.3	Addition de fibres métalliques ou synthétiques	45
II.3	FORMULATION DES BFUP	45
II.3.1	Principe de formulation	45
II.3.2	Constituants	46
II.4	PROPRIETES DES BUHP	51
II.4.1	Propriétés rhéologiques	51
II.4.2	Propriétés mécaniques et physiques	52
II.5	DURABILITE DES BFUP	57
II.5.1	Absorption d'eau	57
II.4.2	Perméabilité à l'oxygène	57
II.4.3	Diffusion	57
II.4.5	Carbonatation	58
II.4.6	Cycles gel/dégel	59
II.4.7	Comportement au feu des BFUP	59
II.5	BIBLIOGRAPHIES	60

CHAPITRE III: TECHNIQUES D'ANALYSES ET CARACTERISATION DU KAOLIN

III.1	INTRODUCTION	63
III.2	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	63
III.2.1	Analyse chimique	64
III.2.2	Analyse granulométrique	64
III.2.3	Analyses Thermiques Différentielles et Thermo-Gravimétriques	64
III.2.4	Analyse dilatométrique	65
III.2.5	Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)	66
III.2.6	Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
III.2.7	Microscopie optique	67
III.3	LE KAOLIN DE DJBEL DEBAGH	67
III.3.1	Introduction	67
III.3.2	Localisation du kaolin de Djbel Debagh	68
III.3.3	Caracterisation du kaolin DD3	69
III.4	ETUDE DES PROPRIETES CERAMIQUES DU KAOLIN DE DJBEL DEBBAGH	74
III.4.1	Mise en forme des échantillons	74
III.4.2	Frittage des échantillons	75
III.4.3	Caractérisation physico mécanique des échantillons	76
III.5	Conclusion	79
III.6	BIBLIOGRAPHIE	80

CHAPITRE IV: VALORISATION DU KAOLIN DD3 DANS L'ELABORATION DES REFRACTAIRES CERAMIQUES

N°		Page
V.1	INTRODUCTION	81
V.2	ELABORATION DE MATERIAU REFRACTAIRE DENSE	81
V.2.1	Méthode de fabrication	82
V.2.2	propriétés physico mécaniques	84
V.3	ELABORATION DE MATERIAU REFRACTAIRE POREUX	88
V.3.1	Introduction	88
V.3.2	Procédure d'essai	89
V.3.3	Elaboration des échantillons	90
V.3.4	Caractérisation physico- mécaniques	94
V.3.5	Elaboration de réfractaire poreux par méthode de moussage directe	100
V.4	CONCLUSION	107
V.5	BIBLIOGRAPHIES	108

CHAPITRE V: VALORISATION DU KAOLIN DD3 DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRE

N°		Page
IV.1	INTRODUCTION	109
Partie A	<i>Valorisation du DD3 comme substituant de ciment dans les mortiers</i>	110
A.1	Matériaux utilisées	110
A.2	Compositions des pâtes de ciment et des mortiers	111
A.3	Etude de la durabilité	113
A.4	Résultats et discussions	114
A.5	Résultats des essais de la durabilité	120

A.6	Conclusion	123
Partie B	<i>Valorisation du DD3 pour l'élaboration des BFUP</i>	124
B.1	Matériaux utilisés	124
B.2	Formulation de béton	130
B.3	Fabrication, mise en place et conservation des corps d'épreuve	131
B.4	Essais sur béton frais	132
B.5	Essais sur béton durci	133
B.6	Résultat d'essais et discussions	134
B.7	Conclusion	141
B.8	Essais de durabilité chimique sur les BFUP	142
IV.2	BIBLIOGRAPHIES	153

	Page
<i>CNCLUSION GENERALE</i>	156
<i>Annexes</i>	159

INTRODUCTION GENERALE

Les réfractaires constituent une grande famille de produits et matériaux utilisés pour les besoins des applications à haute température. Ils sont conçus surtout à base de céramique mais ils peuvent bien contenir des éléments métalliques dans leurs compositions. Selon la norme ISO [1], un produit ou matériau est dit réfractaire lorsque sa résistance pyroscopique est supérieure à 1500 °C. La résistance pyroscopique, indique jusqu'à quelle température on peut utiliser le matériau, sans qu'il subisse de déformation ou d'affaissement, bien avant la fusion du réfractaire qui aura lieu à une température beaucoup plus élevée. En parlant de réfractaire, on doit ajouter les propriétés de résistance aux chocs thermiques, de tenue au fluage, de conductivité thermique, de tenue à la corrosion,

Parmi cette grande famille, on relève les réfractaires argileux fabriqués à partir des kaolins ou d'argiles réfractaires, qui représentent une grande part du marché mondial, malgré que leurs performances soient moyennes. Ils sont utilisés à 1200 °C au maximum, mais en contre partie cette température concerne un grand nombre d'industries de produits de grande diffusion (les industries de céramiques silicatées, d'électrolyse, de la pétrochimie, d'incinération de déchets, ...).

Les matières premières sont surtout constituées d'argiles réfractaires (fire-clays) qui doivent être hautement kaolinitiques pour assurer une teneur d'alumine de 30 % à 45 %. Cette limite supérieure est donnée par le contenu maximum d'alumine dans les kaolins purs. Ils doivent comporter le moins possible de matières fondantes comme le fer, les alcalins, le calcaire, etc.... qui diminuent fortement la résistance pyroscopique. Il s'agit de kaolins de moindre qualité qui ne trouvent pas d'applications dans l'industrie du papier ou de la porcelaine.

Ces dernières années l'argile est devenue un matériau pouzzolanique de haute qualité qui concurrence les matériaux pouzzolaniques naturels ou industriels. Et cela par activation thermique et destruction de la structure cristalline, ce qui a permis une utilisation des argiles dans les matériaux cimentaires tels que les mortiers et les bétons.

Ce travail s'inscrit dans cette thématique de valorisation du kaolin de Djebel Debbagh situé dans la wilaya de Guelma. Ce kaolin d'origine hydrothermale connu depuis la colonisation Française [2] désigné par DD est constitué de 3 variantes ; une première variante pure et bien blanche est quasiment épuisée, les deux autres variantes sont de couleur noire à cause d'une

forte présence de manganèse, ce qui limite leurs utilisations dans le domaine du papier, de la porcelaine et de la peinture. Sa teneur en alumine est très élevée plus de 38 % associée à une teneur de moins de 42 % de silice, la part des impuretés comme l'oxyde de fer, de magnésium et de chaux, ainsi que celle des alcalins ne dépasse pas 1 % de sa masse.

Ce kaolin présente toutes les caractéristiques pour la fabrication de réfractaires de hautes performances. Les travaux effectués sur ce kaolin confirment que le kaolin DD3 constitue une matière première de qualité, pour la fabrication de divers produits réfractaires destinés aux différentes industries de feu.

Plusieurs auteurs suggèrent son utilisation pour la fabrication des matériaux réfractaires denses, en 2007 Koli et al. [3] ont évolué les propriétés réfractaires de ce kaolin, après une série d'essais, ils ont pu conclure qu'un bon réfractaire est obtenu après frittage à 1350°C néanmoins son utilisation doit être limitée à 900°C.

Kolli a montré aussi, que ce kaolin a de véritables possibilités dans le domaine des bétons réfractaires [4].

En 2008, Sahnoun et al. [5] ont montré que le kaolin DD3 peut être utilisé pour la synthèse de mullite, il donne à 1550°C une mullite très bien formée.

Dans ce contexte Benmakhlouf et al. [6] ont réalisés un travail qui consiste à doser la phase vitreuse par ajout d'alumine afin d'accroître le taux de mullite dans un réfractaire fabriqué à base de DD3. A travers ce travail ils confirment, qu'avec 50 % d'alumine on a une disparition totale de la phase vitreuse à 1600°C.

En 2010, M.R Boudchicha [7] a élaboré des céramiques denses, contenant principalement la cordiérite et l'anorthite à base de ce Kaolin et de la dolomite. Le réfractaire élaboré présente une très bonne dilatation thermique ainsi qu'une bonne résistance au choc.

En 2010 aussi, Abla Mecif et al. [8] ont élaboré un réfractaire à base du mélange zircone-argile (DD1, DD2 et DD3). Après une série d'essais, ils ont montrés que l'interaction du zirconium avec l'argile induit la consommation de la silice en excès et la transforme en $ZrSiO_4$ ce qui augmente la réfractarité.

En 2009, Mellouk.S et al. [9] ont présenté une autre valorisation pour ce kaolin, il s'agit de la récupération de métaux lourds en l'occurrence le cuivre.

Un autre travail plus récent en 2012 présenté par Samir Kadi et al. [10], évolue l'effet du traitement thermique sur les propriétés physico chimiques et les propriétés d'adsorption du kaolin DD3.

Tous ces travaux confirment que le kaolin DD3, constitue une matière première de qualité pour la fabrication de divers produits réfractaires. Les remarquables propriétés de ce kaolin, ouvre d'autres volets de valorisation ce qui est l'objectif principal de ce travail.

Le manuscrit de cette thèse se subdivise en cinq principaux chapitres :

Le premier chapitre concerne une bibliographie sur les matériaux réfractaires et les kaolins ; le deuxième chapitre présente une bibliographie sur les bétons ultra hautes performances avec une étude de la composition et des propriétés de ces bétons.

Le troisième chapitre traite d'abord, les différentes techniques d'analyse utilisées ainsi qu'une caractérisation détaillée du kaolin. Ensuite une expérimentation sur l'évaluation des propriétés réfractaires du kaolin, et l'étude des propriétés céramiques de ce dernier.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'élaboration et la caractérisation de matériau réfractaire dense et cellulaires.

Le cinquième chapitre présente une valorisation de ce kaolin comme métakaolin pour l'élaboration des mortiers en premier lieu. Ensuite, comme ultrafine pour l'élaboration des bétons ultra hautes performances. Une étude détaillée sur les propriétés physico mécanique ainsi que la durabilité des bétons élaborés sera aussi discutée.

On clôtura ce travail par une conclusion générale.

Problématique et objectif du travail

Le travail proposé, s'inscrit dans le cadre de la valorisation de ressources naturelles locales, plus particulièrement, prospector les potentialités d'utilisation d'un kaolin qui se trouve abondant dans la région de Guelma (Est Algérien), le kaolin de Djbel Debbagh qualité trois, dans le domaine de l'industrie céramique et de l'industrie des matériaux cimentaires.

Vue que plusieurs auteurs indiquent que l'utilisation du réfractaires dense élaboré à base de kaolin DD3 doit être limitée face au feu et que la plupart des fours industriels exige des températures de service au-delà de 900°C. On à pensé à élaborer un autre type de brique celle qui est conçue pour l'isolation thermique, ou bien brique légères a porosité élevée ayant pour rôle l'isolation thermique.

La particularité de ce travail réside dans le fait, qu'on ne va pas se limité a la valorisation du kaolin pour l'élaboration et la caractérisation de brique à porosité élevée mais aussi à l'évaluation de la réactivité pouzzolanique du métakaolin obtenu par traitement thermique du kaolin DD3 et de voir l'aptitude de son utilisation, comme substituant de ciment et comme addition ultra fine de haute réactivité, pour la formulation des bétons ultra hautes performances fibrés.

CHAPITRE I

Les matériaux réfractaires et les kaolins

I.1. INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années beaucoup d'efforts ont été fournis afin d'améliorer les caractéristiques et les performances des matériaux réfractaires pour les adapter aux exigences des industries utilisatrices et augmenter au maximum leur durée de vie en service.

Les briques d'aluminosilicates réfractaires servent au revêtement des hauts fourneaux, des fours d'affinage, des fours d'industrie de ciment ou industrie de verre et de céramique et même pour de nombreux fours de laboratoire.

Par ce chapitre on va faire un saut dans le monde des réfractaires argileux et des kaolins.

I.2. LES MATERIAUX REFRACTAIRES

I.2.1. Définition

Etymologiquement, « réfractaire » vient du latin « refractarius », refringer : briser, résister, refuser de se soumettre. Pour un matériau, sa signification est « qui résiste à de hautes température ». Mais que peut-on considérer comme une température élevée pour un matériau réfractaire ? Le verre pyrex, par exemple, est un matériau qui supporte des températures supérieures à 350°C et n'est pas considéré pour autant comme un matériau réfractaire. On voit donc que les températures auxquelles le matériau doit « résister » (c'est-à-dire conserver ses propriétés physiques et son intégrité) doivent se situer au-delà de 1500° C selon la norme [Norme AFNOR NF B 40-001], qui définit un réfractaire ainsi :

Un produit naturel ou artificiel est considéré comme réfractaire lorsque sa résistance pyroscopique définie est déterminée selon la norme correspondante est supérieure a la température de 1500°C représenté par le cône pyroscopique correspondant [1].

Les réfractaires sont des matières et produits autres que les métaux et alliages (sans que soient exclus des constituants métalliques) dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500 °C au minimum. La résistance pyroscopique indique jusqu'à quelle température on peut utiliser le matériau sans difficultés. La fusion du réfractaire aura lieu à une température beaucoup plus élevée, mais en dessous de cette température, il peut y avoir des déformations (fluage) et un retrait supplémentaire. La résistance pyroscopique tient compte de ces phénomènes. Autrement dit elle caractérise l'aptitude à la tenue au feu des réfractaires.

Selon I.S.O: R 836-68 ; Un réfractaire, matière réfractaire ou produit réfractaire, est constitué de matières et produits non métalliques (n'excluant pas ceux contenant un constituant métallique) dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum".

Parmi toutes les industries lourdes consommatrices de réfractaires comme la sidérurgie, la métallurgie non ferreuse, la pétrochimie, l'industrie du ciment ou du verre, l'industrie céramique occupe un rang primordial avec un taux de consommation estimé à plus de 9 % de la production mondiale globale [11].

Jusqu'au début du 20^{ème} siècle, les matériaux réfractaires se présentaient tous sous la forme de briques cuites. Aujourd'hui, de plus en plus d'applications industrielles nécessitent des matériaux non façonnés, appelés communément matériaux monolithiques. Les réfractaires façonnés sont livrés sous forme de briques, tuiles ou pièces de forme. Leur consolidation a lieu par frittage, réaction chimique (liant hydraulique ou chimique) ou par solidification (réfractaires électrofondus). Les réfractaires non façonnés sont livrés en vrac pour être moulés ou appliqués sur place comme les bétons réfractaires, les pisés ou les masses plastiques.

I.2.2. Classification, des réfractaires

La variété des matériaux réfractaires est telle que leur classification peut être abordée de différentes manières : mode de fabrication, nature chimique et minéralogique, densité, forme. La première distinction est la composition chimique. Trois catégories sont à distinguer selon ce critère (tableau I.1): les alumine-silice, les réfractaires basiques et les produits spéciaux. Comme leur nom l'indique la première catégorie renferme les produits à bases d'alumine et de silice. Les produits basiques sont constitués essentiellement par des composés comme la magnésite et la chromite. Les produits spéciaux renferment les produits autres que ceux répertoriés dans les groupes précédents.

Tableau I.1. Classification générale des réfractaires ISO/R1109

Système	Désignation	Teneur en oxyde principal	
Produits silico-alumineux $Al_2O_3-SiO_2$	Extra-alumineux	$Al_2O_3 > 56\%$	
	Alumineux	$45\% < Al_2O_3 \leq 56\%$	
	Argileux		$30\% \leq Al_2O_3 < 45\%$
			$30\% \leq Al_2O_3 < 33\%$
			$33\% \leq Al_2O_3 < 37\%$
			$37\% \leq Al_2O_3 < 40\%$
			$40\% \leq Al_2O_3 < 42\%$
			$42\% \leq Al_2O_3 < 45\%$
	Silico-argileux	$10\% < Al_2O_3 \leq 30\%$ avec $SiO_2 < 85\%$	
	Siliceux	$85\% \leq SiO_2 < 93\%$	
de silice	$SiO_2 \geq 93\%$		
	magnésie	$MgO \geq 80\%$	
Produits basiques	magnésie –chrome Produits de dolomie	$55\% \leq MgO < 80\%$	
	chrome-magnésie	$25\% \leq MgO < 55\%$	
	chromite	$Cr_2O_3 \geq 25$	
	forstérite	$MgO \leq 25\%$	
Produits spéciaux	Carbone, graphite, zircone, ...	SiC,	

La classification des réfractaires d'après la présentation physique est comme suit:

a) Les réfractaires façonnés denses ;

Ce sont les plus connus, ils sont fabriqués surtout en briques et en blocs, souvent cuites, c'est le cas des briques silico-alumineuses ou de silice, mais aussi non cuites, simplement agglomérés à faible température ($150^\circ C$ à $800^\circ C$) par liaison chimique et traitement thermique, c'est le cas des briques de magnésie. Leur porosité totale (ouverte et fermée) doit être inférieure à 45 %.

La mise en forme a lieu :

- Par moulage en pâte plastique (porosité totale des produits 18 à 35 %),
- Par surcompression à sec d'un mélange pulvérulent (porosité 12 à 25 %),
- Ou dans certains cas par coulage en "barbotine" dans un moule en plâtre démontable.

Les produits surcomprimés à sec sont moins poreux, de dimensions plus précises, et de meilleure résistance aux chocs thermiques.

b) Les réfractaires non façonnés, préparés :

Ce sont des mélanges contenant un ou plusieurs constituants réfractaires et un liant, préparés pour être mis en œuvre, soit directement dans l'état où ils sont livrés, soit après addition d'un liquide approprié. On distingue principalement :

- (a) Les matériaux de jointements appliqués en coulis réfractaires (liant céramique) et ciment réfractaires (liant autre).
- (b) Enduits et revêtement de surface pour application en couche mince.
- (c) Mélange pour constructions monolithiques et pour préparation de mélanges plastiques, bétons réfractaires (liant hydraulique), et mélanges projetables (peuvent appartenir aux groupes précédents).

c) Les réfractaires électro-fondus et frittés

Les réfractaires électro-fondus sont fabriqués par fusion au four électrique de la matière réfractaire, et coulés dans un moule approprié. Les produits frittés, mis en forme par forte compression à sec, sont agglomérés par une longue cuisson à haute température.

Dans les deux cas on obtient des produits de haute compacité (porosité souvent voisine de zéro) ou des produits ne représentant que des pores fermés (peu accessibles aux agents corrosifs). Ils sont de ce fait très résistants aux corrosions chimiques. Ils sont par contre extrêmement fragiles aux variations de température.

Les principaux types de produits électro-fondus et frittés à usage industriel sont à base d'alumine, silice, zircone, ou de leurs combinaisons (en particulier mullite), ainsi que de chrome-magnésie (électro-fondu).

d) Les réfractaires isolants

Les produits réfractaires isolants sont poreux, ils doivent présenter une porosité totale d'au moins 45 % du volume apparent, cette porosité atteint parfois 85 %.

Ils sont moulés ou mis en forme par forte compression et généralement agglomérés par cuisson. La porosité est obtenue par des moyens très divers. La densité va de 1/6 à 1/2 de celle des produits denses de même nature chimique.

Les conductivités thermiques sont réduites dans des proportions analogues (du moins aux basses températures). Ces produits sont surtout fabriqués en argile réfractaire (densité allant de 0.4 à 1.2) mais également en alumine, silice etc..

Dans leur catégorie, les réfractaires isolants font l'objet d'une classification particulière qui se rapporte aux limites de leur température d'emploi. Cette classification résulte d'un essai conventionnel (normalisé) des variations de dimensions après chauffage à une température déterminée pendant un temps donné, la variation de dimension observée devant être inférieure à 2 %.

La température limite d'emploi en régime continu, et en atmosphère oxydante doit demeurer inférieure de 50°C au moins à la température d'épreuve ; celle-ci peut-être atteinte pour un court moment sans inconvénient. La température de régime admissible est plus faible en atmosphère réductrice. La résistance mécanique, la résistance aux chocs thermiques et à la corrosion chimique de ces produits sont obligatoirement faibles.

I.2.3. Les réfractaires silico-alumineux

Selon la classification établie par l'Association Française de Normalisation (Brochure B 40-001), les réfractaires silico-alumineux, sont des produits à base d'argiles (réfractaires) dont la teneur en alumine est comprise entre 15 et 32%.

La norme ISO/R 1109, les classe dans la catégorie des réfractaires silico-argileux façonnés denses [12], sur la base d'une teneur en alumine comprise entre 10 et 30%.

Les argiles réfractaires constituent la matière première de base pour la fabrication des réfractaires silico-alumineux façonnés. Elles sont constituées principalement de kaolinites. Le kaolin pur cuit blanc et a une refractarité de 1785 °C.

Ainsi, pour les briques réfractaires devant avoir une teneur en alumine supérieure à 25%, on utilise comme dégraissants des débris de briques silico-alumineuses broyées.

Pour les produits devant contenir plus de 35% d'alumine, on utilise des chamottes qui sont des argiles cuites broyées et dont la teneur en alumine correspondra aux caractéristiques chimiques des produits à fabriquer.

Le procédé de fabrication des réfractaires silico-alumineux dépend du format du produit et de la proportion des matières argileuses. Deux voies sont possibles :

La voie sèche ou les matières premières sont broyées à sec après fragmentation, puis tamisées et dosées avant le pressage des produits.

La voie humide ou, une fois concassées, les matières premières sont délayées, broyées pour former une suspension homogène pour le coulage des produits dans des moules ou pour traitement au filtre presse en vue d'obtenir une pâte plastique et malléable.

Les meilleurs réfractaires sont fabriqués avec des procédés à sec et surcomprimés. Les propriétés des réfractaires fabriqués selon le procédé en pâte plastique diffèrent naturellement de celles des réfractaires fabriqués à sec. La résistance à la compression à froid 100 – 300 kg/cm² dans le premier cas, atteint 250 – 450 kg/cm² dans le deuxième cas, la porosité varie de 26-28% dans la fabrication « en pâte plastique », à 16-28% dans la fabrication à sec.

Le séchage des produits façonnés se fait généralement dans des séchoirs continus tels que les séchoirs tunnels ou à balancelles.

La cuisson peut se faire dans des fours intermittents, à chambre ou de façon plus moderne et économique, dans des fours tunnels à des températures variables de 1250 à 1500°C selon le produit.

I.2.3.1. Composition et microstructure

Le comportement à des températures élevées et sous charge des réfractaires silico-alumineux (et des réfractaires en général), dépend dans une grande mesure de leur composition minéralogique et de leur microstructure. Leurs transformations liées à la composition chimique et minérale de l'argile ont fait l'objet de nombreuses études [13]. Celles-ci sont étroitement liées à la composition chimique et minéralogique des matières premières de fabrication et du régime thermique de cuisson (température maximale de cuisson, atmosphère de cuisson, paliers de cuisson) (Figure I.1) mais aussi de la finesse de broyage des matières premières. Ces paramètres définissent la cinétique des réactions en phase solide.

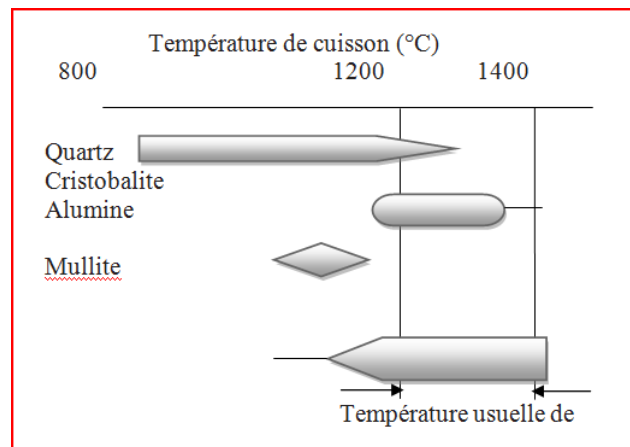


Figure I.1. Composition minéralogique des réfractaires silico-alumineux en fonction de la température de cuisson (d'après Konopicky) [1]

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), détermine la réfractarité du matériau auquel elle confère une bonne résistance mécanique aux hautes températures. La phase vitreuse elle, gouverne son comportement thermomécanique [14].

A l'état naturel, la mullite est rare. Son dépôt naturel le plus important étant l'île de Mull en Ecosse occidentale ou elle s'est formée dans des conditions exceptionnelles : hautes températures et pressions relativement basses [15]. Cependant, la mullite est très commune dans les produits artificiels.

C'est le seul composé stable dans le système Al_2O_3 - SiO_2 dans les conditions normales de pression à une température élevée.

Le système Al_2O_3 - SiO_2 (fig. 1.2) est le plus important système binaire dans la technologie céramique. Le point le plus discuté est la question de savoir si la mullite présente une fusion congruente ou incongruente.

En accord avec le diagramme Al_2O_3 - SiO_2 [16] représenté dans la figure (1.2) la mullite fond de façon congruente à 1850°C et forme un eutectique avec Al_2O_3 à 1840°C et 67% de moles de Al_2O_3 .

En ce qui concerne la composition de la mullite, on a trouvé qu'elle peut montrer des variations importantes dans son contenu en Al_2O_3 . Il est généralement admis que la proportion d'alumine dans la mullite varie de 72 à 78% en poids.

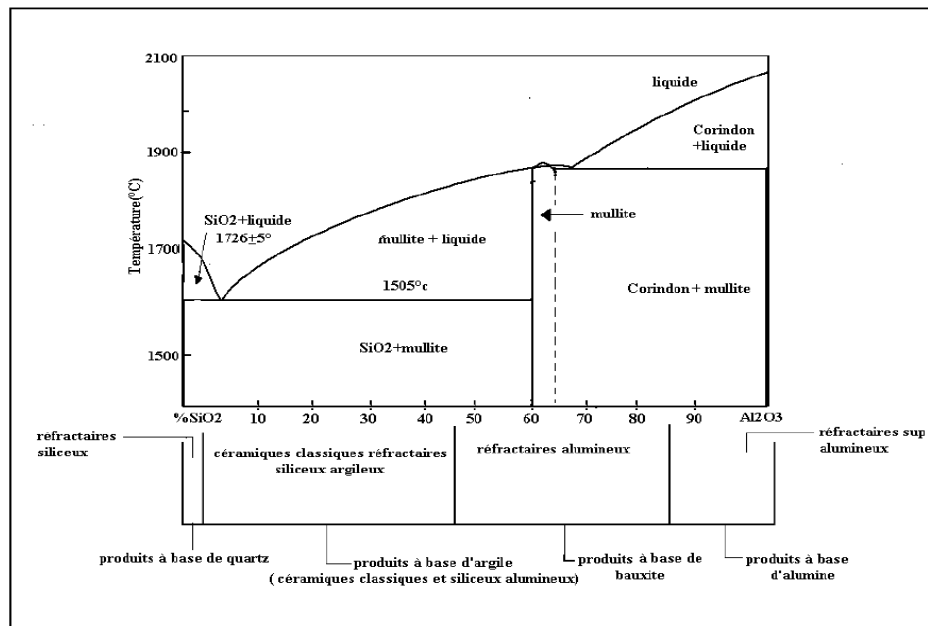


Figure 1.2. Diagramme silice-alumine[1]

I.2.4. Caractérisation des produits réfractaires

Les propriétés qui nous intéressent sont celles qui sont en relation avec les modes de sollicitations, c'est-à-dire thermiques, mécaniques ou chimiques. Toutefois certaines propriétés dites physiques peuvent-elles aussi influencer le comportement des matériaux réfractaires.

Les performances des réfractaires dépendent de leurs propriétés. Ainsi, ce sont les propriétés thermiques (conductivité, expansion thermique) et mécaniques (rigidité, ténacité. ..) qui vont influencer la résistance aux chocs thermiques. Ce sont les propriétés mécaniques qui vont influencer la résistance aux différentes sollicitations mécaniques. Et enfin, ce sont les

propriétés physiques (densité, mouillabilité) et chimiques qui vont déterminer la résistance à la corrosion.

Les produits réfractaires peuvent être divisés et classés d'après leur nature chimique ou d'après leur présentation physique. La nature chimique influence d'une manière fondamentale le choix du produit, en vue de son utilisation; de la résistance à la température d'emploi, à la corrosion et aux chocs thermiques essentiellement.

En parlant de réfractaire, on ajoute certains essais très importants comme l'essai d'affaissement sous charge qui permet de donner une bonne compréhension des performances du produit réfractaire en question :

L'affaissement sous charge permet de déterminer les températures de début, 0.5%, 1%, 2% et 5% d'affaissement. Pour cela, on mesure la dilatation d'un produit réfractaire soumis à une charge constante (0,2 MPa) à une vitesse de montée en température prédéfinie. Pour un essai de "dilatation sous faible charge", on conserve ce protocole en diminuant la charge appliquée (0.05 MPa).

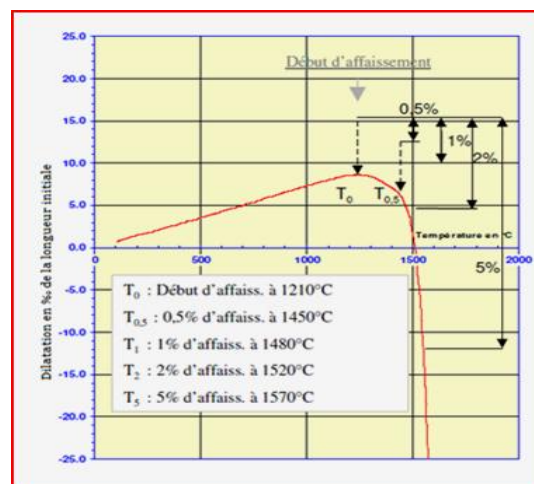


Figure I.3. Résultats d'essais d'affaissement sous charge (ISO 1893/EN 993-8)

I.2.4.1. Propriétés thermiques

a) La réfractarité

Selon la théorie de Braniski [15], la réfractarité des matériaux est conditionnée par la configuration des couches électroniques de leurs atomes. Elle dépend des éléments chimiques qui les constituent, du nombre et de la répartition des électrons sur le dernier niveau d'énergie. Les matériaux réfractaires fondent dans un large intervalle de température. La température de fusion des matériaux réfractaires est déterminée par la comparaison entre la fusibilité du matériau, façonné en petite pyramide triangulaire et la fusibilité de cônes pyroscopiques.

Les cônes pyroscopiques sont constitués par des substances différentes (silice, kaolin, alumine, carbonates de calcium et fondants) mélangées ensemble en des proportions variées de manière à former une série de mélanges à point de fusion croissant de 600 à 2000°C. Les premiers termes de la série, fondant à basse température, sont constitués par des borosilicates de sodium, plomb et alumine, tandis que les cônes à plus haut point de fusion sont constitués par des mélanges de kaolin avec des quantités croissantes d'alumine, le dernier est en alumine pure. La série des CONES SEGER (les plus connus en Europe) comporte 59 numéros avec des températures de fusion croissantes de 600 à 2000°C. Aux Etats Unis on emploie la série des CONES ORTON.

b)- Résistance aux chocs thermiques

La résistance mécanique est un facteur fondamental même pour ce qui concerne le comportement aux chocs thermiques. Norton a démontré qu'il existe une différence importante entre les ruptures dues à un réchauffage brusque et à un refroidissement rapide. Au cours de la chauffe se produisent des efforts de cisaillement (tensions tangentielles), tandis que, pendant le refroidissement, on a des efforts de traction (tensions normales). Un réfractaire qui a une faible résistance au cisaillement et une résistance relativement élevée à la traction, s'écaille par chauffage rapide mais ne présentera que de faibles fêlures s'il est refroidi brusquement. Par contre, un réfractaire ayant une faible résistance aux contraintes normales, ne s'écaille pas facilement mais il se fissure par refroidissement rapide.

Pratiquement, la résistance aux chocs thermiques des réfractaires est évaluée par le suivi de l'évolution de la résistance mécanique en (compression ou traction indirecte) d'échantillons soumis à des cycles répétés de chauffage (à une température fixe) /refroidissement (par immersion dans l'eau à température ambiante).

Les variations de longueur et de volume associées aux changements de température sont importantes pour beaucoup d'applications. Pour chaque température, nous pouvons définir un coefficient de dilatation linéaire [équation I.1] et un coefficient de dilatation volumétrique [équation I.2]:

$$\alpha_l = \frac{dl}{l dt} \quad (I.1)$$

C'est l'allongement relatif de la l'échantillon $\frac{dl}{l}$ sous l'effet d'une élévation de température dt .

$$\alpha_v = \frac{dv}{v dt} \quad (I.2)$$

Pour des intervalles limités de température, on considère juste la valeur moyenne.

Le tableau 1.2 ci-dessous donne les valeurs du coefficient de dilatation moyennes de certains matériaux réfractaires [14].

Tableau 1.2. Coefficient de dilatation linéaire moyen ($t = 20$ à 1000°C)

Désignation	$\alpha \cdot 10^{-6}$ [m/m°C]
Briques argileuses	4.5 à 5.0
Briques argileuses (40% Al_2O_3)	5.0
Briques de kaolin	4.5 à 5.5
Briques silico-alumineuses	7 à 9
Briques de silice	11.5 à 13

Lorsqu'un matériau réfractaire constitué de plusieurs phases cristallines et vitreuses est chauffé aux températures de cuisson, il peut arriver que les coefficients de dilatation selon les différents axes cristallographiques ne soient pas les mêmes ou que les différentes phases aient des coefficients de dilatation thermiques différents. Dans ce cas, les différentes phases ont des retraits différents pendant le refroidissement et des microfissures apparaissent. Ces microfissures sont fréquentes dans les matériaux réfractaires polyphasés. Il faut tenir compte qu'une différence de longueur d'environ 0.2% peut provoquer la formation de fissures.

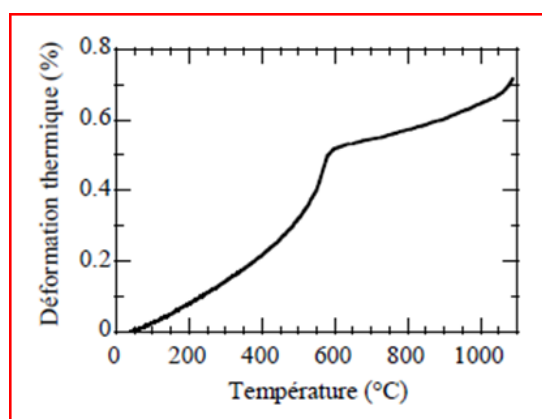


Figure 1.4. Dilatation thermique due à la transformation α - β quartz

Les murs du four se composent d'un revêtement intérieur, de la maçonnerie isolante et de la maçonnerie extérieure. Les différences de températures dans les joints de séparation entre elles provoquent une dilatation thermique non uniforme se traduisant par la rupture des couches rigidement combinées.

Pour réaliser des joints destinés à absorber la dilatation des matériaux, il faut employer des produits de même qualité.

C)-La conductivité thermique

Elle est exprimée par la quantité de chaleur qui, en une heure, traverse un mètre carré de parois d'une épaisseur d'un mètre du matériau considéré, pour une différence d'un degré entre la température des deux surfaces qui la délimitent. Généralement, la loi de conduction thermique de Fourier est exprimée par :

$$Q = \lambda A \frac{dT}{ds} \quad \text{kcal/h} \quad (I.3).$$

Dans cette équation, λ (kcal/m/h°C) est le coefficient de conductibilité thermique du matériau considéré, dT °C, la diminution de température sur la petite épaisseur ds (m) ; $\frac{dT}{ds}$ est le gradient de température et A la section (en m²).

I.3. LES KAOLINS :

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de « KAOLING », non d'une ville chinoise situées à proximité de yaochao- Fu dans la province de Jingdezhen, dans les environs de laquelle était exploitée cette fameuse matière base de la porcelaine chinoise à partir de 210 avant J-C. La découverte en Europe de matière semblable à permis la fabrication de la porcelaine dure comparable à la porcelaine chinoise. Par la suite le nom de kaolinite à été réservé à la partie cristalline du kaolin et de certaines argiles [17]. Dans l'industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaolinitique, le terme « kaolin » étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans les quels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse.

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ou l'halloyasite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$; $n \geq 4$).

Les kaolins ne se trouvent plus purs dans la nature mais le plus souvent on les trouve mélangés avec d'autre minéraux détritique (quart, micas, etc.) Ils forment alors des sables kaolinitiques. Souvent, les kaolins bruts sont directement utilisables en l'état, mais ils peuvent être également enrichis en kaolinite par élimination de tout ou d'une partie de certains composés par des techniques tel que la lévigation (Permettant de séparer les constituants d'une poudre avec un courant liquide).

I.3.1. Formations

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentant le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie [18] ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et la formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite [19].

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement .ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses .ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.

I.3.2. La kaolinite

La kaolinite est un phyllosilicate de type 1:1 dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillet composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. On la trouve soit sous forme hydratée ou non. La kaolinite dioctaédrique non hydratée à une distance basale qui varie de 7,1 à 7Å et de formule structurale $2[\text{Si}_2\text{O}_5 \text{Al}_2 (\text{OH})_4]$. Chaque tétraèdre est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'eau de ces sites reste vacante afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet. La position des sites vacants permet de différencier la Kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une Kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C. En tous les Kaolins comprennent quatre variétés cristallographiques: la kaolinite idéale, la nacrite, la dickite et le métahalloysite.

1.3.2.1. Structure de la kaolinite

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois reste vacant). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire.

La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele [20, 21] sont les suivants :

$$a \approx 5,16\text{\AA} \quad b \approx 8,95\text{\AA} \quad c \approx 7,41\text{\AA}$$

$$\alpha \approx 91,7^\circ \quad \beta \approx 104,9^\circ \quad \gamma \approx 89,9^\circ$$

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Na , K et Ti [22].

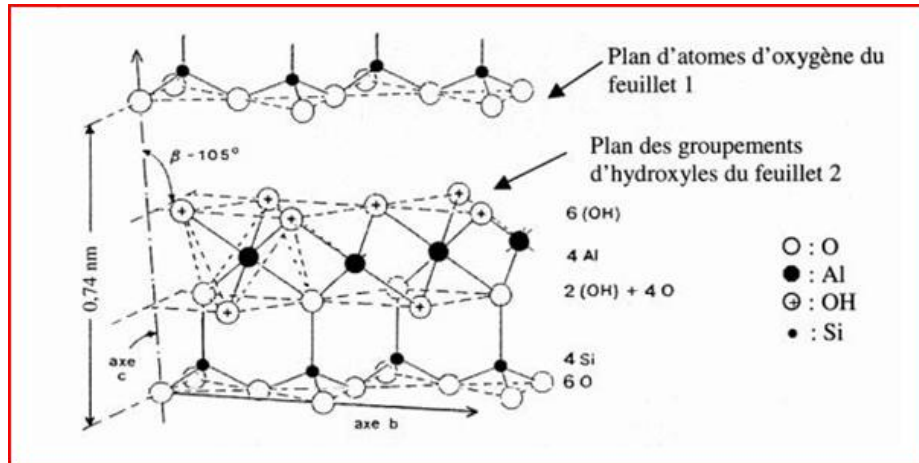


Figure I.5. Structure cristallographique de la kaolinite [23].

1.3.2.2. Morphologie de la kaolinite

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (figure I.11), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020).

Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes –SiOH ou –AlOH, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.

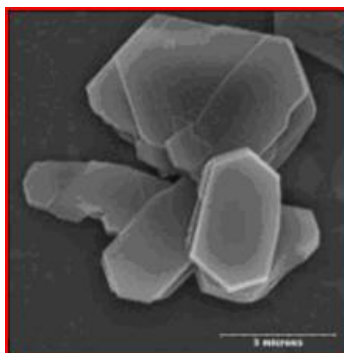


Figure I.6. Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée [23].

I.3.3. Composition granulométrique des kaolins

Les kaolins sont des roches polydispersées composés de trois principales fractions de particules ; (1) la fraction de particules inférieures à 2 microns est attribuée à la kaolinite, (2) la fraction de particules supérieures à 20 microns est attribuée au quartz, et enfin (3) la fraction intermédiaire dite poussières composée de particules de 2 à 20 microns.

Le tableau suivant représente les principales propriétés des kaolins.

Tableau I.3. Propriétés générales du kaolin [24, 25]

Propriétés	valeurs
Masse volumique (g /cm ³)	2.60-2.63
Dureté (Mohs)	2- 2.5
Coefficient de dilatation linéaire (20-700°)	5-7.10 ⁻³
Conductivité thermique (cal/cm.s.C°)	4-5.10 ⁻³
Température d'utilisation(C°)	1400
Resistance a la flexion (kg/cm ²)	50-210

Un kaolin se compose principalement de la kaolinite, mais peu comporté d'autres composants comme :

- De la silice à l'état de quartz de grosseurs diverses;
- Des minéraux de fer, du calcaire, de gypse, de magnésite;
- Des traces de feldspaths alcalins (K₂O, Na₂O);
- Des traces de titane Rutile et de manganèse Pyrolusite ;
- Des sels solubles (sulfates, chlorures,) de matières organiques.

Dans le tableau suivant nous reportons la composition chimique de quelques kaolins :

Tableau I.4. Compositions chimiques de quelques kaolins

N°	Kaolin chinois	Kaolin de Missouri	Kaolin de Tamazirt	Kaolin DD3	Kaolinite	
					Cru	Cuit
SiO ₂	47,00	42,68	48,09	41,97	46,60	53,40
TiO ₂	0,24	2,90	0,21	0,08	39,25	45,8
Al ₂ O ₃	38,24	38,49	34,5	38,50	-	-
Fe ₂ O ₃	0,87	1,55	1,00	0,18	-	-
MgO	0,03	0,08	0,17	0,07	-	-
CaO	0,16	-	0,13	0,50	-	-
Na ₂ O	0,44	0,28	0,10	0,12	-	-
K ₂ O	0,78	0,49	0,24	0,11	-	-
MnO	-	-	-	1,34	-	-
SO ₃	-	-	-	0,70	-	-
p. feu	12,68	14,07	13,5	16,52	13,90	-

I.3.4. Propriétés des kaolins vis à vis de l'eau

Les argiles se caractérisent par (1) leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement; et (2) leurs multiples possibilités d'échanges ioniques par adsorption de cations. L'hydratation des argiles s'accompagne d'un gonflement qui peut atteindre 95 % du volume dans le cas de smectites, vermiculites, et interstratifiées.

Quand la quantité d'eau est suffisante pour séparer les particules argileuses, on atteint la séparation des particules hydratées (défloculation) et on obtient ainsi les barbotines qui servent au coulage de produits. La nature colloïdale des particules argileuse est liée à la finesse de leur dimension et aux charges électriques négatives qu'elle présente en suspension à leur surface.

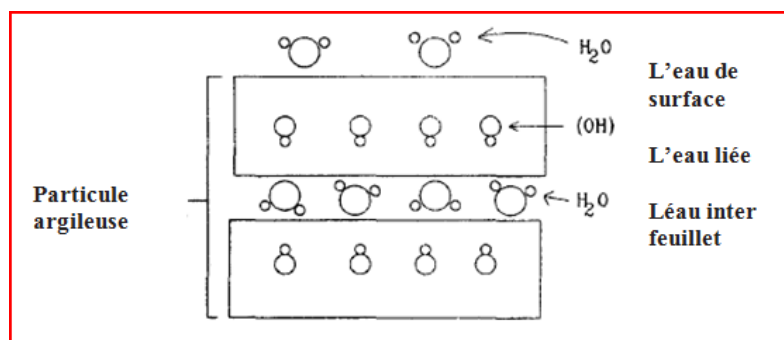


Figure I.7. Localisation de l'eau dans les argiles (Velde 1992)

I.3.4.1. Lois d'adsorption de cations :

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption [26]. On admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile [27]. Dans la littérature, on distingue tout d'abord les charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales. Cet excédent de charges négatives aurait pour origine les déficits de charges positives dues aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile. Ensuite, les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur de pH de la solution : certains auteurs parlent de charge dépendant du pH. [28].

Une suspension argileuse faiblement chargée en argile se comporte comme un fluide Newtonien, à partir d'une certaine concentration la viscosité croît brusquement et la suspension devient rapidement anormale (fluide plastique), du type de Bingham avec une limite de cisaillement (yield-value). La fluidité est la plus grande au pH basique (9-10). La température optimale se situe aux environs de 40 °C.

Une granulométrie polydispersée permet une meilleure coulabilité des suspensions argileuses, les grains de taille inférieurs facilitent le cisaillement et la viscosité sera faible, alors qu'une granulométrie monodispersée bloque la coulabilité et la viscosité sera plus élevée.

Les barbotines gagnent en rigidité au repos, La rigidité (Yield value) est d'autant plus élevée que le temps est prolongé.

I. 3.5. Comportement thermique des kaolins

Plusieurs études ont été faites au sujet du comportement du kaolin au cours d'un traitement thermique, la première étape dans cette série de transformation est la réaction endothermique située dans le domaine de température entre 450-600°C chez la majorité des auteurs elle est due en effet au dégagement de la totalité de l'eau de structure comprise dans la kaolinite contenue dans le kaolin avec la formation d'une kaolinite déshydroxylée définie comme le métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Concernant la réaction exothermique située dans la limite de 980°C, elle représente un point d'inflexion chez les différents chercheurs, le premier groupe suppose que cette réaction est due à la formation de l'alumine phase spinelle ($\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$) [29], mais d'autres supposent la nucléation de la mullite et spinelle en même temps, le deuxième groupe

suppose uniquement la nucléation de la mullite [30] mais la supposition du premier groupe est prédominante.

I.3.5.1. Le métakaolin

La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite [31]. Plusieurs auteurs ont démontré, que l'atome d'aluminium est présent dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atomes de coordinations 4, 5 et 6 et que l'atome de silicium se trouvait soit sous forme de silice amorphe (site Q4) soit constituant une structure mixte SiO_4 reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium (site Q4(1Al)). Quelques atomes de silicium possédaient encore une liaison hydroxyle (site Q3) [32].

MACKENSIE et al. (1985) remarquent une forte réduction du signal Al attribué aux atomes d'aluminium de coordination 6, signe d'une grande distorsion de ces sites, ainsi que trois environnements différents pour les atomes d'aluminium qui sont interprétés ainsi :

Un site octaédrique et deux sites tétraédriques différenciés par la présence ou non d'unhydroxyle en un des sommets.

J. ROCHA et al. (1990) ne donnent pas une structure bien définie pour la métakaolinite mais décrivent cette phase comme une organisation de régions de natures et de structures différentes comprenant des atomes d'aluminium de coordination 5 répartis de façon aléatoire dans le réseau cristallin et se comportant comme des défauts de structure. La structure de la métakaolinite est composée de plusieurs zones distinctes :

- des régions amorphes ségréguées de silice et d'alumine,
- des régions mixtes de SiO_4 , structure reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium et possédant encore quelques liaisons hydroxyles,
- des traces de kaolinite mère,
- des régions où les atomes de silicium comportent des groupements hydroxyles.

I.3.5.2. Activation du kaolin

Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner, au final, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales.

L'activation des matériaux argileux est un processus de modification de la structure cristalline. Qui peut se faire par plusieurs méthodes: mécanique, chimique et thermique afin de rendre le matériau plus réactif envers son environnement ; l'extrusion et l'attrition [33] sont des exemples d'activité mécanique parce qu'il délamine et donne une structure plus ouverte,

l'alcali activation est une technique très efficace en augmentant la solubilité de la silice et de l'alumine dans le système [34]. l'activation thermique consiste à calciner le matériaux à température élevée afin d'éliminer l'eau de constitution [35].

L'activation thermique des argiles kaolinitique a été largement étudié dans le but d'une utilisation dans les matériaux cimentaires [36], on retrouve dans la littérature plusieurs travaux qui ont étudiés la température d'activation thermique des argiles kaolinitiques ainsi que le temps d'activation. [37], le tableau I.5 représente les travaux de quelques auteurs qui se sont intéressés à l'étude de l'activation des kaolins par traitement thermique.

Tableau I.5. Température et temps d'activation de quelques types d'argile

Auteur	Année	Type d'argile étudiée	Température du traitement thermique	Temps de calcination	température d'activation optimale
Brindley	1959	Kaolinite	490 – 1400	48h -	-
Murat	1983	Kaolinite française	600°C-850	t<3h, t<6h	750°C
Salvador	1995	Kaolinite française	550-950	0.54s, 2s 6s, 12s, 5h	-
Badogiannis	2005	Kaolinite	550, 650, 750, 850, 950	1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 8h	650°C-750°C, 3h
Chakchouk	2006	Kaolinite tunisienne	500, 600, 700	5h	700°C-800°C
R. F. Lopez	2009	Kaolinite Cubaine	500°C 1000°C.		600°C et 800°C.

I.3.6. Les produits à base de kaolins

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique.

Ses deux plus importantes applications sont le couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels: pour la fabrication de peinture,

armature de renforcement des fibres de verre ainsi que pour la fabrication des produits cosmétiques et pharmaceutiques.

Etant donné que le kaolin objet de notre travail est un kaolin souillé par des impuretés (oxyde de manganèse) son utilisation est limitée, malgré sa il peut être employé pour la fabrication de produits réfractaires ainsi que pour l'élaboration de matériaux cimentaires.

I.3.6.1. Elaboration de réfractaires denses

Les différentes opérations des fabrications courantes des produits réfractaires sont après dosage et mélange des matières premières kaolinitiques préalablement cuites (chamottes argileuses) et des matières premières crues, la pièce est façonnée par pressage à sec, par voie plastique ou coulage en barbotine. Après mise en forme les échantillons sont séchés puis consolidés à haute température. Le traitement thermique à haute température est l'élément de base de fabrication car elle confère à la pièce sa solidité et ses caractéristiques de texture physique (densification) et minéralogique (modification chimique des constituants, grossissement des cristaux, liaison directe inter cristalline) provoquant la liaison céramique.

La porosité d'un matériau réfractaire dépend en plus, du mode de façonnage et du degré de cuisson, de la porosité des grains utilisés, de la granulation employée pour le façonnage et dans une moindre mesure de la forme du grain et du pourcentage de fondants. Généralement, les produits réfractaires présentent une porosité de 10 à 25%. Elle peut atteindre 40 à 75% dans le cas des réfractaires isolants.

Les réfractaires complètement compacts possèdent une résistance maximale mais une très forte sensibilité aux chocs thermiques. La densité apparente est fonction de la porosité, donc elle n'est pas constante pour un même type de réfractaire.

La perméabilité diminue lorsque la pression de façonnage et la teneur en élément liants augmente, tandis qu'elle croît lorsque les grains deviennent plus grands. En outre, elle dépend de la température de cuisson et de la présence de fissures dues aux différences dans la dilatation ou dans le retrait.

I.3.6.2. Elaboration de réfractaires poreux

De nos jours les matériaux réfractaires poreux susceptibles d'avoir des applications, hautes températures présentent un intérêt croissant. Ils peuvent être élaborés par différentes techniques comme, par exemple l'adjonction de dolomie [38] ou d'hydroxyde d'aluminium à de kaolin.

. Menezes [39] quant à lui a synthétisé de la mullite poreuse à partir d'acétate d'aluminium avec comme source de silice des déchets provenant des enveloppes de grains de riz.

La voie sol-gel peut également conduire à des composés poreux par formation d'aérogels [40], de xérogels [41], de gels lyophilisés [42].

La méthode la plus utilisée pour l'obtention de corps poreux est l'addition d'agents formateurs de pores tels que des poudres (graphite [43], amidon [44,45]), des fibres organiques telles que la rayonne [46], des éponges organiques [47] ou végétales [48].

Par adjonction de poudres d'aluminium métallique à une suspension de kaolinite, Juettner [49] a obtenu, après avoir fixé le pH entre 7 et 9, une mousse qui après séchage et traitement thermique à 1600°C conduit à un matériau macro-poreux. Ebadzadeh[50] , pour sa part, a utilisé de la poudre d'aluminium métallique mélangée à du zircon pour produire un composite mullite/zircone par frittage réaction ; la porosité de l'échantillon est créée par l'oxydation de l'aluminium métallique.

Ce genre de produit est en plein développement car tout en étant isolants ils sont réfractaires et peuvent être employés à des températures souvent très élevées.

Les procédés de fabrication pour obtenir les pores peuvent être différents :

a) Introduire dans le mélange des matières organiques granulées

b)-Procédé par moussage

c)-procède de formation de pores par la formation de bulles au sein du mélange

I.3.6.3. Utilisation des kaolins pour l'élaboration de matériaux cimentaires

Le metakaolin issue du traitement thermique du kaolin entre 600 et 800 °C est une pouzzolane de synthèse et sa première utilisation, antérieure à 1962, concerne le béton de barrage de Jupia Dam au Brésil [51]. L'introduction de matériaux à propriétés pouzzolaniques comme le metakaolin, en remplacement d'un pourcentage du ciment Portland dans les mortiers et bétons, peut être envisagée car ces pouzzolanes sont utilisées pour réagir avec la Portlandite pour produire des hydrates de nature proche de ceux du ciment. La réglementation ASTM 618-71 sur le ciment indique qu'une pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux, ne possédant pas ou peu de propriétés liantes en lui-même, mais qui, lorsqu'il est finement broyé et en présence d'eau, peut réagir chimiquement avec l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) à température et pression ordinaires pour former un liant.

I.4. CONCLUSION

Les réfractaires argileux sont fabriqués à partir de kaolins et d'argiles réfractaires fortement kaolinitiques pour assurer une teneur en alumine qui varie de 30 % à 45 % maximum, ces argiles doivent comporter moins que possible d'éléments fondants qui risque de diminuer la résistance pyroscopique.

La qualité d'un kaolin est d'autant plus meilleure quand le taux d'alumine est élevé et le taux de fer est bas.

La calcination du kaolin entre (500 et 800C°) confère a ce dernier une pouzzoulanité élevée et ouvre ainsi un autre domaine d'exploitation a ce dernier.

L'étude décrite dans ce travail va donc concerner un kaolin local le kaolin de Djbel Debbagh ainsi que de voire les différents volets de valorisation possibles.

1.5. BIBLIOGRAPHIES

- [1] G. Aliprondi, *matériaux réfractaires et céramique technique*. Elément de céramurgie et de technologie 237-250, Edition Septima Paris 1979.
- [2] C. JOUENNE, *Traité de céramiques et de matériaux minéraux*, p. 268, Ed. Septima, Paris, 1975.
- [3] M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier “*Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin*” *Ceramics International* 33. 1435–1443, 2007.
- [4] M. Kolli, F. Benali, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, *caractérisation d’un mélange de chamotte de kaolin et d’un ciment alumineux* : Congrès international de G.C Annaba 2007
- [5] F. Sahnoune a, M. Chegaar a, N. Saheb b, P. Goeruriot c, F. Valdivieso c, « *Algerian kaolinite used for mullite formation* »; *Applied Clay Science* 38 304–310, 2008.
- [6] A.F Benmakhoulouf, K. Louci and S. Tebbane. ‘*Dosage de la phase vitreuse par ajout d’alumine*’. *Matériaux et techniques* volume 96-numéro 1-2, 2008.
- [7] Mohamed Réda boudchicha, *Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de Kaolin-Dolomite* Thèse Doctorat d’Etat, Université El-Hadj Lakhder. BATNA, 2010.
- [8] A. Mecif « *Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon* » Thèse Doctorat Université Mentouri – Constantine 2010.
- [9] S. Mellouk et al. “*Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions*” *Applied Clay Science* 44 230–236, 2009.
- [10] S. Kadi et al. “*Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite*” *Microporous and Mesoporous Materials* 158 47–54, 2012.
- [11] Eurocéram news N° 10 2000.
- [12] A. JOURDIN, « *La technologie des produits céramiques réfractaires* », Paris Gauthier-Villard, pp 315-329, 1966.
- [13] G. B. Mitra, Evidence of lattice defects preceding oriented transformations during the heat treatment of kaolinite, *Nature*, 1958, 182, 1794.
- [14] M.J. RIBEIRO, J.A. LABRINCHA, “*Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodizing sludge*”, *Ceramics International* 34 (2008) 593-597.
- [15] E. Krause, T. Plaul et R. Zollner, “*Principes et techniques de caisson et de construction des fours céramiques*”, Ed. Septima, Paris (1973).
- [16] M. Kaloumenou, *effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 56 901, 1999,.
- [17] Z. Zhou et W.D. Gunter (1992).” *The nature of the surface charge of kaolinite*”; *Clays. And. Clay Minerals*, Vol 40N°3, pp365-368.

- [18] H.C Helgeson,, R.M.Garrels, , and F.T.Mackenzie, *Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - II. Applications: Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 33, p. 455-481.
- [19] J. Konta, « Deposits of ceramic raw materials», monograph 1.1.3, Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, 1979.
- [20] E.Tombacz. Z.Libor,E.Illés, A.Majzik et E.Klumpp.” *The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in 2 interaction of clay mineral and iron oxide particule*
- [21] D.L. Bish et R. Von Dreele, "Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite", *Clays and Clay Minerals*, 289-296, Vol. 37, 1989.
- [22] M. Sayed Hassan, "*Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz* ", Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine, 2005.
- [23] P. Bariand, F. Cesbron et J. Geffroy, "*Les minéraux : leurs gisements, leurs associations*", *Minéraux et Fossiles*, p. 77-78 et 123, 1977.
- [24] M. A. HILMI, "*Métallurgie*", Ed. ANGELOT, Egypte, p. 100-300 (1997).
- [25] R. ARTHAR, ET V. HIPEL, "*Les diélectrique et leurs applications*", Ed. DUNOD, Paris, p. 232-234 (1961).
- [26] R.A Carrado, A.Rostapapas, L. Suib, *solide states ionics*, 22, 117-125(1986).
- [27] G.Sposito ”*The surface chemistry of soils*”p277, oxford university press.(1984).
- [28] Z. Zhou et W.D. Gunter.” *The nature of the surface charge of kaolinite*”; *Clays. And. Clay Minerals*, (1992)Vol 40N°3, pp365-368.
- [29] A. Vatan, « *Manuel de Sédimentologie* », Ed., Thecnip., Paris, 383-385 (1967).
- [30] S. Caillere, S. Henin et M. Rautreau, « *Minéralogie Des Argiles* », Ed. Masson., 1-20 1982.
- [31] MURAT .M BACHIORRINI. *A Correlation entre l'état d'amorphisation l'hydraulicité du métakaolin*. *Bultin de minéralogie* 1982, vol 105 P 543-555.
- [32] K.J.D MACKENZIE., I.W.M BROWN., R.H MEINHOLD., M.E. BOWDEN *Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by 29 Si et 27Al solid state NMR : I Metakaolinite*. *Journal of American Ceramic Society*, vol. 68, n°6, p 293-297, 1985.
- [33] G. Baudet, V. Perrotel, A. Seron and M. Stellatelli, *Two dimensions comminution of kaolinite clay particles*, *Powder Technology* 105, 125, 1999.
- [34] K. Elert, E. Sebastián, I. Valverde and C. Rodriguez-Navarro, *Alkaline treatment of clay minerals from the Alhambra Formation: Implications for the conservation of earthen architecture*, *Applied Clay Science* 39 , 122, 1999.
- [35] L. Heller-Kallai, *Hanbook of clay science*, chapter 7.2: *Thermally modified clay minerals*, Elsevier Ltd., 2006.

- [36] C. He, B. Osbaeck and E. Makovicky, *Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects*, Cement and Concrete Research 25 , 1691, 1995.
- [37] M. Kaloumenou, *effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 56, 901, 1999.
- [38] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, *Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures*, J. Eur. Ceram. Soc , 26, 1663–1671, 2006.
- [39] R.R. Menezes, E. Fagury-Neto, M.C. Fernandes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, *Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminium acetate*, Ceramica, 54, 245-252, 2008.
- [40] F. Cluzel, G. Larnac, J. Phalippou, *Structure and thermal evolution of mullite aerogels*, J. Mater. Sci, 26, 5979-5984., 1991.
- [41] M.-A. Einarsrud, S. Pedersen, E. Larsen, T. Grande, *Characterization and sintering of gels in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂*, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 389-397, 1999.
- [42] S. Ding, Y.-P. Zeng, D. Jiang, *Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity by gel freeze drying*, J. Amer. Ceram. Soc, 90, 2276-2279., 2007.
- [43] B.A. Lattella, L. Henkel, E.G. Mehtens, *Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration*, J. Mater. Sci, 41, 423-430., 2006.
- [44] R. Barea, M.I. Osendi, J.M.F. Ferreira, P. Miranzo, *Thermal conductivity of highly porous mullite material*, Acta Mater, 53, 3313–3318, 2005.
- [45] R. Barea, M.I. Osendi, P. Miranzo, J.M.F. Ferreira, *Fabrication of highly porous mullite materials*, J. Amer. Ceram. Soc., 88, 777-779., 2005.
- [46] K. Okada, S. Uchiyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, T. Kurata, *Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former*, J. Eur. Ceram. Soc., , 29, 2491-2497, 2009.
- [47] F.R. Albuquerque, S.J.G. Lima, C.A. Paskocimas, E.Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, *Processing of reticulated ceramics using natural raw material*, Ceramica, 2006, 52, 185-192.
- [48] S.A. Silva, D.D. Brunelli, F.C.L. Melo, G.P. Thim, *Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating*, Ceram. Int, 35, 1575-1579., 2009.
- [49] T. Juettner, H. Moertel, V. Svinka, R. Svinka, *Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications*, J. Eur. Ceram. Soc., 2007, 27, 1435-1441.
- [50] T. Ebadzadeh, *Porous mullite–ZrO₂ composites from reaction sintering of zircon and aluminium*, Ceram. Int., 2005, 31, 1091-1095.
- [51] PERA J. *Metakaolin and calcined clay*. Cement and concrete composite, vol. 23, 2001.

CHAPITRE II

Bétons Fibrés à Ultra Hautes Performances (BFUHP)

II.1. INTRODUCTION

Durant ces dernières décennies, le béton armé s'est imposé comme un matériau fiable, robuste, polyvalent et convenant à la plupart des applications pratiques. Grâce aux développements successifs dans le domaine de la technologie du béton, la gamme de produits s'est continuellement étoffée pour répondre aux exigences les plus diverses des concepteurs et des entreprises de construction.

Parallèlement à la résistance mécanique, d'autres propriétés, telles que la durabilité – considérée comme insuffisante pour certains ouvrages existants – ont fait l'objet d'études approfondies, qui ont débouché sur la mise au point d'un nouveau type de béton, dénommé béton fibré à ultra-hautes performances ou béton fibré ultra performant (BFUP). Ce nouveau béton haut de gamme permet d'atteindre des résistances mécaniques particulièrement élevées ainsi qu'une durabilité exceptionnelle, élargissant encore le domaine d'utilisation du béton.

Le BFUP se distingue du béton usuel ou du béton à haute résistance par sa formulation, en particulier le diamètre maximal du granulats et le rapport eau/ciment (e/c). La figure (II.1) illustre la relation entre le rapport E/C et la résistance à la compression tout en définissant les domaines des trois types de bétons cités.

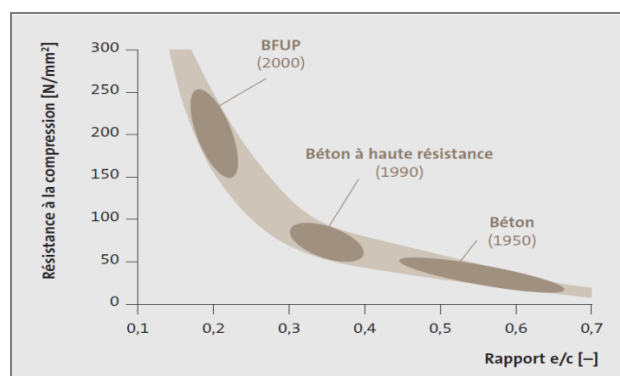


Figure II.1. Relation entre le rapport E/C et la résistance à la compression [1].

Ce chapitre s'intéresse à cette dernière catégorie de béton c'est à dire les BFUP, il présente tout d'abord les principes de formulation utilisés pour le développement des BFUP. Il décrit par la suite les principales matières premières servant à leur fabrication. Les propriétés rhéologiques et mécaniques des BFUP font l'objet d'une section importante ainsi leur durabilité.

II.2. DEFINITION

Les bétons à ultra hautes performances BUHP sont des matériaux de construction nouveaux à matrice cimentaire et l'adjonction de fibres métalliques, à structure micrométrique présentant un fort dosage en ciment et en adjuvants, une teneur en eau beaucoup plus faible, des granulats de faible dimension et une porosité réduite. Ils présentent une durabilité et une résistance exceptionnelles qui est de l'ordre de six fois plus élevée que le béton normal (de 150 à 250 MPa en compression/de 20 à 50 MPa en traction par flexion) qui permet de se passer d'armatures passives dans les éléments structurels. Ces propriétés exceptionnelles découlent directement des trois développements technologiques fondamentaux suivants:

II.2.1. Optimisation du squelette granulaire:

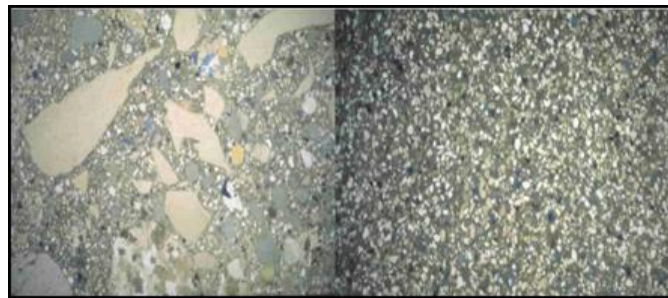
La granularité est élargie dans les fractions très fines par l'utilisation de fumée de silice, qui a pour effet de remplir de façon optimale les interstices du squelette granulaire. De plus, le remplacement des granulats grossiers par du sable de quartz conduit à une très grande compacité et une excellente homogénéité. La matrice ainsi obtenue présente une réduction drastique de la taille des défauts internes.

II.2.2. Réduction du rapport (E/C) :

Comparativement à un béton usuel ou à un béton à haute résistance, le BFUP présente une quantité d'eau de gâchage similaire et un dosage en ciment nettement supérieur. Il en résulte un rapport E/C beaucoup plus bas, donc une forte réduction de la porosité de la pâte de ciment durcie. La taille moyenne des pores est fortement réduite et ceux-ci ne sont plus interconnectés. De par le très faible rapport E/C, les grains de ciment ne peuvent s'hydrater complètement et agissent, dans la matrice, comme un filler de haute qualité. Ceci confère au béton un excellent potentiel d'auto-cicatrisation. La consistance du béton frais est garantie par l'utilisation de fluidifiants de nouvelle génération.

II.2.3. Addition de fibres métalliques ou synthétiques:

Un haut dosage en fibres métalliques (2 à 6% en volume) confère à la matrice cimentaire très résistante une excellente ductilité (capacité de déformation sans rupture brutale) ainsi qu'une certaine résistance post-fissuration. La répartition homogène des fibres permet d'armer efficacement toute la section de l'élément, jusqu'à sa surface. L'efficacité du fibrage dépend du dosage, en matériau, de la géométrie et de l'orientation des fibres. La figure II.2 montre la Photographie d'un Béton classique et d'un BFUP.



Béton classique

BFUP

Figure II.2. Photographie d'un Béton classique et d'un BFUP

II.3. FORMULATION DES BFUP

II.3.1. Principe de formulation

Formuler un béton consiste à déterminer les proportions des différents constituants permettant de satisfaire des propriétés rhéologiques et mécaniques exigées par l'utilisation du matériau. Les principes de formulation utilisés pour la fabrication des BHUP sont en fait les mêmes que ceux utilisés pour formuler les BHP et les BTHP. Cependant dans le cas des BHUP. Ces principes de formulation sont résumés dans un document lié au développement du béton de poudres réactivées (BPR) [2], il s'agit de l'amélioration de l'homogénéité du béton. De l'optimisation de la compacité granulaire, de la modification de la microstructure et du développement de la ductilité. L'optimisation du squelette granulaire constitue la phase primordiale afin d'obtenir l'ouvrabilité désirée, cette pâte étant elle-même déterminée par le rapport eau/ciment pour viser une résistance et une durabilité données.

Les principes de base de la formulation des BFUP ou BFUHP ont été étudiés par plusieurs auteurs [2-5].

Ces principes sont :

- Réduction de la taille des gros grains afin de diminuer l'effet mécanique lié à l'hétérogénéité du matériau (taille maximale de moins de 7 mm selon les recommandations japonaises et inférieure à 2,5 mm pour les recommandations de l'AFGC 2002 [6];

- Augmentation de la quantité de la pâte cimentaire, à savoir, le ciment et les additions pouzzolaniques telles que la fumée de silice [7]. La figure II.3 illustre l'effet physique de la fumée de silice qui réagit comme « les micro-fillers » en augmentant la fluidité du matériau. Ces ultras fines ont un effet pouzzolanique qui réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium (CH), formant des liaisons avec l'hydrate de silicate de calcium (C-S-H). Donc ces charges améliorent les propriétés de la pâte à deux niveaux : diminution de la porosité en réduisant l'espace entre les grains par l'évolution du CH, ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques de la pâte cimentaire en réagissant avec le CH ;
- Optimisation de la compacité du matériau en jouant sur la distribution granulométrique des granulats et le liant ;
- Réduction maximale du rapport eau/liant ;
- Augmentation de la ductilité du matériau, de la capacité de déformation et la résistance à la fissuration avec l'ajout des fibres courtes et longues.

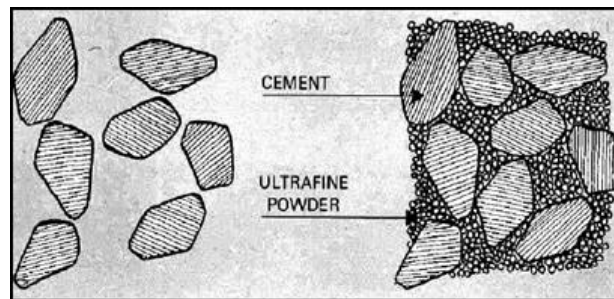


Figure II.3: Effet des ultras fines et de ciment sur la compacité du béton [8]

II.3.2. Constituants

La composition des BFUP repose au minimum sur cinq constituants : ciment, fumée de silice, fibres, eau et superplastifiant. Le rapport eau sur ciment (E/C) varie entre 0,15 et 0,2 avec des dosages en fumée de silice variant entre 20% et 30%.

Les différents constituants (composants granulaires et adjuvants) qui forment généralement les BUHP sont :

- Le ciment (Quantité de ciment comprise entre 700 et 1000 kg/m³),
- Le sable fin (0,063 mm < diamètre max < 2 mm), Granulats de taille réduite et de résistance mécanique élevée,
- La fumée de silice (teneur élevé 20 à 30 % du poids de ciment C),
- Le quartz broyé (diamètre max < 20 µm)
- Les fibres métalliques et non métalliques (synthétiques, carbonées, etc ...),

- Le superplastifiant haut réducteur d'eau (dosage 0.5 à 2% du poids de ciment C),
- L'eau (rapport E/Liant inférieur à 0.2).

Les compositions typiques d'un béton ordinaire, d'un béton à hautes performances BHP et d'un Béton ultra hautes performances fibré (BFUHP) sont données dans le tableau II.1. Le BFUHP est un béton à granulométrie fine, avec une sélection optimisée de granulats, un haut taux de ciment et de fines (principalement de la fumée de silice), et un rapport eau/liant bas. De plus, la quantité de superfluidifiant utilisée dans le BFUHP est plus élevée que celle utilisée dans le béton normal ou à haute résistance.

Tableau II.1. Composition et propriétés de quelques bétons

	Corposants	BO [Kg/m ³]	BHP [9] [Kg/m ³]	BUHP [10-11] [Kg/m ³]
Matrice	Ciment	≤ 400	410	700-1000
	Gravier	≈1000	920	0-200
	Sable	≈700	620	1000-2000
	Fume de silice	/	/	200-300
	Superplastifiant	/	5	10-40
	eau	≥ 200	100-150	110-200
	Rapport E/C	≥ 0.35	0.28-0.38	≤ 0.24
	Rapport E/L		≤ 0.38	≤ 0.22
	Fibre [Kg/m ³]	/	/	≥ 150
Propriétés	Densité [Kg/m ³]	2000-2800	2000-2800	≥ 2500
	Résistance à la compression [MPa]	≤ 60	60-100	≥ 150
	Résistance à la traction [MPa]	≤ 3	≤ 5	≥ 8
	Module d'élasticité initial [GPa]	≈30	≤ 45	50-70
	Energie de rupture [J/m ²]	30 - 200	< 150	< 90 sans fibres > 10 000 avec fibres

II.3.2.1. Ciment

Le choix du ciment est fait à partir de sa classe de résistance, de ses caractéristiques d'hydratation, de l'agressivité du milieu et, d'une façon plus générale, de la composition du béton et de l'usage auquel on le destine. Pour bénéficier pleinement de l'activité pouzzolanique des fines d'addition, on privilégie souvent les ciments sans ajouts (CEM I) par rapport aux ciments avec ajouts (CEM II à CEM V).

Les Bétons Fibrés Ultra Performants (BFUP) possèdent des quantités importantes en ciment et leur masse varie entre 700 et 1000 kg/m³, beaucoup plus élevée que pour des bétons conventionnels qui ont une masse de 300 à 375 kg/m³. Les ciments pour les BFUP doivent

avoir une faible teneur en alcalin et C_3A permettant ainsi de réduire les besoins en eau, et la chaleur d'hydratation [12].

Afin de créer suffisamment de pâte dans ce type de béton, il est nécessaire de combiner cette importante quantité de ciment avec la fumée de silice pour enrober les fibres de manière satisfaisante. La pâte liante (ciment+fumée de silice) doit être optimisée pour que le mélange ait un comportement auto-plaçant avec un comportement mécanique meilleur.

II.3.2.2. Fumée de silice

Toutes les additions, de finesse supérieure à celle des ciments, peuvent être utilisées en substitution des ciments. Néanmoins, l'addition généralement considérée comme étant la plus efficace vis-à-vis des résistances mécaniques, est la fumée de silice.

C'est une ultra fine, composée de particules sphériques de dioxyde de silicium amorphe, de diamètre moyen de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ et de très grande surface spécifique, et hautement pouzzolanique. Il s'agit d'un coproduit, recueilli sur des filtres, du processus de fusion permettant de produire du silicium métal et des alliages de Ferro silicium.

Les ultrafines incorporées telles que la fumée de silice agissent à trois niveaux :

- Augmentation de la compacité du matériau par l'occupation des vides entre les grains de ciment, les fibres et le sable (figure II.4)
- Amélioration de la rhéologie du mélange
- Formation de produits d'hydratation par effet pouzzolanique.

Grâce à ces trois actions, le BFUP peut avoir une structure très compacte avec une meilleure résistance. Plusieurs auteurs ont étudié le dosage nécessaire en fumée de silice donnant les meilleures performances. Parant 2003 [13], propose d'introduire 25% en fumée de silice, Chan et Chu 2004 [14], montrent qu'effectivement l'énergie nécessaire pour arracher les fibres de la matrice ainsi que la contrainte d'adhérence atteignent les meilleures performances avec des teneurs entre 20 et 30 %.

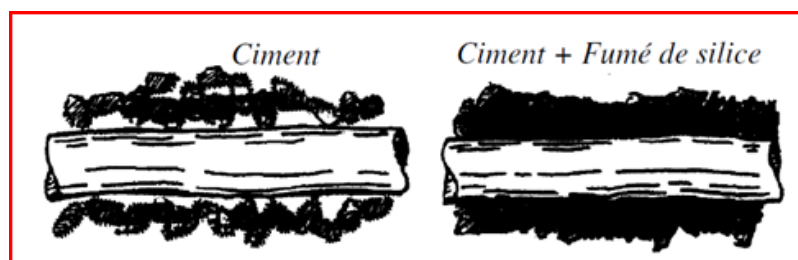


Figure II.4. Représentation schématique d'une fibre mélangée avec une matrice cimentaire avec et sans l'ajout de la fumée de silice [15]

II.3.2.3. Le sable

Le sable utilisé doit avoir une nature minéralogique très dure, de classe granulaire serrée et d'un module d'Young voisin de celui de la pâte, développant ainsi une bonne adhérence granulats-pâte. En effet on distingue deux catégories de sable : les sables concassés améliorent les résistances mécaniques par des propriétés d'interface supérieures (adhérence) et limitent ainsi la micro-fissuration. Les sables roulés quant à eux, augmentent la rhéologie du mélange granulaire [13]. La taille moyenne du sable utilisée dans la fabrication des BFUP est inférieure à 1mm [5]. Il faut noter que les distributions de la taille des grains de ciment, de la fumée de silice et du sable doivent être optimisées afin d'obtenir une haute compacité et donc une matrice dense avec une très faible perméabilité [16].

II.3.2.4. Le superplastifiant

Les superplastifiants sont des produits nécessaires pour la fabrication des Bétons Fibrés Ultra Performants (BFUP) afin de donner au matériau une bonne rhéologie. C'est d'ailleurs le développement de super plastifiant performant qui a permis la réduction du rapport E/L nécessaire à la fabrication des BFUP. Le super plastifiant doit être choisi en tenant compte de sa compatibilité avec le ciment et de son efficacité. Le dosage est aussi un paramètre important qui varie selon le type de super plastifiant utilisé, la composition de BFUP ainsi que la séquence de malaxage. Généralement les superplastifiants de la troisième génération tels que le polycarboxylate haute réducteur d'eau sont utilisés [17], pour leur fort pouvoir de défloculation. Ils peuvent également réduire les besoins en eau de près de 40% avec une très bonne fluidité qui peut persister jusqu'à 60 minutes sans qu'il y ait ségrégation [18].

II.3.2.5. Les fibres

Actuellement, les fibres les plus couramment employées dans les BFUP sont les fibres métalliques et synthétiques. Différentes formes et géométries existent, les fibres en acier les plus couramment utilisées sont droites ou à crochet.

Rossi et al, 1995 [19], ont montré le rôle des fibres dans les BUHP : les fibres sont un obstacle à la formation et la propagation des fissures qui causent l'endommagement de la structure. Les fibres s'ajoutent donc aux bétons en vue d'obtenir un comportement ductile en traction et de s'affranchir si possible de l'emploi d'armatures passives. Ceci est atteint par un choix approprié du type et de la quantité de fibres. Elles doivent avoir une résistance et une ductilité suffisantes, fonction de leurs propriétés mécaniques et de leur géométrie. Grâce à la haute

contrainte d'adhérence du BFUP, les fibres appropriées sont généralement courtes, rectilignes et lisses, alors que les fibres à crochets sont plus souvent utilisées dans les bétons à haute résistance ou ordinaire (Figure II.5). L'arrachage progressif des fibres (généralement sans qu'elles ne se rompent) cause le comportement ductile du BFUP en traction. Pour transférer des forces avec une petite ouverture de fissure et pour reprendre des efforts de traction sans se rompre, un haut module d'élasticité et une haute résistance sont nécessaires. Des fibres en acier avec un module de 200 GPa et une résistance de l'ordre de 1000 à 3000 MPa sont typiquement utilisées, avec une déformation à la rupture de 3 - 4 % [20]. Les fibres utilisées dans le BFUP sont caractérisées par leur élanement (l_f / d_f), où l_f est la longueur nominale de la fibre et d_f son diamètre. Pour une bonne application dans le BFUP, les fibres devraient avoir un élanement inférieur à 100 environ.

Dans les BFUP, on utilise généralement des fibres de longueur entre 3 et 15 mm avec un diamètre qui varie entre 30 et 250 μm . Pour un volume donné, le nombre de fibres dépend du volume unitaire des fibres.

Les caractéristiques et le volume des fibres utilisées influent sur les propriétés mécaniques des BFUP lors d'un chargement en traction ou en flexion. Les fibres longues diminuent fortement la maniabilité des BFUP et sont à l'origine d'une finition de mauvaise qualité due à la propension des fibres à s'aligner sur les arêtes. L'utilisation de fibres très courtes permet d'obtenir une bonne ouvrabilité et facilite le malaxage ainsi que la finition des matériaux fortement dosés en particules fines et ultrafines [21].

Les dosages en fibre employés dans les BFUP sont relativement importants. Ils peuvent varier entre 2 et 11% (2% [22] ; 2,5% [23] ; 6% [20, 24] et > 6% [13]).

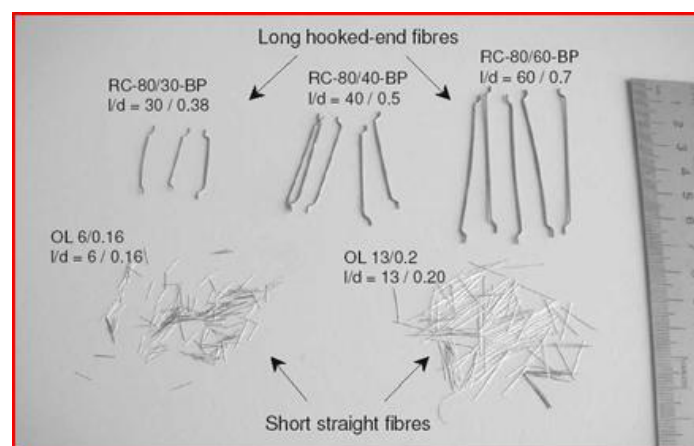


Figure II.5. Fibres d'aciers utilisés dans le BF et BFUP, [24]

II.3.2.6. Quartz broyé

Le quartz broyé est une poudre, de diamètre moyen entre 10 et 15 μm , issue du broyage d'un sable très riche en silice ($\text{SiO}_2 > 98 \%$) généralement utilisé dans la verrerie.

Il est employé principalement dans la formulation des BUHP traité à une température supérieure à 90 °C comme complément chimique. Sa fonction principale est de fournir une source de silice afin d'abaisser le rapport calcium silicium (C/S) pour permettre la formation d'hydrates cristallins de meilleure qualité. Pour le béton non traité thermiquement, le quartz broyé peut être considéré comme inerte et son utilisation n'est pas obligatoire.

II.4. PROPRIETES DES BUHP :

Les BFUP offrent de multiples propriétés adaptables aux exigences de chaque application et présentent des performances exceptionnelles.

II.4.1. Propriétés rhéologiques

On s'intéressera à l'étude de l'écoulement du béton alors qu'il est encore à l'état frais et maniable. Le BFUP ne nécessite aucune vibration lors de sa mise en place. Son excellente ouvrabilité autorise à la fois des applications en préfabrication et sur chantiers. La consistance, adaptée au mode de mise en place, peut être fluide dans le cas d'un coffrage de géométrie complexe.

En pratique, on utilise un rhéomètre, appareil qui sert à étudier les propriétés rhéologiques des substances, pour évaluer le comportement rhéologique des BUHP.

Bonneau, 1997 [25] a montré que les BUHP, sont visqueux et très collants, dont les propriétés rhéologiques diminuent dans le temps dès la fin du malaxage.

La composition du mélange, le temps de malaxage, le dosage optimal en superplastifiant et la température affectent le comportement rhéologique des BFUP. Bonneau [25] a aussi montré que les constituants utilisés adsorbaient une quantité croissante de superplastifiant selon l'ordre suivant : fumée de silice, quartz broyé, ciment. L'adsorption dépend fortement de la surface spécifique.

- Essai d'étalement

L'essai le plus courant permettant de caractériser la mobilité en milieu confiné, car le plus facile à mettre en œuvre, est l'essai d'étalement réalisé à l'aide d'un cône à mortier (« petit » cône d'Abrams) selon les recommandations de l'Association Française de Génie Civil,

(Figure II.6). En effet, la valeur de l'étalement, donnée par la moyenne de deux mesures du diamètre de la galette de béton, s'avère être plus représentative que celle de l'affaissement dans le cas des bétons se mettant en place par simple gravité (type béton auto-plaçant).



Figure II.6. Essai d'étalement au cône à mortier [26]

Les formules types de BFUP sont généralement de consistance fluide ce qui permet un remplissage aisé des coffrages. La plage d'ouvrabilité est cependant très large : il est possible de réaliser des BFUP d'extrusion ou auto-plaçants.

II.4.2. Propriétés mécaniques et physiques

Cette famille de matériau à une microstructure très dense, qui leur confère des propriétés d'étanchéité et de durabilité intéressantes. On distingue deux classes de BUHP selon leurs comportements mécaniques à la traction par flexion, à savoir les BUHP fragiles (sans fibres) et les BUHP ductiles (fibrés) ou BFUP.

- Résistance en compression et module d'élasticité :

La résistance en compression représente une qualité de référence pour les BFUP tant quelle est considérablement augmenté par rapport au béton ordinaire. Le comportement en compression des BFUP est caractérisé par leurs résistances en compression et leurs modules d'élasticité. La résistance caractéristique à la compression à 28 jours est comprise entre 150 et 250 MPa. Le module d'élasticité varie selon les formulations entre 40 et 80 GPa.

La figure II.7 montre des courbes de chargement typiques du comportement mécanique à la compression du BFUP et d'un béton ordinaire. Lors d'un essai de compression, le BFUP se comporte pratiquement de façon linéaire jusqu'à la contrainte maximale. Les fibres métalliques permettent ensuite d'éviter une rupture fragile. De même les fissures présentes une ouverture plus fine (figure II.7).

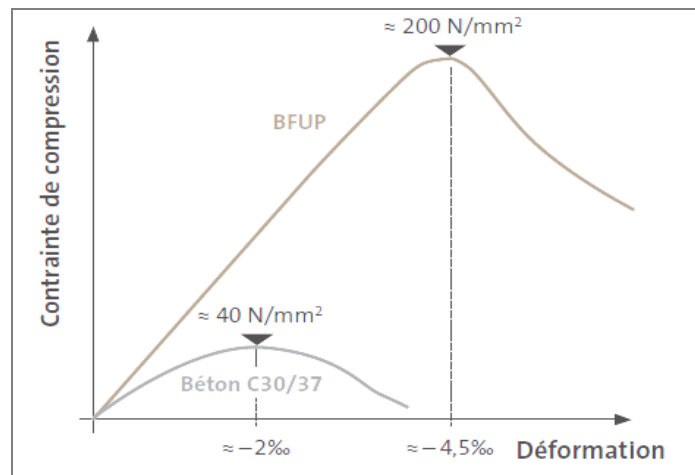


Figure II.7. Comportement en compression d'un BFUP avec 2,5% de fibres métalliques comparativement à un béton classique [27].

- **Résistance en flexion :**

L'application du BFUP à des éléments en flexion résulte de ses propriétés en compression et en traction. Grâce à son comportement ductile en traction, les éléments fléchis minces en BFUHP ont un comportement structural ductile. Par contre les éléments de plus grande hauteur, dans lesquels les effets d'échelle sont prononcés, ont un comportement plus fragile. L'addition de fibres entraîne une augmentation significative des résistances et une augmentation de la ductilité. Le comportement post-pic de rupture est fortement amélioré, pour les BUHP fibrés sans pressage avec une résistance à la flexion de l'ordre de 60 MPa. Pour une même teneur en fibres et un même type de fibres, Richard et al, 1995 montrent que le BPR200 présente une résistance à la flexion de 30 à 50 MPa tandis que le BPR800 avec pressage atteint des résistances de 45 MPa à 140 MPa.

- **Résistance en traction :**

Le comportement d'un BFUP lors d'un essai de traction présente trois domaines distincts: élastique, écrouissant (fonction du type, du dosage et de la géométrie des fibres) et adoucissant (figure II.8). La résistance à la traction d'un BFUP dépasse nettement celle d'un béton usuel ou à haute résistance et peut être considérée dans le calcul de résistance en section. Une fois la résistance en traction de la matrice cimentaire atteinte, le fibrage métallique assure une microfissuration répartie et pratiquement invisible. Il confère ainsi au BFUP une capacité de déformation jusqu'à environ 2% d'allongement. Une fois la résistance maximale en traction du BFUP atteinte, les déformations se concentrent dans une seule fissure qui s'ouvre progressivement avec un arrachement des fibres.

La contrainte de traction diminue graduellement avec l'ouverture de la fissure pour tomber à zéro à l'arrachement total des fibres. A ce stade, l'ouverture maximale de la fissure correspond environ à une demi-longueur de fibre ($w_{\max} \approx l_f / 2$).

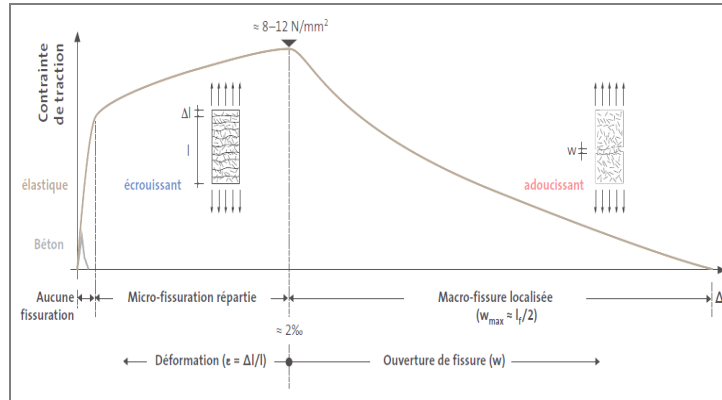


Figure II.8. Comportement en traction d'un BFUP avec 3% de fibres métalliques [27]

Peu de données sur la résistance à la traction directe sont disponibles dans la littérature (on caractérise surtout la résistance à la traction par l'essai de flexion.

Behloul, 1995 [28] présentes des résultats sur la traction directe du BPR200, renforcé avec 2% de fibres métallique de 13 mm de longueur, compris entre 8 et 10 MPa.

Rossi et al, 1996 [29] ont mené une campagne d'essais sur la traction directe d'un matériau renfermant 7% en volume de fibres métalliques dont 5% de fibres 5 mm et 2% de fibres 25 mm sur des éprouvettes cylindriques (74×150 mm) entaillées sur une profondeur de 15 mm. Les résultats des contraintes de traction-ouverture de fissure sont présentés sur la Figure II.9.

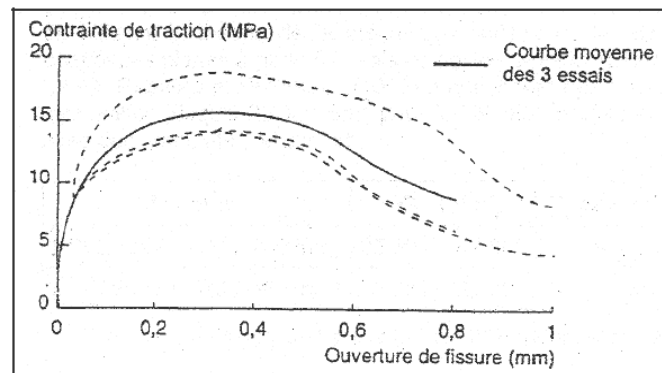


Figure II.9. Courbe contrainte de traction - ouverture de fissure de béton, à 7 % en volume de fibres métalliques [29].

- **Le retrait :**

Dans les BFUP, le retrait endogène de la matrice cimentaire est comme pour les BHP, suite au faible rapport eau/ciment qui conduit à un diamètre des pores réduit. Ce retrait endogène n'est pas gêné par le squelette granulaire, et la formation de microfissures est extrêmement faible.

Neville 1995 [30], enregistré un retrait endogène de 700 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour un BUHP de rapport E/C égal à 0,17. Loukili et al, 1999 [31] ont trouvé un retrait endogène d'une valeur maximale égale à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 160 jours, dont 45 % atteint en 1 jour et 95 % en 10 jours, sur des BUHP fibrés. Ils indiquent que les BUHP contenant plus de pâte de ciment, ils présentent un retrait endogène plus élevé que celui des bétons ordinaires. En revanche, malgré l'absence de résultats expérimentaux à ce jour, les BUHP traités thermiquement à très haute température et en étuve pourraient développer un retrait quasiment nul.

Loukili, 96 [32], a montré que le retrait endogène devient de nouveau faible pour les (BPR) avec de très faibles rapports E/L (0.15 à 0.09), présentant ainsi une relation inverse entre le retrait endogène et le rapport E/C et qui diffère de la tendance habituelle et couramment observée, voir (Figure II.10).

L'action des fibres sur le retrait endogène a été aussi mise en évidence. Loukili, 96 [42], Cheyrezy et Behloul, 2001 [33] ont montré que le retrait endogène diminue de 10 à 20 % en présence de fibres.

L'efficacité des fibres dans l'amélioration du comportement des matériaux cimentaires en conditions de déformations empêchées a été également montrée par Banthia et coll, 93 [34] et Paillère et coll, 89 [35].

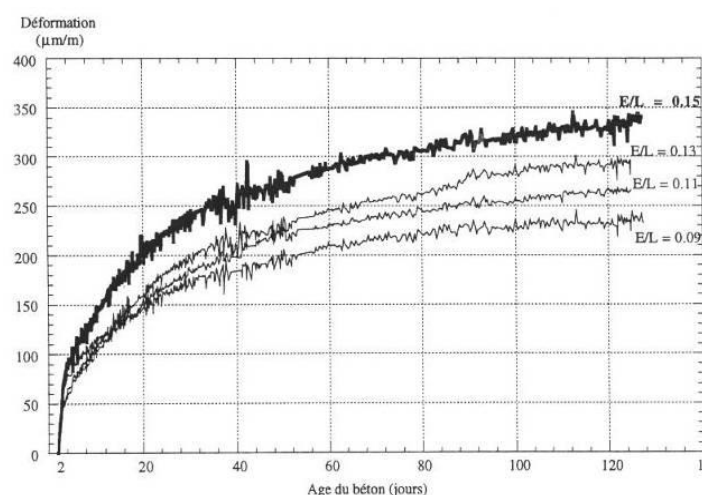


Figure II.10. Influence du rapport E/L sur le retrait du BPR, [32].

- **Le fluage:**

Le fluage correspond à l'augmentation des déformations d'un élément de structure sous une charge maintenue constante au cours du temps. Les déformations de fluage sont évaluées par la différence des évolutions dans le temps des bétons chargés et non chargés. Et la température.

Les BFUP présentent un fluage (déformation différée sous chargement permanent) plus faible que les bétons traditionnels (surtout avec des formulations à base de fumées de silice). La cinétique de fluage propre est très rapide (le fluage est accéléré et se manifeste dès les jeunes âges du béton) et se stabilise plus vite. Le fluage de dessiccation est très faible. Le fluage est d'autant plus faible que la résistance en compression est plus élevée.

Alepari et al, 1997 [36] ont mesuré les déformations dues au fluage de BUHP traités à 90°C, d'une résistance de compression maximale de 160 MPa, et chargés à 7 jours. Sous une contrainte de 53 MPa, le fluage spécifique du BUHP est d'environ 35×10^{-6} MPa et correspondrait au tiers du fluage spécifique du béton ordinaire. Ils mentionnent que des résultats d'essais non publiés indiquent que le fluage spécifique des BUHP autoclavés est encore plus faible.

Selon Loukili, 96 [32], les bétons à ultra haute performance (CRC et BPR avec fibres) présentent un fluage spécifique deux fois plus grand que celui des bétons à très haute performance malgré leurs faibles rapports E/C. L'auteur attribue ceci au grand volume de pâte (58 % dans le cas du BPR et 48 % dans le cas du CRC contre un volume de 30 % dans le cas des bétons à haute performance), voir (Figure II.11).

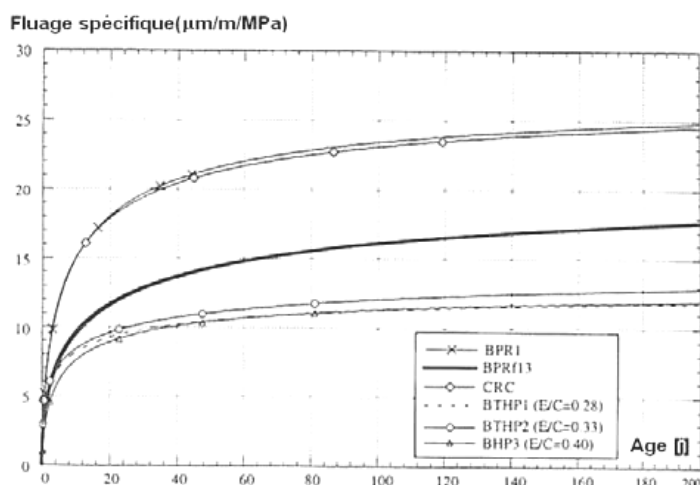


Figure II.11. Comparaison du fluage spécifique de bétons à ultra haute performance et de bétons à haute performance [32].

II.5. DURABILITE DES BFUP

Les BFUP sont des matériaux cimentaires très différents de ceux que l'on rencontre habituellement dans le Génie Civil. Outre des résistances mécaniques largement supérieures à celles des bétons classiques, ces matériaux présentent des caractéristiques remarquables en termes de durabilité comme le montrent les résultats expérimentaux [37].

La durabilité d'un matériau cimentaire dépend bien évidemment de l'environnement dans lequel il est situé mais aussi de la qualité de sa microstructure. Ainsi, d'après Baron et al, 1992 [38], un béton est durable si sa composition et son assemblage minéralogique sont choisis en fonction des caractéristiques de l'environnement de l'ouvrage. Les paramètres liés à la perméabilité et à la diffusivité (transports des espèces) sont les paramètres principaux à évaluer pour connaître la durabilité du béton.

II.5.1. Absorption d'eau

Plusieurs recherches ont été menées sur l'absorption d'eau des BUHP afin d'évaluer la pénétration des agents agressifs au sein du matériau. Roux et al, 1995 [39] ont réussi à mesurer une absorption d'eau des BUHP inférieure à $0,2 \text{ kg/m}^2$ après 15 jours, à comparer aux $2,75 \text{ kg/m}^2$ pour le béton ordinaire. Le BUHP est considéré comme un matériau possédant une porosité capillaire très faible et un matériau cimentaire très durable [2]. La porosité accessible à l'eau de BFUP en comparaison avec d'autres types de béton est représentée dans le tableau II.2.

II.5.2. Perméabilité à l'oxygène

La matrice cimentaire des BFUP constitue un milieu quasi imperméable à l'air et à la pénétration des divers agents agressifs. Les valeurs de perméabilités à l'oxygène comparées des différents types de béton sont représentées dans le tableau II.1. En outre la perméabilité aux gaz étant fortement dépendante de l'état de saturation du matériau, les valeurs indiquées correspondent à l'état sec.

II.5.3. Diffusion

Les coefficients de diffusion obtenus par Vernet et al, 1998 [40] sont 100 à 1000 fois plus faibles que ceux des bétons ordinaires (pour le chlore, le coefficient de diffusion est de $2,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$; pour l'eau traitée, le coefficient de diffusion est inférieur à $2,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$). Ces faibles coefficients sont à relier à la très faible porosité de ce type de matériau. La

diffusion suit une loi en racine du temps. Connaissant le coefficient de diffusion, On peut estimer le temps pour qu'un ion traverse une paroi de 50 mm :

- moins d'un an pour un béton ordinaire ;
- 18 ans pour un béton BHP ;
- 800 ans avec un BFUP

Les valeurs Coefficients de diffusion du tritium comparés des différents types de bétons sont représentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Porosités à l'eau et coefficients de diffusion des différents types de bétons [41].

	BO	BHP	BTHP	BFUP
Porosité à l'eau (%)	12-16	9-12	6-9	1.5-6
Perméabilité à l'oxygène (m ²)	10 ⁻¹⁵ à 10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁸	<10 ⁻¹⁹
Coefficient de diffusion du tritium (m ² /s)	2.10 ⁻¹¹	2.10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	2.10 ⁻¹⁴

II.5.4. Carbonatation

Roux et al, 1995 [39] n'ont pas enregistré de carbonatation sur des BUHP conservés à l'air libre ou en ambiance accélérée à 100 % de CO₂. De nombreuses études ont démontré que la durabilité des BHP vis-à-vis de la carbonatation est très nettement supérieure à celle d'un béton traditionnel. En effet, le réseau poreux, peu connecté limite la diffusion du gaz carbonique au sein de la matrice cimentaire. La faible porosité initiale favorise le colmatage des pores lié à la formation des cristaux de calcite. La progression de la carbonatation en profondeur est réduite, ce qui assure une meilleure protection des armatures.

La figure suivante montre la profondeur de carbonatation accélérée en mm après un mois de conservation des échantillons (4x4x16) cm³ coupés transversalement [26].

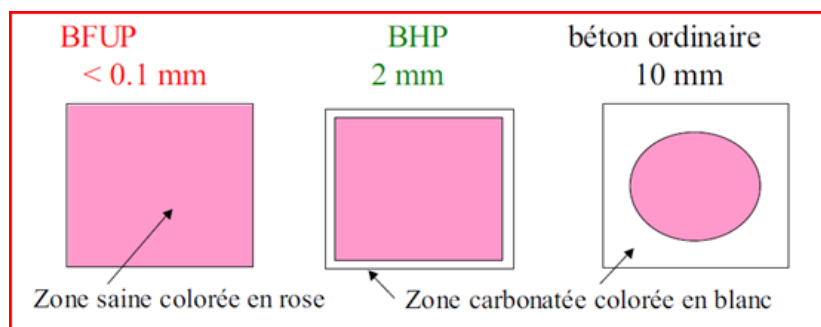


Figure II.12. Résistance à la carbonatation par le CO₂ atmosphérique [26].

II.5.5. cycles gel/dégel :

La faible perméabilité des BHP et le faible rapport E/C favorisent une résistance plus importante aux risques d'écaillage en présence de sels de déverglaçage.

Il est possible de formuler des BHP qui résistent bien aux cycles gel/dégel et à l'écaillage sans ajouts d'entraîneur d'air. Lorsque le béton doit résister à un gel sévère (forte saturation d'eau), l'utilisation d'un entraîneur d'air est généralement nécessaire si le rapport E/C est supérieur à 0,32. La perte de masse des échantillons ayant subi des tests accélérés de gel/ dégel selon la norme ASTM C672.76 avec sel de déverglaçage après 60 cycles est de moins 10 g/m² pour les BFUP, tandis qu'elle est plus 1000 g/m² pour les bétons ordinaires [26].

II.5.6. Comportement au feu des BFUP

Cette agression ne fait pas partie de la durabilité telle qu'envisagée dans les approches classiques, mais cet aspect important mérite d'être évoqué.

Comme tous les bétons, les BFUP :

- Sont incombustibles,
- N'ont aucune contribution au développement d'un feu,
- Ont une faible conductivité thermique. Les recommandations AFGC proposent une valeur de 1.6 W.m⁻¹.K⁻¹ [41].

Comme tous les bétons, également, leurs performances mécaniques (module et résistances) évoluent au cours d'un feu, avec généralement une perte relative de résistance telle que celle qui est décrite dans le DTU Feu [42].

Une particularité des BFUP par rapport aux bétons ordinaires (BO) et a hautes performances (BHP) est la présence de fibres métalliques, qui ont des propriétés thermiques bien différentes de la pate de ciment ou des granulats. On s'attend donc à ce que l'évolution de leurs propriétés thermiques ne soit pas tout a fait identique a celle des BO et des BHP.

Behloul et all, 2002 [43] montrent que la chaleur massique d'un BFUP est très proche de celle d'un béton ordinaire (environ 910 J.kg⁻¹.K⁻¹ à température ambiante contre 880 J.kg⁻¹.K⁻¹ habituellement considéré pour les bétons ordinaires). Quant à la masse volumique à température ambiante, elle est également légèrement plus élevée, et ce, a cause de la présence des fibres métalliques. C'est pourquoi on retrouve une diffusivité thermique à température ambiante de l'ordre de 0.6 mm².s⁻¹, inferieure à la plage 0.8-1 mm².s⁻¹, usuellement rencontrée pour les bétons ordinaires.

II.6. BIBLIOGRAPHIES

- [1] König G., Tue N. V., Zink M., *Hochleistungsbeton: Bemessung, Herstellung Und Anwendung*, Wiley-VCH, 429, 2001.
- [2] Richard, P., Cheyrezy, M. (1995) : “Composition of reactive powder concretes”. Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 7, pp. 1501 – 1511.
- [3] Bache H.H., "Fracture Mechanics in Integrated Design of New, Ultra- Strong materials and Structures", in Fracture Mechanics of Concrete Structures - From Theory to Applications, Report of RILEM Committee TC 90/FMA - Fracture Mechanics Applications, L. Elfgren Ed., Chapman & Hall, London, 1989, pp. 382-398.
- [4] De Larrard, F., Sedran, T. (1994) : “Optimization of ultra-high performance concrete by using a packing model”, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 6, pp. 997 – 1009.
- [5] Rossi, P. (1997 a): “High Performance Multimodal Fiber Reinforced Cement Composites (HPMFRCC): The LCPC Experience”, ACI Materials Journal, Vol. 94, No. 6, pp. 478 – 483.
- [6] AFGC & Setra (2002): “Ultra High Performance Fibre-Reinforced Concretes” Interim Recommendations, Working group BFUP, Reference Setra: F0211
- [7] Grabowski, E., Gillott J. E. (1989): “Effect of replacement of silica flour with silica fume on engineering properties of oilwell cements at normal and elevated temperatures and pressures”, Cement and Concrete Research, Vol. 19, Issue 3, pp. 333 – 343.
- [8] Spasojevic, A. (2008): “Structural Implications of Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete in Bridge Design”, PhD Thesis, École Polytechnique Fédérale De Lausanne.
- [9] Larrard F, Sedran T, *Mixture-proportioning of high-performance concrete*, Cement and Concrete Research, Vol. 32, issue 11, pp. 1699-1704, November, 2002.
- [10] Graybeal B. A, Hartmann J. L, *Ultra-High Performance Concrete Material Properties*, Transportation Research Board Conference, November, 2003.
- [11] Graybeal B. A., *Material Property Characterization of Ultra-High Performance Concrete*, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Report No. FHWA-HRT-06-103, 188 p., August, 2006.
- [12] Wuest, j. (2007) : “Comportement structural des bétons de fibres ultra performants en traction dans des éléments composés”, Thèse doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- [13] Parant, E. (2003) : “Mécanismes d'endommagement et comportements mécaniques d'un composite cimentaire fibré multi-échelles sous sollicitations sévères: fatigue, choc, corrosion”, Thèse doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).
- [14] Chan, Y.W., Chu. S.H. (2004): “Effect of silica fume on steel fiber bond characteristics in reactive powder concrete”, Cement and concrete research, Vol. 34, pp. 1167 – 1172.
- [15] Shannag, M.J., Brincker R., Hansen W. (1997): “Pullout behaviour of steel fibers from cement-based composites”, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 6, pp. 925 – 936.

- [16] **Holschemacher 2003 Holschemacher K., Dehn F.**, *Ultrahochfester Beton (UHFB) - Stand der Technik und Entwicklungsmöglichkeiten, Ultrahochfester Beton, Innovationen im Bauwesen - Beiträge aus Praxis und Wissenschaft*, Ed. by G. König, K. Holschemacher, F. Dehn, Bauwerk, Berlin, Leipzig, Germany, 2003 pp 1-12 (in German).
- [17] **Papayianni, I., Tsohos, G., Oikonomou, N., Mavria, P. (2005)**: “*Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures*”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 217 – 222.
- [18] **Liao, W-C., Chao, S-H., Park, S-Y., Naaman, A.E. (2006)**: “*Specification and Guidelines for Self-Consolidating Concrete (SCHPFRC)*”, the University of Michigan College of Engineering, pp. 1 – 80.
- [19] **Rossi P., Renwez S., Belloc A.**, *Les bétons fibrés à ultra-hautes performances*, Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, 196, pp 61-66, Paris, France, **1995 b**.
- [20] **Denarié, E. (2005)**: “*SAMARIS D22 Report on test of Ultra High Performance Fibre Reinforced Concrete in field trials*”, Deliverable D22, Project SAMARIS (Sustainable and Advanced Materials for Road infrastructures), Workpackage 14, 63 pages.
- [21] **Rossi, P. (1998)** “*Les Bétons de fibres métalliques*”, Presses de l’Ecole Nationale des Ponts, et Chaussées.
- [22] **Orange, G., Dugat, J., Acker, P. (2000)**. “*Ductal: New Ultra-high Performance Concretes - Damage Resistance and Micromechanical Analysis*”, 5th International Rilem Symposium on Fibre Reinforced Concretes BEFIB, Lyon (France), pp. 781 – 790.
- [23] **Jungwirth, J. (2006)**. “*Zum Tragverhalten von Zugbeanspruchten Bauteilen aus Ultra-Hochleistungs-Faserbeton*”, PhD Thesis EPFL, N° 3429, Lausanne.
- [24] **Markovic, I. (2006)**. “*High-Performance hybrid-Fibre Concrete: Developpement and Utilisation*”, PhD Thesis, Delft University of Technology, ISBN 90-407-2621-3.
- [25] **Bonneau O., Lachemi M., Dallaire E., Dugat J., Aitcin P.-C.**, *Mechanical properties and durability of two industrial reactive powders concretes*. *ACI Materials journal*, july-august 1997, p. 286-290.
- [26] **Jacques RESPLENDINO, 2006**. *Les Bétons Fibrés Ultra Performants BFUP*. Perspectives offertes vis-à-vis de la pérennité et la maintenance des ouvrages, Toulouse 2006.
- [27] <http://www.holcim.ch/fr/produits-et-services/specialites/bfup.html>. Béton fibré à ultra-hautes performances.
- [28] **Behloul M.**, *Définition d’une loi de comportement du BPR*. *Annales de l’ITBTP*, no.532, mars-avril 1995, p. 122-127.
- [29] **Rossi P., Renwez S., Guerrier F.**, *Les bétons fibrés à ultra-hautes performances - L’expérience actuelle du LCPC*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 204, pp 87-95, Paris, France, **1996**.
- [30] **Neville A.M.**, *Properties of concrete*. Fourth Edition, England: Longman Edition, 1995, p 844.

- [31] **Loukili A., Khelidj A., Richard P.**, *Hydration Kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete*. Cement and Concrete Research 29, 1999, p. 577-584.
- [32] **Loukili A.**, *Etude du retrait et du fluage de bétons à ultra-hautes performances*. These de l'école centrale de Nantes, 15 novembre 1996.
- [33] **Cheyrezy M., Behloul M.**, *Creep and Shrinkage of Ultra-High Performance Concrete*, Concreep 6, Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and other Quasi- Brittle Materials, Ed. by F.-J. Ulm, Z. P. Bazant and F. H. Wittmann, pp 527-538, Boston, USA, 2001.
- [34] **Banthia N., Azzabi M., Pigeon M.**, *Restrained shrinkage cracking in fiber –reinforced cementitious composites*, Materials and Structures, 26, pp 405-413, Vancouver, Canada, 1993.
- [35] **Paillère A. M., Buil M., Serrano J. J.**, *Effect of fiber addition on the autogenous shrinkage of silica fume concrete*, ACI Materials Journal, 86, pp 139-144, 1989.
- [36] **Alpari S., Coppolla R., Troli R., Alpari M.**, Mechanical properties of modified reactive powder concrete. Proceedings, 5th CANMET/ACI international conference on superplasticizer and other chemical admixtures in concrete, SP-173, Rome, Italy, 1997, p. 1-21.
- [37] **TOUTLEMONDE F., SERCOMBE J., TORRENTI J.-M., ADELIN R.**, *Développement d'un conteneur pour l'entreposage de déchets nucléaires : résistance au choc*, Revue Française de Génie Civil, vol. 3, n° 7-8, décembre 1999, pp. 729-756.
- [38] **Baron J., Ollivier J.P.**, *La durabilité des bétons*. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 1992.
- [39] **Roux N., Andrade C, Sanjuan M.A.**, *Etude expérimentale sur la Durabilité des Bétons de Poudres Réactives*. Annales de L'ITBTP, no.532, 1995, p. 133-141.
- [40] **Vernet C., Lukasik J., Prat E.**, *Nanostructure, porosity, permeability, and diffusivity of Ultra High Performance concrete (UHPC)*. Symposium international sur les bétons à haute performance et de poudres réactives, Sherbrooke, vol. 3, 1998, p. 17-35.
- [41] AFGC. *Bétons fibrés à ultra-hautes performances / Recommandations provisoires*. Documents scientifiques et techniques, 2002.
- [42] Méthode de prévision par le calcul du comportement au feu des structures en béton, DTU P 92-701, AFNOR.
- [43] **M. Behloul, G. Chanvillard, P. Casanova, and G. Orange.** *Fibre resistance of Ductal® ultra high performance concrete*. In 1st fib Congress, volume 1, pages 421–430, 2002. 39, 43, 45,195.

CHAPITRE III

Techniques d'analyses et caractérisation du kaolin

III.1. INTRODUCTION

Le matériau faisant l'objet de ce travail est l'argile de Djbel Debagh (DD3), cette argile présente d'excellentes propriétés avec sa teneur élevée en alumine et en silice, néanmoins un inconvénient majeur limite son utilisation pour la fabrication des céramique haute qualité, sa teneur plus ou moins élevée en manganèse 1,34% qui lui donne une coloration grisâtre et limite ainsi son utilisation.

Une première partie ce chapitre va présentée les différents techniques qui ont servie pour la caractérisation de l'argile DD3, ou des les différents matériaux élaborés. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation du kaolin de Djbel Debagh.

III.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude et la caractérisation des matières premières utilisées ainsi que celles des matériaux élaborés nécessitent l'utilisation de plusieurs techniques à savoir :

- analyse granulométrique,
- observations au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB) de la morphologie des matériaux.
- méthodes de caractérisation thermique adaptées à l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie (analyse thermique différentielle : ATD), (analyse thermogravimétrique : TG) ou à une variation de longueur del'échantillon (analyse dilatométrique).
- analyses par diffraction des rayons X (DRX) permettant d'identifier la nature des phases cristallisées.

III.2.1. Analyse chimique

L'analyse chimique quantitative a été réalisée par spectrométrie à fluorescence des rayons X.

III.2.2. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi qu'à leur distribution en taille dans le matériau. La technique utilisée est la diffraction laser : lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule il se forme des franges de diffraction dont l'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille de la particule.

L'analyse de la composition granulométrique est effectuée par voie liquide au moyen d'un granulomètre « MALVERN MASTERSIZER 2000 ». L'argile est broyée finement et mise en suspension avec un dispersant, le mélange est ensuite soumis à un traitement aux ultrasons pour obtenir une meilleure dispersion des agglomérats de grains de poudre, (figure III.1)

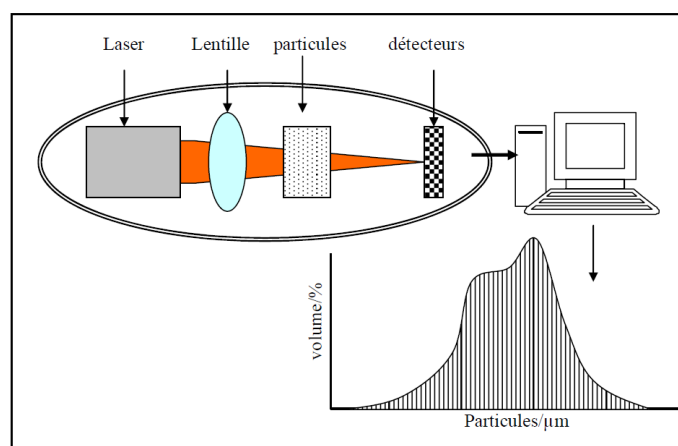


Figure III.1. Principe d'une analyse par granulométrie laser

III.2.3. Analyses Thermiques Différentielles et Thermo-Gravimétriques

L'analyse thermique est effectuée à l'aide d'un appareil type STA 409 PC de NETSCZH avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min. Cet appareil nous permet de faire l'ATD et l'ATG simultanément. L'un des avantages du couplage de l'ATD/ATG est la simultanéité des mesures sur le même échantillon, avec un contrôle effectif du temps et de la température.

Le principe de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. En dehors de l'aspect d'identification des espèces, l'ATD est utile dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur.

Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'analyse thermogravimétrique. La pesée continue des substances peut se faire pendant une variation linéaire de la température en fonction du temps. Lorsque la température des substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas limite de la thermogravimétrie isotherme. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon, fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [1,2].



Figure III.2. Photographie du dispositif ATD-ATG couplé

III.2.4. Analyse dilatométrique

Cette méthode permet de suivre au cours d'un cycle thermique la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température. Les mesures de dilatation thermique ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre type 409 de NETSCZH sur un barreau d'échantillon, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min jusqu'à 1400 °C, suivie d'une descente à 10°C/min de 1400°C à la température ambiante.

Cette technique est très sensible et particulièrement adaptée à l'étude des transformations de faible amplitude. Elle suppose que les variations de température ne soient pas trop rapides, puisqu'il faut que le témoin soit à tout instant à la même température que l'échantillon.



Figure III.3. Photographie de l'appareil de mesure de la dilatation thermique

III.2.5. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse minéralogique des argiles a été faite à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Elle permet d'identifier les espèces minérales qui la constituent. L'identification des phases a été réalisée à l'aide des fichiers ASTM. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un appareil de configuration dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous une incidence fixe. Le domaine angulaire balayé est alors compris entre 2 et 120° en 2θ (angle d'incidence). Le temps de pose est de 30 min. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde $\lambda=0,1540598$ ($K\alpha_1$ (Cu)). Cette longueur d'onde a été produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

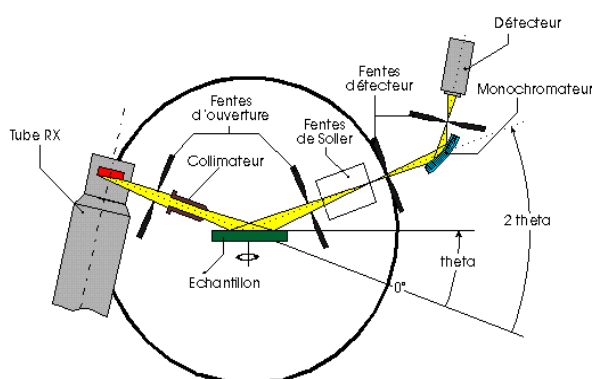


Figure III.4. Schéma du principe de diffraction de RX

III.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres et la microstructure des matériaux massifs fabriqués par frittage ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre les électrons émis par un filament de tungstène et la surface de l'échantillon. L'analyse de l'intensité des électrons secondaires permet de reconstituer la morphologie de la surface observée.

III.2.7. Microscopie optique

La microscopie optique apporte de précieux renseignements sur la texture des matériaux compacts, elle permet notamment d'évaluer le taux de porosité du matériau ceci grâce à un fort grossissement et un éclairage bien adapté. Cette technique est limitée par la profondeur du champ qui est extrêmement faible. De ce fait elle est difficilement applicable aux poudres et ne sera utilisée que pour des échantillons massifs. Seules les surfaces rigoureusement planes peuvent être examinées, ce qui impose une préparation initiale des échantillons à examiner. L'observation est effectuée sur un microscope qui permet des grossissements allant jusqu'à 40 fois.

III.3. LE KAOLIN DE DJBEL DEBAGH

III.3.1. Introduction

L'halloysite provient généralement de la transformation ou de l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre, on dit alors qu'ils sont de nature hydrothermale [3,4]. Aussi ils peuvent être de nature sédimentaire résultat du dépôt des kaolinites primaires dans des fosses de sable [3]. Elle renferme de l'eau supplémentaire appelée eau zéolitique sa formule chimique est $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O; n \geq 4)$ elle est connue par ses propriétés réfractaires (point de fusion 1730- 1735°C°), cependant elle est rarement présentée seule dans le kaolin mais le plus souvent accompagnée de la kaolinite. La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparés par une couche de molécule d'eau [5] si bien que l'équidistance 001 est 10.1Å°. La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes.

III.3.2. Localisation du kaolin de Djbel Debagh

Le kaolin de Djebel Debbagh (Guelma), ou kaolin DD est un kaolin nature, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées [6], a suggéré altération hydrothermale à des températures plus élevées liées à la lixiviation hypothétique à des éléments principaux, vu dans les sources thermales de la région tandis que d'autre travaux on suggérer d'autres températures de transformation [7,8].

Le Gisement de Djebel Debbagh s'étale sur une superficie de 391 Km². Il se trouve à 17 Km de la ville Hammam Debbagh. Les villes de Guelma et d'Annaba sont respectivement à 35 km au Sud-Est et à 90 Km au Nord-Est.

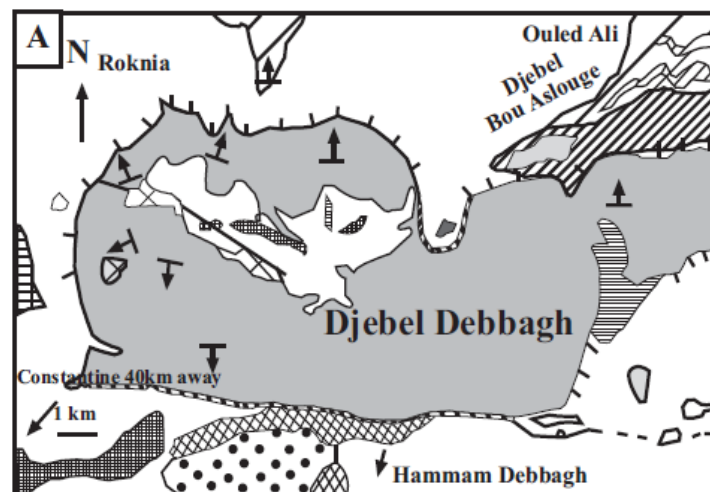


Figure III.5. Location géologique du kaolin de Djbel Debbagh

Elle se caractérise par des reliefs montagneux, qui occupent environ 60% de la région. Les kaolins de Djbel Debbagh qui se trouvent dans des poches (karst), sont très riches en alumine 36 à 40 %, mais contiennent un taux élevé en oxyde de manganèse (MnO) qui varie de 0,56 à 3% et qui donne une couleur grise pour plus de 80% des réserves du gisement en kaolin.

La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieurs à 0,5% en poids (kaolin DD 1^{ère} nuance) [9], ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2µm. Il est considéré comme un produit de bonne qualité.

D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie [9]. La catégorie qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin elle est d'apparence noirâtre.

Le kaolin est constitué principalement du minéral kaolinite qui est un aluminosilicate hydraté de formule bien précise ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$). Les kaolins blancs hautement riches en kaolinite et donc exempts d'impuretés comme le fer, le sable, le calcaire sont réservés pour la fabrication du papier comme charge et pigment, la fabrication de porcelaines et de sanitaires, de peintures (pigment), des cosmétiques.

La roche blanche est totalement épuisée, alors que la roche noire est estimée à plus 18 millions de tonnes d'après SOALKA (Société Algérienne des Kaolins) l'entreprise qui est propriétaire de ce gisement.

D'une manière générale, les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en trois catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se différencient par leurs couleurs, blanche grisâtes pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3 Le kaolin DD est un mélange de deux phases: la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les trois argiles ont une teneur en Al_2O_3 et SiO_2 à peu près identiques avec des rapports massiques $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 0,863, 0,847 et 0,817 pour DD1, DD2 et DD3, respectivement. Ces rapports sont très proches de celui caractéristique de la kaolinite (0,85). Il est à noter que l'argile DD3 contient des teneurs faibles mais non négligeables en Fe_2O_3 , K_2O , CaO et MnO .

III.3.3. Caractérisation du kaolin DD3

Le kaolin DD3 se présente en blocs friables composés de kaolin blanc (DD1) et de kaolins grisâtres (Figure III.6). Le kaolin DD3 présente une densité (tassée) de 1.70 g/cm^3 et une humidité de $15 \pm 2 \%$.



Figure III.6. Echantillon brut de kaolin DD3

III.3.3.1. Composition chimique

L'analyse chimique est menée sur une poudre fine de kaolin DD3 par fluorescence X, le tableau (III.1) donne les principaux éléments chimiques qui composent le kaolin DD3. Cette analyse montre que ce kaolin est riche en alumine (46.87%), cette proportion est proche à celle de la kaolinite en alumine (39.50 %). La silice arrive difficilement à 44 %, et le fer est quasi-absent, alors que les minéraux porteurs des alcalins ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) alcalino-terreux (CaO, MgO) sont très peu présents, ce qui conforte la réfractarité du kaolin DD3. L'oxyde de manganèse sous la forme MnO_2 arrive jusqu'à 1.34 %, ce qui laisse supposer que la teneur du minéral associé (todorokite) dépasse 5%. La perte au feu est très importante (17%), elle est due principalement au départ d'eau présent dans les différents minéraux (kaolinite, gibbsite, todorokite).

Cette perte de masse est supérieure à celle associée à la déshydroxylation d'une kaolinite idéale (13,76 %). En fait, elle est plus proche de la valeur idéale de la perte de masse enregistrée lors de la déshydroxylation d'halloysite (16,85) [10].

Tableau III.1. Composition chimique du kaolin DD3

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	SO ₃	CaO	F ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	PAF	Total
43,60	36,85	1,34	0,45	0,20	0,12	0,12	0,11	0,02	0,07	17,43	100,33

III.3.3.2. Composition minéralogique

La recherche de minéraux composant le kaolin DD3 est menée au moyen d'un diffractomètre de rayons X sur une plage de 0 à 65 °C (Figure III.7).

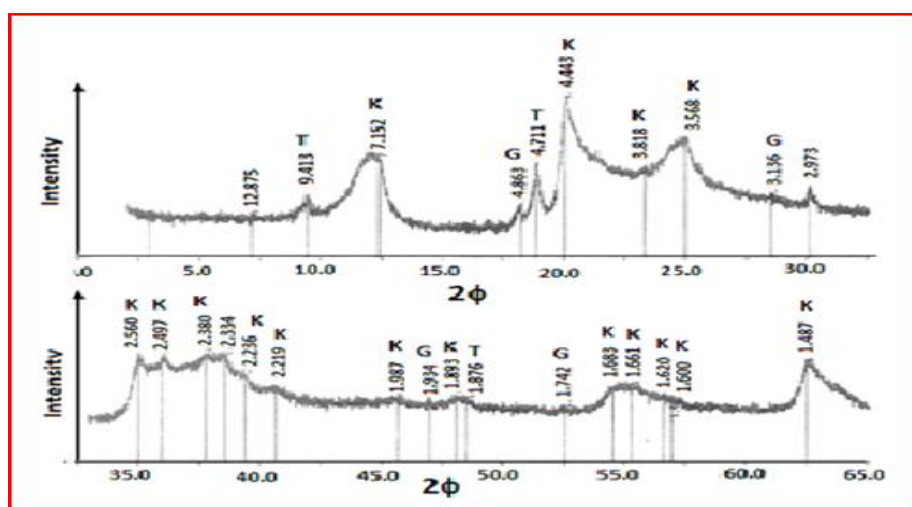


Figure III.7. Analyse minéralogique par DRX du kaolin DD3

L'indexation des pics montre que trois principales phases cristallines constituent le kaolin DD3, la première est représentée par la kaolinite qui est largement présente. La deuxième phase est la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, nous décelons 4 pics qui peuvent être attribués à ce minéral porteur d'alumine. Et Enfin une troisième phase qui est porteur du manganèse, c'est la todorokite. Ce minéral de couleur noire comporte deux types d'oxydes de manganèse, sa formule détaillée peut s'écrire comme suit :

$2(\text{RO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 3(\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ avec $\text{R} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{etc} \dots$

Nous ne décelons pas la présence du quartz, certainement que ce kaolin est très peu souillé par de la silice libre. Certains pics restent non identifiables.

III.3.3.3. Analyse par microscope électronique à Balayage

Les images MEB représentées par la figure III.8, montre que le DD3 utilisé est constitué d'une structure tubulaire, fibreuse qui ne reflète pas une structure parfaite ces variations sont en rapport avec des désordres dans la couche octaédrique. Les particules constitutives des argiles se présentent sous forme de tubes irréguliers et allongés (feuilletés enroulés). Le diamètre des tubules est de l'ordre 100 nanomètres. Cette morphologie permet de stocker une quantité importante d'eau à l'intérieur des tubules susceptible de conférer aux argiles un caractère très plastique.

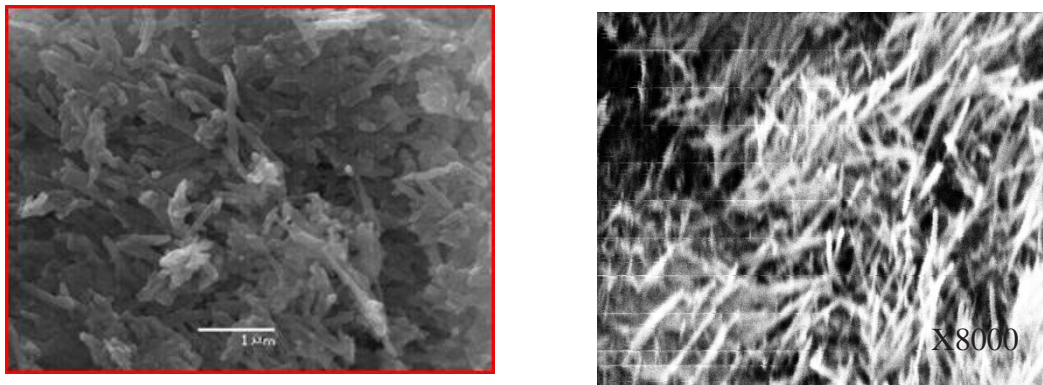


Figure III.8. Photo MEB du Kaolin DD3

III.3.3.4. Analyse granulométrique

L'analyse de la composition granulométrique est effectuée par voie liquide au moyen d'un granulomètre « MALVERN ». L'argile est broyée finement et mise en suspension avec un dispersant, le mélange est effectué aux ultrasons. Trois essais sont effectués successivement, les résultats sont représentés dans la figure III.9.

L'échantillon de kaolin DD3 présente une distribution bimodale qui est composé de 2 fractions granulométriques, (1) une fraction de taille moyenne de 1 microns avec 10 % environ, et (2) une fraction de taille moyenne de 10 microns avec plus de 60 % en volume. Le volume total est occupé par des particules \leq à 40 microns.

En analysant les résultats des trois essais on remarque pour la courbe des deux autres essais l'apparition de nouvelles populations ayant un diamètre plus grand environ 20 microns et 50 microns pour la troisième courbe ce qui nous laisse penser, soit à une agglomération des grains ou bien à une ouverture des nanotubes composant la morphologie du kaolin, conséquence du départ d'eau qui se trouve à l'intérieur.

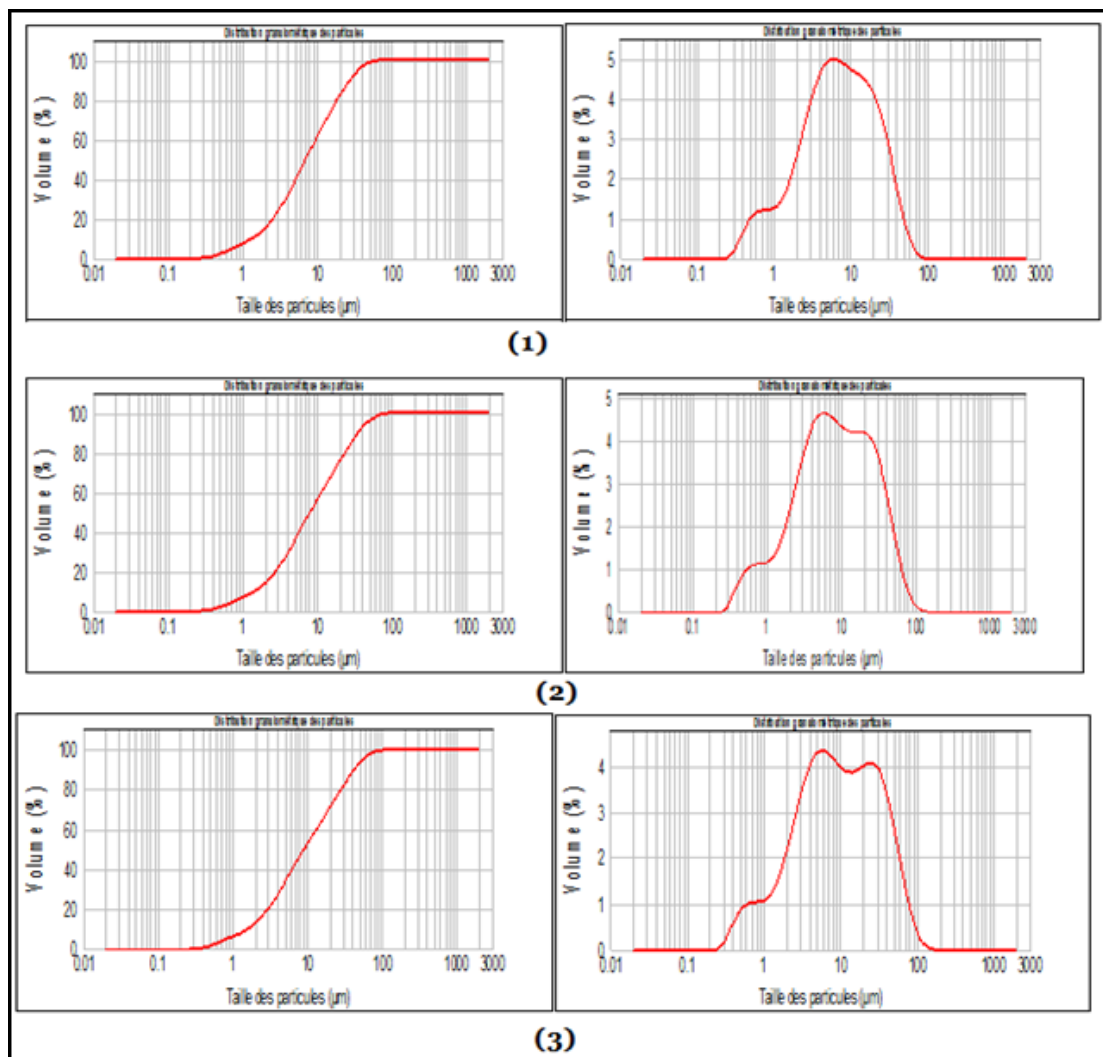


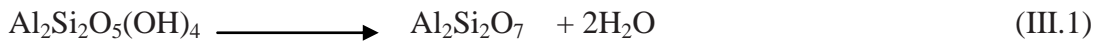
Figure III.9. Analyse de la distribution granulométrique du kaolin DD3

III.3.3.5. Analyse Thermique différentielle et gravimétrique

L'analyse Figure III.10 confirme les résultats minéralogiques et chimiques ; Les pics ATD caractéristiques d'une kaolinite sont bien présents. Au cours du traitement thermique, on

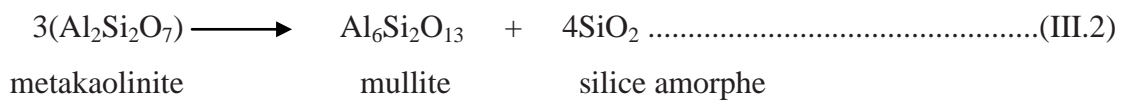
assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe [11, 12, 13].

Cette analyse montre deux pics endothermiques qui sont accompagnés par deux pertes de masse, la première à 127.9°C qui correspond à l'élimination de l'eau interstitielle, la seconde perte a 563.40°C indiquant la déshydratation de la kaolinite et sa transformation en métakaolin :



La perte de masse associée à cette déshydroxylation arrive à 11.50 % ce qui permet d'estimer la teneur en kaolinite qui est de : 82 %.

La restructuration du métakaolin se fait vers 986 °C, selon l'équation :



Au-delà de cette température aucun pic ATD n'est décelable, mais avec la courbe dérivée (DDTA) un pic est observé vers 1400 °C qui peut être attribué à la cristallisation de la silice amorphe produite par la réaction de la déshydroxylation de la kaolinite, en cristobalite.

Nous observons nettement la destruction de la gibbsite vers 436 °C, avec une perte de masse d'eau de l'ordre de 3 %.

La faible perte de masse (0.80 %) au-delà de 1000 °C peut être attribuée au départ d'eau de la todorokite. Au cours du traitement thermique, on assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe.

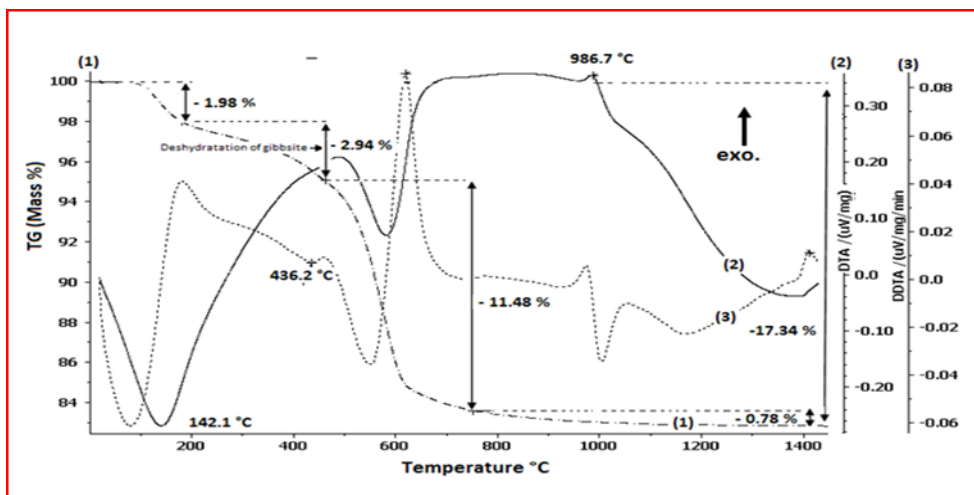


Figure III.10. Analyse Thermique différentielle et gravimétrique du kaolin DD3

III.3.3.6. Analyse dilatométrique

Cette analyse montre clairement trois phases de retraits bien distincts.

La dilatation thermique du kaolin DD3 est reportée sur la figure III-11, on observe que cette argile présente le comportement classique d'une argile :

1-Un retrait entre (400 – 800°C), qui représentent la déshydroxylation de la kaolinite, et le départ de l'eau de constitution.

2-Un retrait entre (800-1000°C) qui représentent la restructuration cristalline du métakaolin et la formation de formation de la promullite.

3- Un retrait vers (1000-1200°C) qui marque le début de la cristallisation de la mullite et de la densification de l'échantillon due au phénomène de frittage.

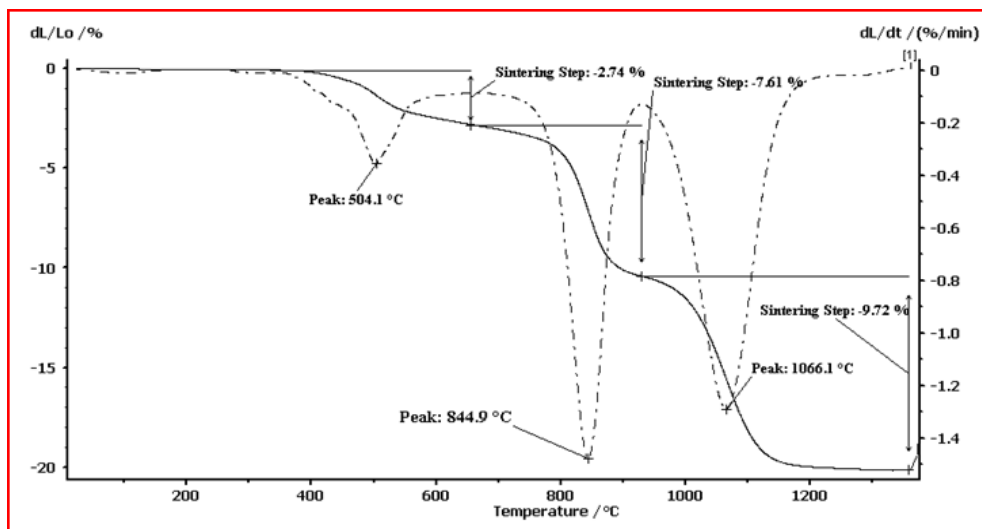


Figure III.11. Analyse dilatométrique de l'argile DD3

III.4. ETUDE DES PROPRIETES CERAMIQUES DU KAOLIN DE DJBEL DEBBAGH

Les propriétés céramiques sont déterminées à partir d'échantillons de poudres de DD3 pressés manuellement à l'aide d'une presse de laboratoire uni-axiale, et frittés à des températures variant de 1000 à 1600 °C.

III.4.1. Mise en forme des échantillons

Les échantillons sont mis en forme de pastilles de diamètre 40 millimètres et des épaisseurs variables de 4 à 7 millimètres. L'évolution de la densité à sec en fonction de la pression de compactage et de l'épaisseur des pastilles est représentée dans la figure III.12.

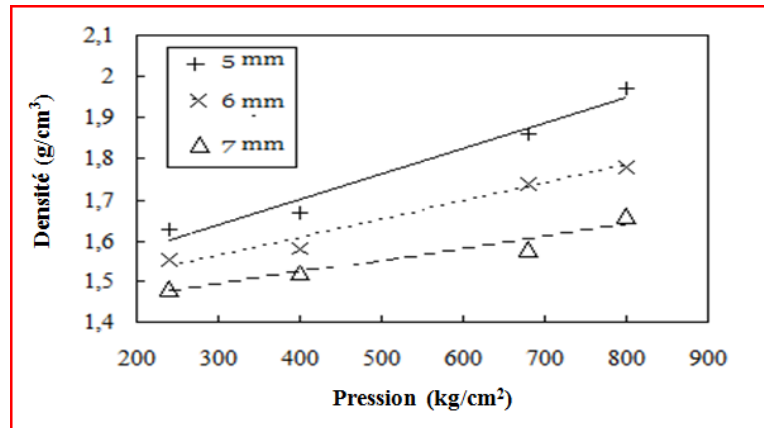


Figure III.12. Densité apparente en fonction de la pression de compactage et de l'épaisseur des pastilles.

La figure montre que l'augmentation de la pression de compactage permet d'augmenter la densité sur sec, et cette augmentation de densité est inversement proportionnelle à l'épaisseur. Pour une pression de 700 kg/cm² la densité varie de 1.5 à 1.9 et des épaisseurs de 7 à 5 millimètres respectivement. L'attention est attirée sur les pastilles fines où l'on risque de provoquer des feuilletages avec de grandes pressions.

III.4.2. Frittage des échantillons

Les échantillons sont séchés totalement à 100 °C pendant 24 heures pour être ensuite frittés à différentes températures selon le cycle thermique suivant : montée en température de 10 °C/min jusqu'à la température de maintien durant 2 heures, il est connu qu'un temps de deux heures est largement suffisant pour que la température pénètre à l'intérieur des particules [14, 15]. Pour ensuite faire subir aux échantillons un refroidissement naturel dans le four.

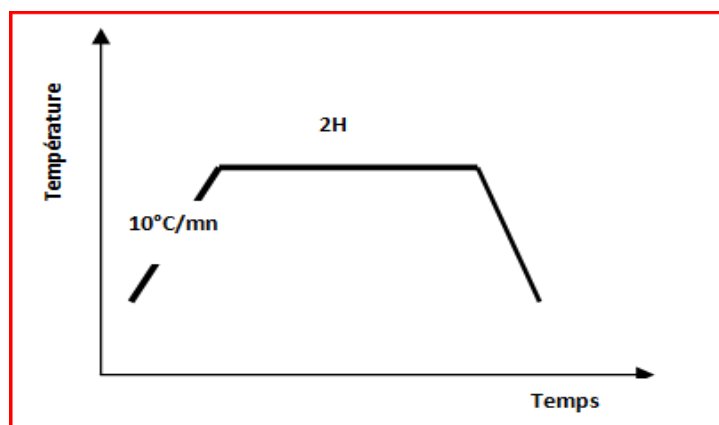


Figure III.13. Cycle thermique pour le frittage des pastilles

III.4.3. Caractérisation physico mécanique des échantillons

Après frittage les échantillons ont subi une série d'essais physiques, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Propriétés physiques des échantillons frittés à différentes températures

Température (°C)	1000	1100	1200	1300	1400	1450	1500	1600
Retrait volumique (%)	28,50	31,20	45	47,50	50,34	51,60	50,33	50,10
Absorption d'eau (%)	25,60	20,50	11,70	5,80	4,00	3,90	3,27	1,77
Densité apparente (g/cm ³)	1,60	1,66	2,12	2,22	2,35	2,38	2,34	2,33
Densité spécifique (g/cm ³)	2,73	2,78	2,80	2,83	2,84	2,85	2,86	2,87
Porosité (%)	41,40	40,30	25,67	17,51	17,25	16,50	15,16	18,81

Les résultats obtenus montrent une augmentation continue de la densité jusqu'à 1450°C, après sa les échantillons subissent une réduction de la densité apparente (fig. III.15). l'absorption d'eau diminue en fonction de la température jusqu'à atteindre 1 % a 1600 °C, ce qui est expliqué par la densification de la structure, de même pour la porosité qui diminue elle aussi en fonction de la température, (figure III.14).

Le kaolin DD3 présente des propriétés réfractaires jusqu'à 1550°C néanmoins il présente aussi un fort retrait volumétrique de plus de 50% qui correspond à 25 % de retrait linéaire, (figure III.14).

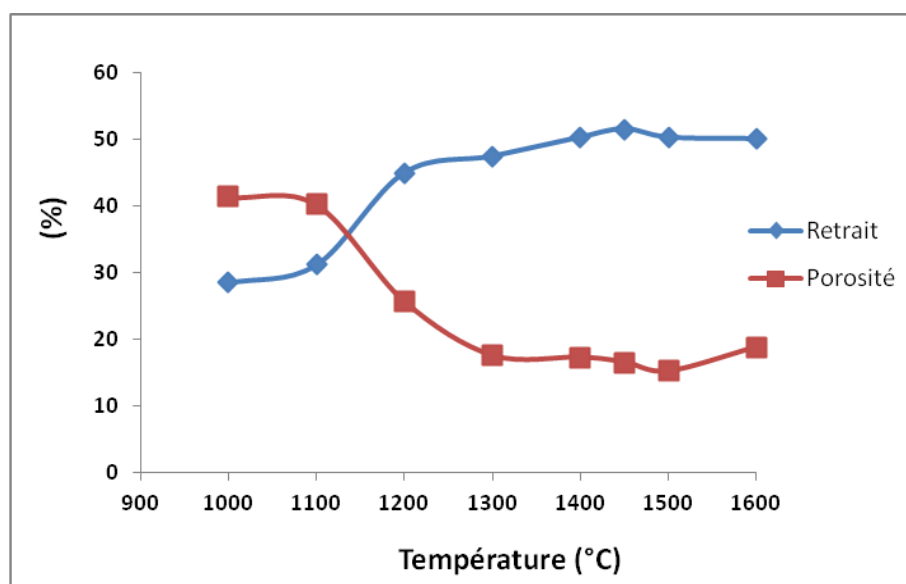


Figure III.14. Variation de la porosité et du retrait volumique en fonction de la température

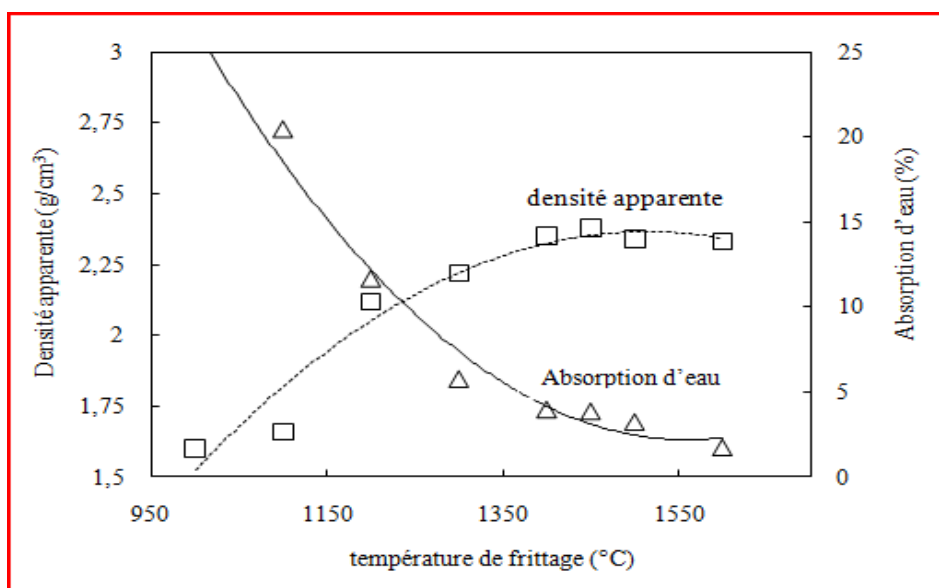


Figure III.15. Densité apparente et absorption d'eau en fonction de la température de frittage

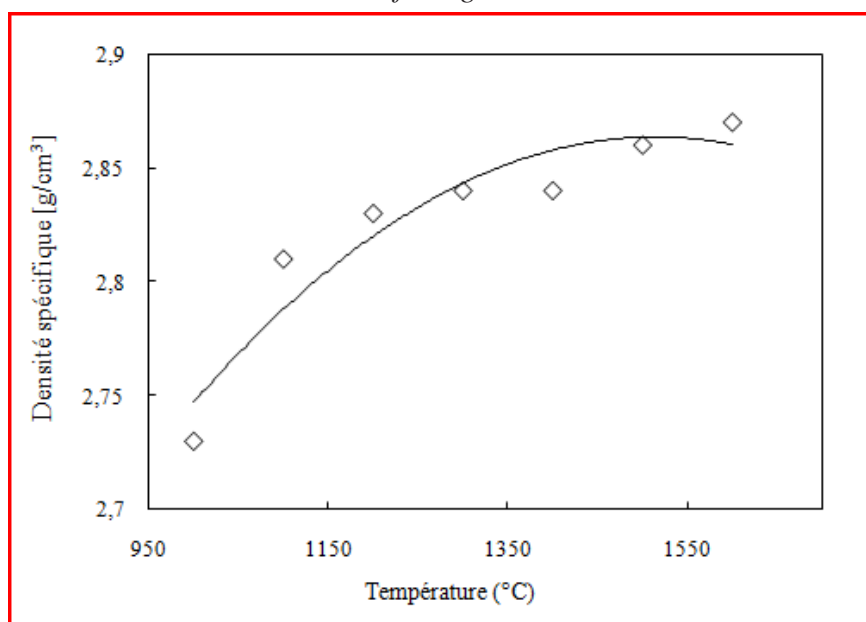


Figure III.16. Variation de la densité spécifique en fonction de la température

Les échantillons frittés à différentes températures à savoir 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1450, 1500 et 1600°C ont fait l'objet d'une étude minéralogique par diffraction aux rayons – X. Les diffractogrammes des échantillons de kaolin calcinés à 1400 °C et 1450 °C (fig III.17) montrent une grande formation de mullite représentée par les pics (5.38, 3.42, 2.20, 2.54) et de cristobalite (pics, 4.05, 1.88), pic de quartz (pic, 1.54), et de pyrolusite (pic 1.63) sont aussi présents.

L'analyse par diffraction nous indique aussi l'absence de la phase vitreuse car l'argile DD3 présente peu d'éléments fondants (<1 %) [16].

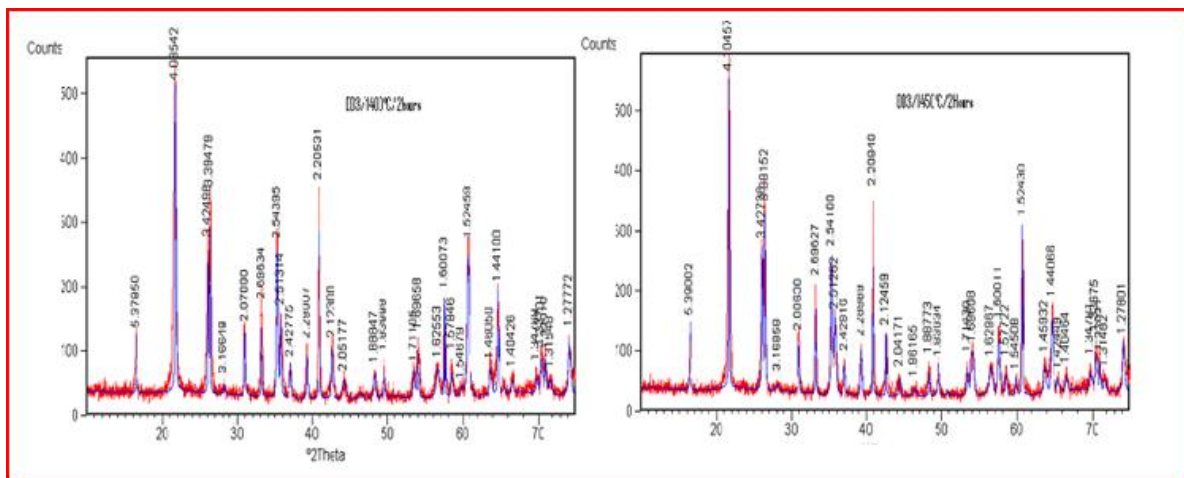


Figure III.17. Analyse par diffraction des échantillons d'argile DD3 calcinées à 1400 °C et 1450 °C / 2 heures.

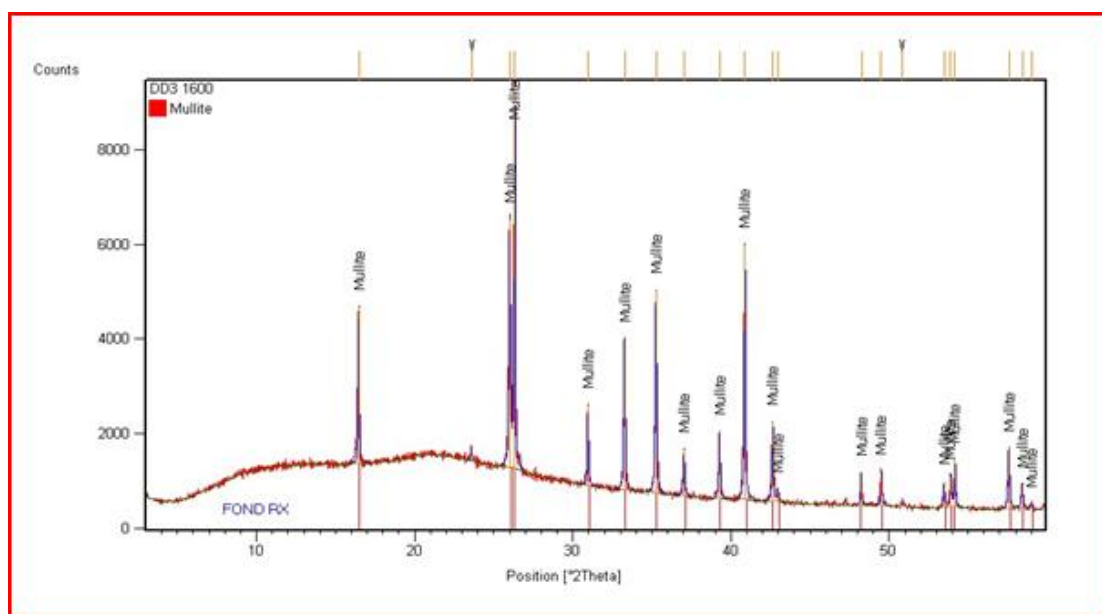


Figure III.18. Analyse par diffraction des échantillons d'argile DD3 calcinées à 1600°C / 2 heures.

L'analyse par DRX des échantillons de réfractaires à 1600°C (figure III.18) montre la présence des pics de mullite et l'absence des pics de cristobalite. On enregistre aussi une augmentation de la phase vitreuse marquée par l'augmentation du bruit de fond de la courbe. Ce qui peut être expliqué par la fusion de la cristobalite vers 1600°C. Cette dernière a tendance, par la suite, à consommer les cristaux de mullite par son caractère acide.

III.5. CONCLUSION

Le kaolin DD3 de par sa composition minéralogique, sa composition chimique, ainsi que ces propriétés de cuisson, montre un comportement réfractaire largement au-delà de 1500 °C.

L'étude des propriétés céramiques de ce kaolin a montré un grand retrait volumique supérieur à 50 %, ce qui pose beaucoup de problèmes pour la confection de barreaux pour les essais mécaniques. Les échantillons mis en forme par voie plastique ou par pressage subissent systématiquement des déformations importantes au cours de la cuisson, qui empêchent tout essai mécanique. Pour cela on doit obligatoirement ajouter un certain pourcentage de chamotte pour minimiser le retrait.

Par analyse DRX, après traitement thermique à 1400°C, 1450°C l'échantillon de kaolin présente, comme phases majoritaires détectables, la mullite formée à partir de la kaolinite et la cristobalite résultant de la transformation du quartz excédentaire.

III.6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Bouaziz and A.P. Rollet, *"L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques (tome 2)"*, Ed. Gauthier-Villars, Paris, p.227, (1972).
- [2] W. Smykatz-Kloss, *"Differential thermal analysis"*. New York: Springer-Verlag, p. 185, (1974).
- [3] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, *"Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physicochimiques (Tome 1)"*, Ed. Masson, p. 182, 1982.
- [4] N. K. L. G. Laure, Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Limoges, (2004)
- [5] E.Joussein, S. Petit, Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., *Halloysite clay minerals- a review*, Clay Miner., 2005, 40, 383-426.
- [6] M. Bourezg, *"mineralogical and geochemical study of hat iron in the north-east Algerian"* Magister Thesis, University of Constantine, Algeria, pp. 130, 1989
- [7] F. Assassi, *" Reconstruction of fluids temperatures of karstic mineralization of kaolin of western of Djebel Debbagh (Guelma, Northeastern of Algeria)"*, PhD Thesis, University Badji-Mokhtar, Annaba, Algeria. pp.161, 2006.
- [8] F. Assassi, C. Renac L. Djabri and A. Hani. *Temperatures of Formation of a Metahalloysite Deposit at Djebbel, Debbagh, North Eastern-Algeria*. The Open Geology Journal , 2, 30-45, 2008.
- [9] A. Bouyoucef, Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Mentouri, (2003).
- [10] A. A. Sharif and M. L. Mecartne, Acta Mater, 1633-39 (2003).
- [11] C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris, 246, 1979.
- [12] W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. Mc Conville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal, *Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc, 28, 465–471, 2008.
- [13] G. B. Mitra, *Evidence of lattice defects preceding oriented transformations during the heat treatment of kaolinite*, Nature, 182, 1794, 1958.
- [14] R. Marouf, N. Khelifa, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, J. Colloid Interface Sci. 297 45–53, 2006.
- [15] R. Marouf, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Micropor. Mesopor. Mater. 122 (2009) 99–104, 2009.
- [16] J. Konta; *Properties of ceramic raw materials*, Ceramic Monograph-handbook of Ceramics; 1981.

CHAPITRE IV

Valorisation du kaolin DD3 dans l'élaboration des réfractaires céramiques

IV.1. INTRODUCTION

Après avoir caractérisé le kaolin DD3, nous nous intéresserons dans ce chapitre et sur la base des propriétés réfractaires élevées qui caractérisent ce kaolin, à l'élaboration de matériaux réfractaires dense dans un premier temps puis à l'élaboration de matériaux réfractaires poreux. Cette partie du travail traitera différents méthodes pour l'élaboration de matériaux à macroporosité élevée.

IV.2. ELABORATION DE MATERIAU REFRACTAIRE DENSE

Les essais de caractérisation ainsi que les propriétés de cuisson du kaolin DD3 nous ont montrés que ce kaolin à subit un énorme retrait à la température optimale de mullitisation (1350°C), un retrait linéaire supérieur à 20 % et un retrait volumique supérieur à 50 %.

Avec cette énorme contraction il est impossible de fritter des réfractaires denses sans que les éprouvettes ne subissent des déformations et de fissurations. Alors pour éviter ces défauts il nous faut introduire une part de kaolin sous forme de chamotte ce qui a été approuvé par d'autre auteurs [1], il est connu qu'une matière inerte réduit les contractions à haute températures, mais réduit aussi la densité.

Les produits réfractaires argileux façonnés denses sont fabriqués surtout en briques de différentes dimensions. Leur densité ainsi que le taux de porosité déterminent leurs performances. Leur domaine d'emploi est lié à la teneur en alumine (élément réfractaire par excellence) qui varie de 30 à 45 % en poids. Avec cette limite supérieur nous pouvons espérer une application jusqu'à 1400 °C.

IV.2.1. Méthode de fabrication

Afin d'optimiser le rapport chamotte/ DD3, des essais d'analyses thermodilatométriques ont été effectués sur deux dosages, (50% kaolin- 50% chamotte) qui a réduit le retrait à moins de 10 % alors que le dosage (25% kaolin – 75%) chamotte nous a permis de réduire le retrait à moins de 3 % (Figure IV.1).

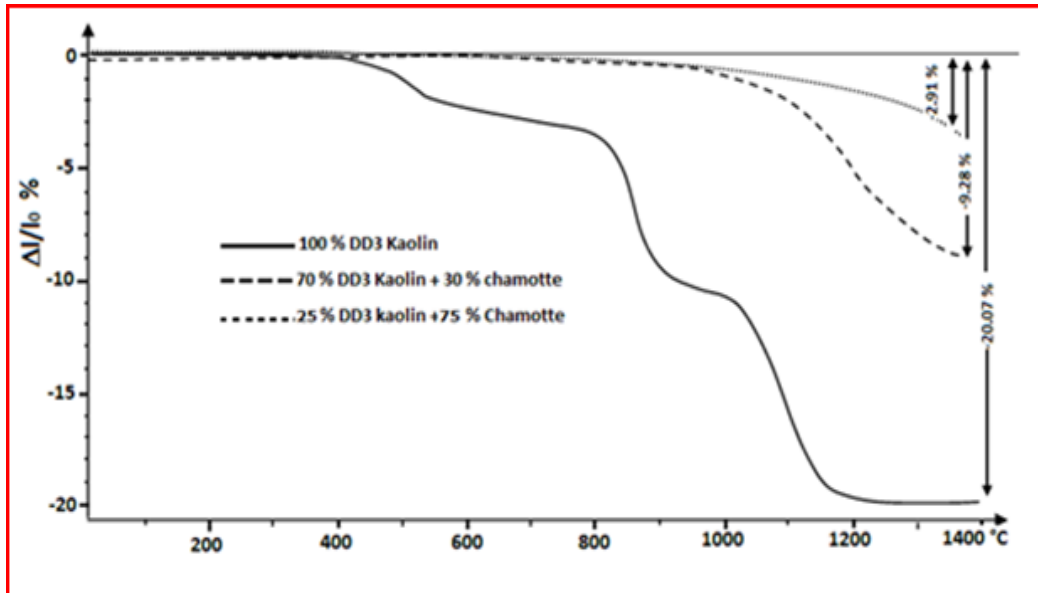


Figure IV.1. Analyse dilatométrique des mélanges de kaolin (DD3+Chamotte)

Des échantillons réfractaires sont élaborés à partir de barbotine contenant des pourcentages variables en DD3 (20, 27 et 32%) mélangés avec la chamotte de kaolin calcinée à 1380°C, plusieurs granulométries de chamotte ont été utilisées allant de 63 micron à 1 millimètre.

Après séchage des échantillons sont pressés au moyen d'une presse uni-axiale sous une pression de 80 MPa et frittés à 1380 °C durant 2 heures. La figure IV.2, représente quelques échantillons de réfractaires élaborés.



Figure IV.2. Quelques pastilles de réfractaire élaborés

En parallèle des échantillons parallélépipédiques de dimensions moyennes 25x5x5 millimètres, sont élaborés avec différents granulométries de chamotte, pour l'essai dilatométrique afin de déterminer leur comportement thermo-dimensionnel et leurs coefficients de dilatation linéaire α .

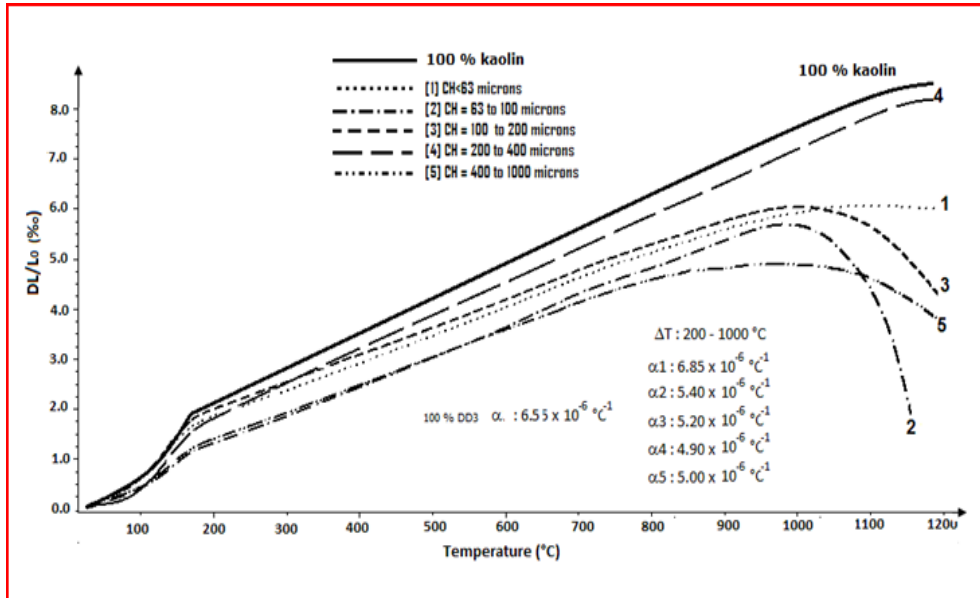


Figure IV.3. Analyse dilatométrique des échantillons de réfractaire kaolin +chamotte

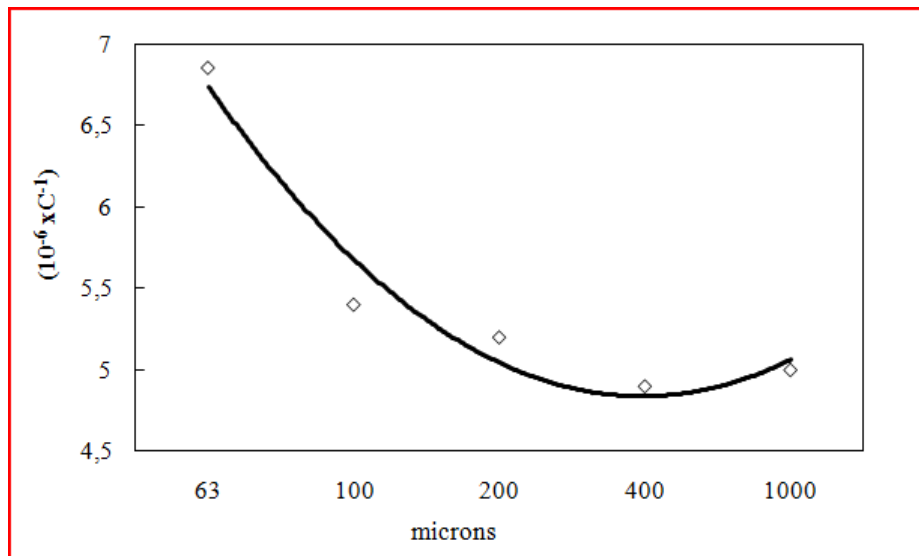


Figure IV.4. Coefficient de dilatation thermique en fonction de la taille des grains de chamotte

La figure IV.3, montre que toutes les compositions ont un comportement linéaire jusqu'à 1100 °C environ, au-delà de cette température il y'a apparition d'un certain effet de fluage (affaissement sous charge) qui est plus au moins important.

La température de fluage est atteinte à 1200 °C environ pour la composition CH₂, alors que les autres compositions restent plus au moins stables.

Concernant le coefficient de dilatation, nous observons une certaine diminution avec l'augmentation de la taille des grains de chamotte. Le coefficient de dilatation diminue de 6.5 à moins de $5 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ pour la composition CH₄ qui est composée de grains de chamotte de 200 à 400 microns.

IV.2.2 propriétés physico mécaniques

Afin d'évaluer les propriétés physiques et mécanique des briquettes ont été élaboré avec plusieurs granulométries de chamotte (1) 1 à 2mm, (2) 1 à 0,45mm, et (3) < 0,45 mm, les résultats obtenus sont représentés dans les figures : IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8.

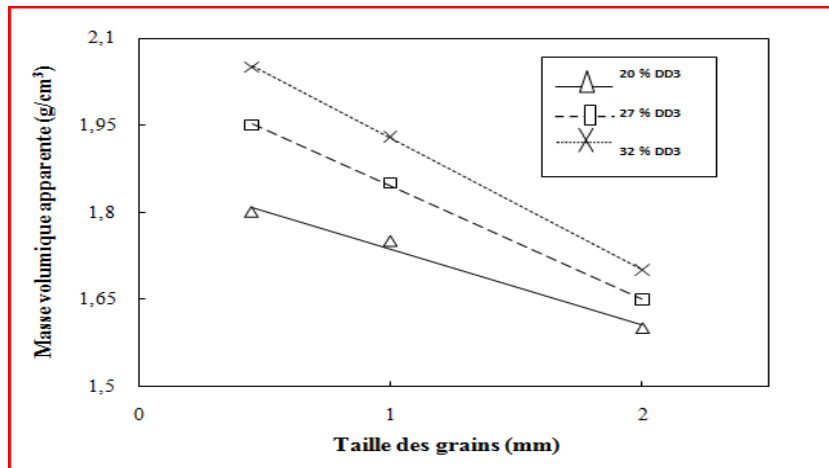


Figure IV.5. Variation de la masse volumique apparente en fonction de dimensions des grains de chamotte

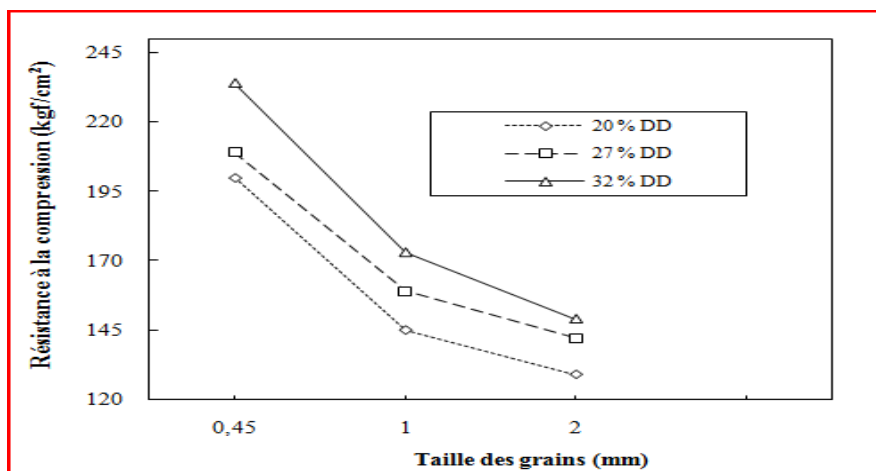


Figure IV.6. Variation de la résistance à la compression en fonction de dimensions des grains de chamotte

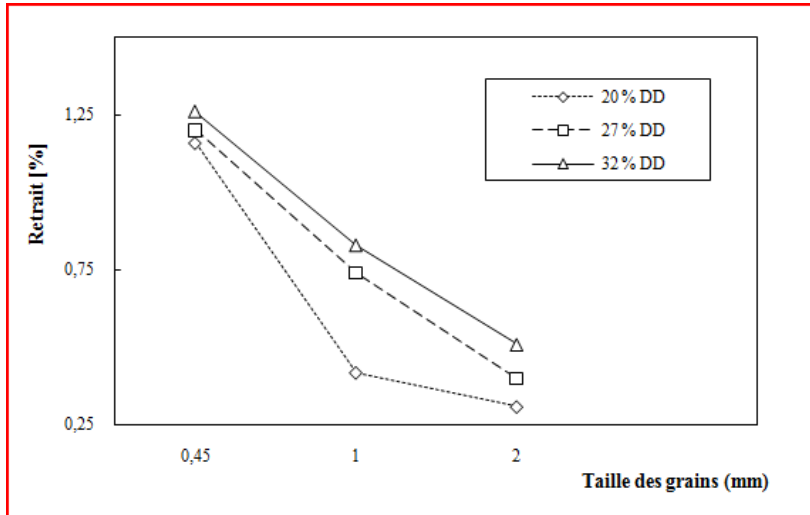


Figure IV.7. Variation du retrait linéaire en fonction de dimensions des grains de chamotte

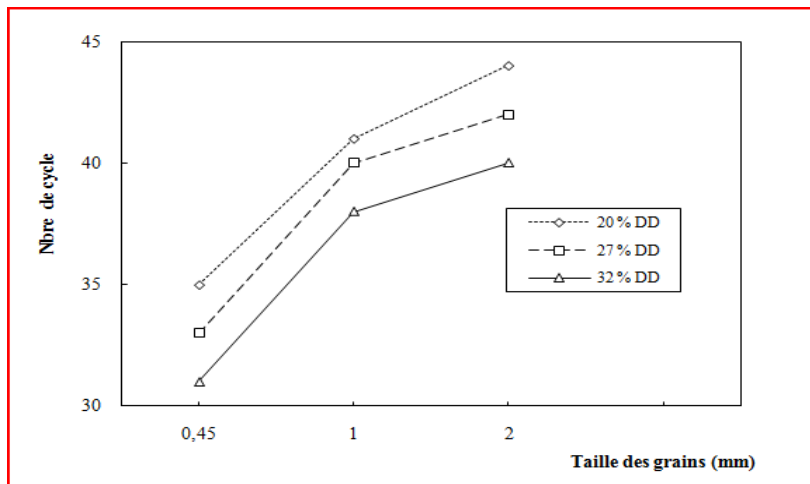


Figure IV.8. Variation du nombre de cycle de choc thermique en fonction de dimensions des grains de chamotte

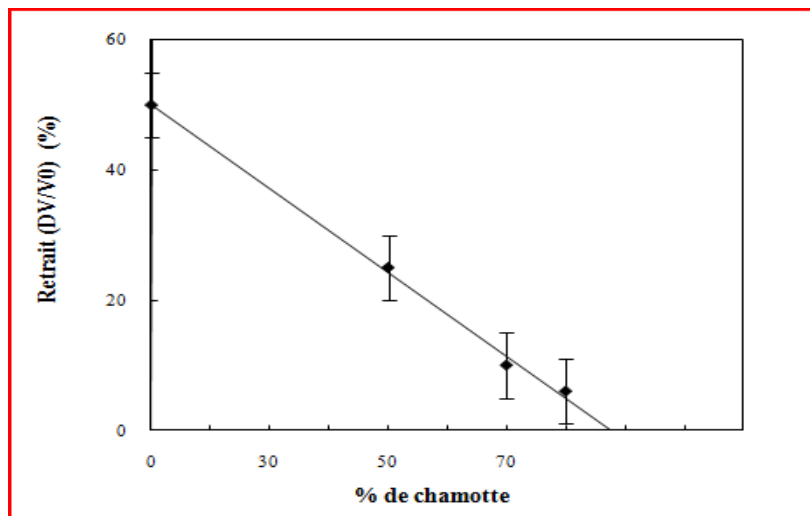


Figure IV.9. Retrait volumique en fonction de la teneur en chamotte

Les résultats montrent une diminution du retrait en fonction de l'augmentation de la granulométrie des grains de chamotte, néanmoins on observe aussi une diminution de la résistance mécanique et de la masse volumique apparente.

L'augmentation de la fraction argileuse dans le matériau améliore les propriétés physiques mais sa augmente aussi le retrait du matériau, pour cela il faut trouver un compromis pour l'élaboration de ce réfractaire.

- *Conclusion*

L'argile DD3 est un matériau qui présente d'excellentes propriétés réfractaires avec son pourcentage élevé en alumine ($> 37\%$ avant frittage et $Al_2O_3 > 45\%$ après frittage).

L'analyse par diffraction aux rayons-X montre que le matériau réfractaire élaboré contient une teneur élevée en mullite et en cristobalite. La dilatation thermique montre le comportement d'une pure mullite avec ($\alpha \sim 6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Vue le fort retrait que présente l'argile DD3 il est recommander d'utiliser un mélange de 20-25 % DD3 et 80- 85 % chamotte pour la fabrication d'un réfractaire dense. La température de calcination de la chamotte d'argile est entre 1380- 1450 °C.

La fabrication de réfractaires denses à partir du kaolin DD3 est bien possible, mais il faut remarquer que les performances de ces matériaux restent moyennes pour les causes suivantes :

- 1) La résistance mécanique à la compression à froid est insuffisante; nous ne pouvons espérer plus de 200 kg/cm² alors qu'il faudrait pour ce genre de réfractaires que la résistance soit supérieure à 300 kg/cm².
- 2) Les essais d'analyse dilatométrique de toutes les compositions étudiées ont tous montrés que l'affaissement sous charge débute assez tôt, vers 1100 °C.

En conclusion de cette partie on peut dire que le réfractaire élaboré trouve une utilisation limitée face au feu comme il a été confirmé par d'autre auteurs [2], qui ont montré que ce réfractaire ne doit pas être utiliser au-delà de 900°C. La figure IV.10 montre que la résistance a la compression sous l'effet de la température d'échantillons de refractaires denses, élaborés par Kollu et al. Ils montrent que la resistance a la compression est constante jusqu'à 600°C ensuite elle atteint son maximum vers 900°C, et au delà de cette valeur on a une chute de résistance, ce qui correspond au comportement de céramique avec une phase vitreuse dans les joints de grains.

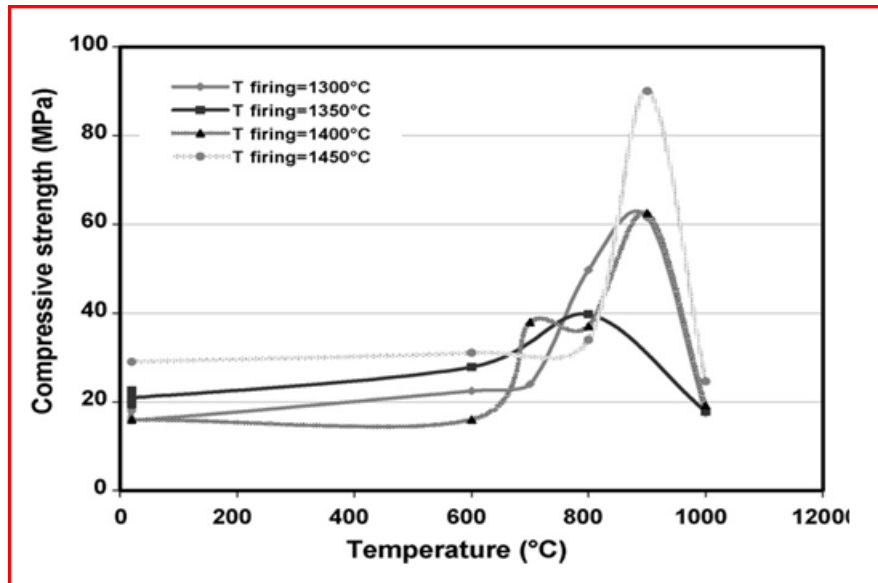


Figure IV.10. Variation de la résistance à la compression des échantillons de réfractaire en fonction de la température [2].

- **Problématique:**

En examinant la structure des fours industriels on peut dire qu'elle est bien compliquée, les murs sont constitués par 3 ou 4 cloisons de briques de performances réfractaires différentes. A l'intérieur du four les briques qui font face au feu sont denses et imperméables aux gaz pour éviter la corrosion dues aux scories qui peuvent être acides ou basiques. Les briques extérieures sont de simples produits de terre cuite, elles assurent la solidité du mur. Les cloisons intermédiaires doivent assurer le minimum de transfert de chaleur, elles sont construites avec des briques poreuses voire cellulaires. On introduit aussi une couche de chamotte. Les figures IV.11 et IV.12 montrent la disposition des différents types de briques dans un four de briquetterie.

Puisque le réfractaire dense élaboré à partir de l'argile de Djbel Debbagh ne montre pas un bon comportement face au feu, alors on a pensé à une autre valorisation de ce kaolin pour l'élaboration de réfractaire poreux ou cellulaire qui sera employé loin du contact de feu et aura comme rôle principal l'isolation thermique.

La question qu'on doit se poser maintenant est comment doit-on procéder pour l'élaboration de ce réfractaire ? La réponse à cette question fera objet de la partie suivante du travail.

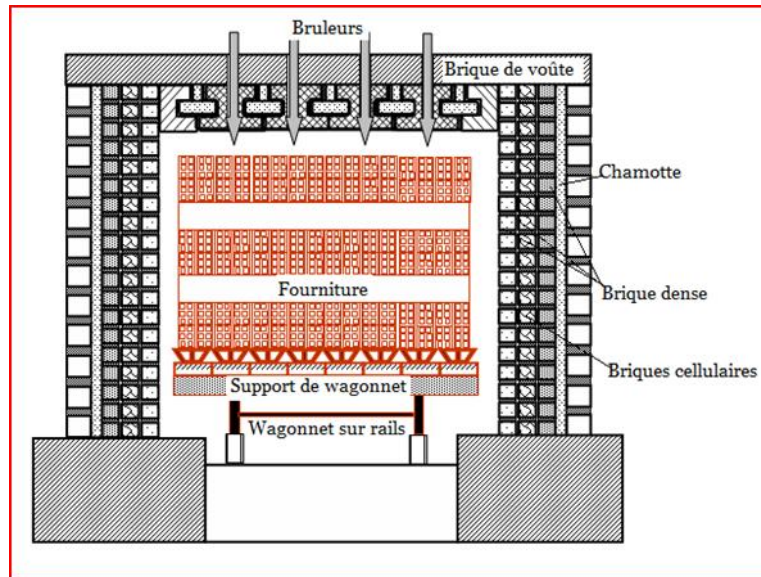


Figure IV.11. Vue d'une coupe de wagonnet de briques dans le four tunnel de briqueterie



Figure IV.12. Empilement des différents types de briques dans un four tunnel de briqueterie.

IV.3. ELABORATION DE MATERIAU REFRACTAIRE POREUX

IV.3.1. Introduction

Les matériaux poreux sont des solides constitués d'un assemblage de pores vides, chacune étant entourée par des arêtes ou des parois solides [3].

A base de céramique les composants poreux peuvent donc être considérés comme des candidats appropriés pour l'extrême application. Les principales applications des céramiques poreuses sont l'isolation thermique, la filtration des métaux en fusion, le soutien pour des réactions catalytiques, la filtration des gaz chauds corrosifs, des produits réfractaires revêtements de fours, implants poreux comme biomatériaux [4, 5] et comme des composants légers [6, 7].

Les briques réfractaires sont l'une des plus anciennes applications des matériaux céramiques poreux, les réfractaires poreux n'ont pas les mêmes exigences et emplois que les réfractaires

denses. Si ces derniers doivent être parfaitement étanches aux attaques directes du feu, les réfractaires poreux sont surtout utilisés pour leur pouvoir isolant. On conçoit que les briques poreuses ont une porosité qui dépasse les 45% volumiques, et une densité moins de 1000 kg/cm³. Elles ne sont pas en face du feu mais plutôt au milieu des structures des fours pour assurer l'isolation thermique. Leur faible conductivité thermique permet de réduire la consommation énergétique des fours intermittents, et réduire l'épaisseur des murs. L'exemple des fours tunnels est très illustratif, le mur est construit de plusieurs parois de réfractaires. Au milieu à l'abri du feu on introduit des parois de briques poreuses cellulaires. Ces briques réfractaires ont une structure qui est semblable à celle des éponges, constituée donc de petites bulles remplies de gaz ou d'air et reliées entre elles-mêmes. Cette façon de faire réduit considérablement la densité et la conductibilité thermique.

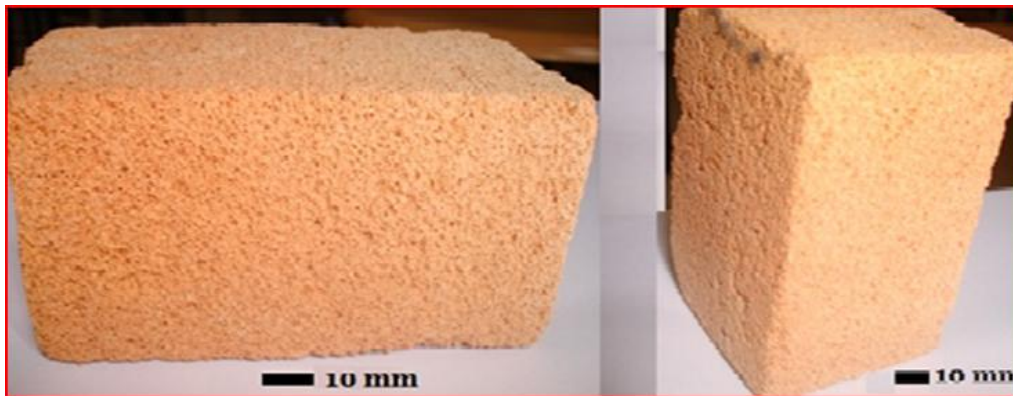


Figure IV.13. Brique réfractaire poreuse de four de briqueterie

L'objectif principal de ce travail est de trouver une valorisation pour le kaolin de Djbel Debbagh dans la fabrication des réfractaires légers à super-légers avec un poids volumique de moins de 40 kg/m³. Pour atteindre cette objectif plusieurs essais ont été réalisés...

IV.3.2. Procédure d'essai

Le kaolin DD3 avant son utilisation a subi un traitement :

- Un séchage pendant 24h dans une étuve de séchage à 105°C indispensable pour éliminer l'excès d'eau et faciliter le broyage (éviter le colmatage).
- Une fragmentation, réduction de la taille des particules par broyage.
- Un tamisage : l'argile est tamisée on utilisant un tamis de 75µm.

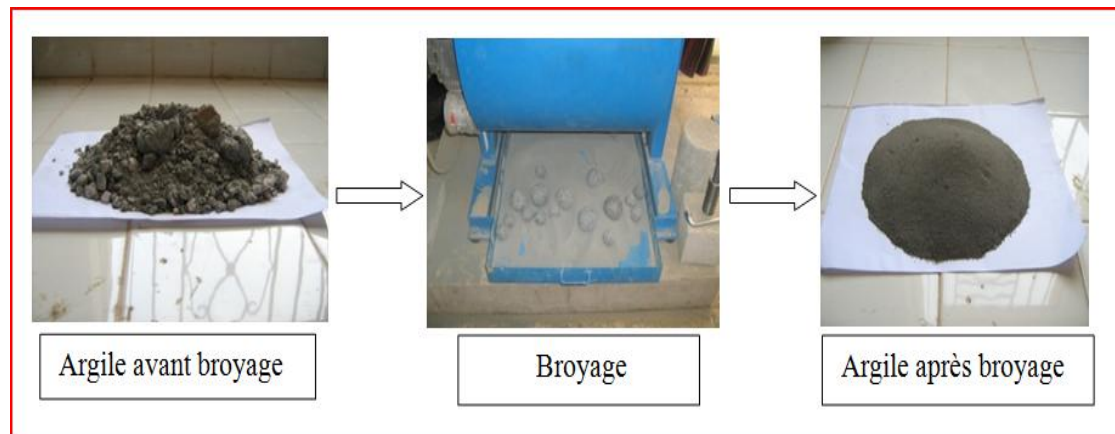


Figure IV.14. Traitement de l'argile DD3

IV.3.3. Elaboration des échantillons :

On débute le travail expérimental par les principales méthodes suivantes :

- 1-La méthode de réplique, (Eponge)
- 2-La méthode de sublimation et l'évaporation de l'un des composants, (Eau oxygénée)
- 3-La méthode d'introduction de matières organiques granulées dans le mélange (Coque d'amande).

IV.3.3.1. Elaboration de réfractaire poreux par la méthode de réplique :

La technique de réplique est basée sur l'imprégnation d'une structure poreuse avec un sacrifice suspension de céramique, de sorte que, le dernier élément poreux présente de fortes morphologiques analogues avec le squelette original. La première tentative rapportée dans la littérature est due à schwartzwalder et somers. Qui ont développé en 1963 cette méthode en utilisant une éponge polymère comme modèle [4, 8, 9].

Le procédé d'élaboration est schématisé dans l'organigramme suivant :



La composition du mélange pour cette méthode est :

- A₁: Kaolin (DD3) +1,5% de dispersant (hexaméta phosphate de sodium en poudre) dissout dans 60 % d'eau.
- A₂: A₁+ 3% MgO.

L'oxyde de magnésium (MgO) utilisé comme additif a une teneur de 3% [10] non seulement intervient de façon positive dans la formation de la mullite [11,12, 13] mais également dans son frittage [14, 15,16].

Une fois les constituants des deux mélanges (A_1 , A_2) sont bien agités à l'aide d'un agitateur mécanique (figure IV.15), pendant 24h, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène (barbotine), on trempe une éponge (polymère) poreuse dans la suspension préparée. Lorsque l'éponge est totalement imprégnée (pour faciliter l'absorption de la suspension on procède à une compression de l'éponge en utilisant un rouleau), l'excès de suspension est éliminé. Une imprégnation réussie de l'éponge exige une suspension très fluide, pour remplir complètement les pores internes. Pendant le séchage il faut tourner l'éponge chaque une demi-heure pour assurer la distribution uniforme du mélange dans l'éponge.



Figure IV.15. Agitateur mécanique utilisé

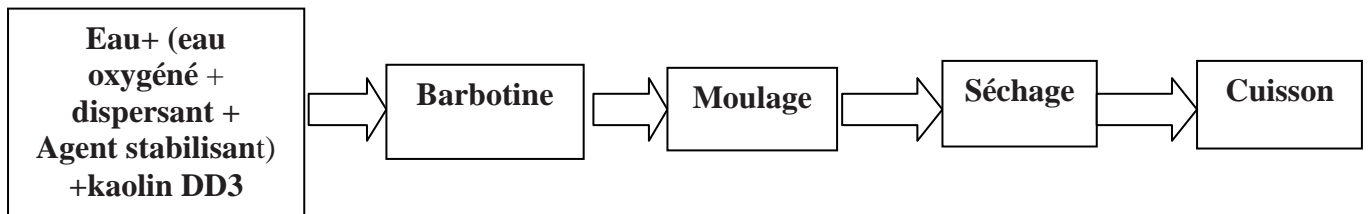
Après séchage à l'air libre pendant 48h, une étape de cuisson à 600°C de palier de 5 h est nécessaire pour éliminer le polymère puis, calciner à une température de 1150°C, avec un palier de 2h dans un four de laboratoire.



Figure IV.16. Exemple d'échantillons élaborés par la méthode de réplique

IV.3.3.2. *Elaboration de matériau réfractaire poreux par la méthode évaporation de l'un des composants*

Dans le mélange un corps disparaît par évaporation en laissant à sa place des pores multiples. On peut utiliser le camphre, l'anthracène, la naphthaline ; on choisit des corps fluides à basse point d'ébullition qui ne se mélangent pas à la masse et dont les vapeurs sont insolubles dans cette masse. Le procédé d'élaboration est schématisé dans l'organigramme suivant :



Le procédé expérimental consiste à dissoudre 1,5% de dispersant (hexaméta phosphate de sodium en poudre) dans un mélange (eau + eau oxygéné), et agité pendant une demi-heure, puis on ajoute du kaolin DD3, cela crée des bulles dans la masse par un dégagement gazeux, ensuite on stabilise l'expansion pour éviter l'effondrement de la structure bulleuse, pour cela on introduit 3.5% d'amidon.

Après la préparation de la barbotine on coule dans des moules, au démoulage il faut prendre de grande précaution pour éviter les fissures et les déformations.

On commence par un séchage de 48h à l'air libre, puis un séchage à l'étuve pendant 24h à 70°C. Le dégagement gazeux commence à cause de la réaction produite entre les constituants du mélange, donc débute la formation de bulles.

A la fin les échantillons sont cuits à une température de 400°C pendant 3h, puis calcinés à une température de 1150°C, avec un palier de 2h dans un four de laboratoire.



Figure IV.17. Exemple d'échantillon de la méthode d'élaboration par évaporation de l'un des composants :

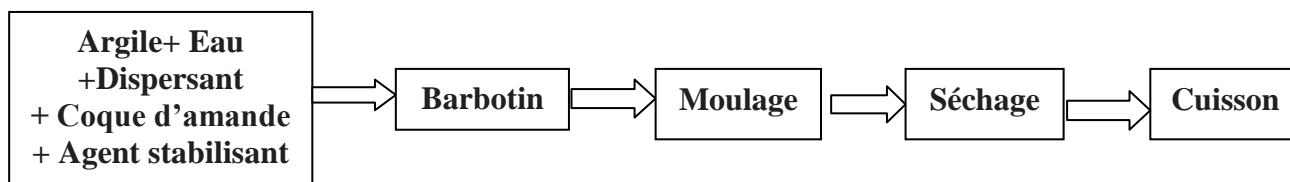
(a) avant cuisson, (b) après cuisson

IV.3.3.3. Introduction dans le mélange des matières organiques granulées

L'élaboration par cette méthode consiste à mélanger l'argile, les différentes poudres de matières organiques qui brûleront. Le séchage est délicat car les matières organiques sont saturées d'eau ; pour la cuisson il faut opérer en atmosphère oxydante et surveiller la conduite des fours pour qu'au point d'inflammation des matières organiques la cuisson ne « s'emballe » pas du fait de la combustion de ces matières. Ce qui risque de provoquer des fissures et des fentes, il faut également la combustion ait lieu jusqu'au cœur de l'échantillon.

Les noyaux de fruits coques d'amandes, de noyaux d'abricots et grignons d'olives sont maintenant utilisés comme matières organiques, ces matières sont broyées et tamisées en de nombreuses grosseurs, elles donnent de bons résultats, le moulage est facile et leur combustion en atmosphère oxydante est bonne.

Le procédé d'élaboration est schématisé dans l'organigramme suivant :



Cette méthode consiste à dissoudre 1,5% de dispersant (hexaméta phosphate de sodium en poudre) dans 33 % d'eau et agité pendant une demi-heure, puis on ajoute le kaolin DD3 et 7% coque d'amande (figure IV.18) broyer et tamiser à l'aide d'un tamis de 0,7 mm, puis on ajoute l'agent stabilisant, 3.5% d'amidon.



Figure IV.18.: Coque d'amande.

Après le séchage à l'air libre pendant 48h, les échantillons sont séchés à l'étuve de séchage pendant 24h à une température de 105°C. Le séchage est délicat car les matières organiques sont saturées d'eau.

La cuisson est faite à une température de 400°C pendant 3h, ensuite un deuxième traitement thermique se fait à une température de 1150°C, avec un palier de 2h.



Figure IV.19. Exemple d'échantillon élaborés par la méthode d'introduction de matière organique

IV.3.4. Caractérisation physico- mécaniques

Après l'élaboration, tous les échantillons sont caractérisés par différents essais : porosité, absorption d'eau, compression, choc thermique....

Pour tout ce qui va suivre nous allons adopter les désignations suivantes :

C1 : méthode de réplique (avec MgO)

C2 : méthode de réplique (sans MgO)

C3 : méthode d'introduction de matière organique

C4 : méthode d'évaporation de l'un des composants

Le tableau IV.1 regroupe les résultats d'essais physicomécaniques

Tableau IV.1. Propriétés physico-mécaniques des différents échantillons après calcination à 1150°C

	Température (1150 °C)			
	C1	C2	C3	C4
<i>Masse volumique (g/cm³)</i>	1.22	2.34	2.90	1.94
<i>Porosité(%)</i>	50	50	51.44	51.44
<i>Absorption d'eau (%)</i>	18.60	9.51	5.46	6.94
<i>Retrait (%)</i>	6.60	7.00	8.70	9.86
<i>Résistance mécanique à la compression (MPa)</i>	19.39	9.45	28.14	24.62

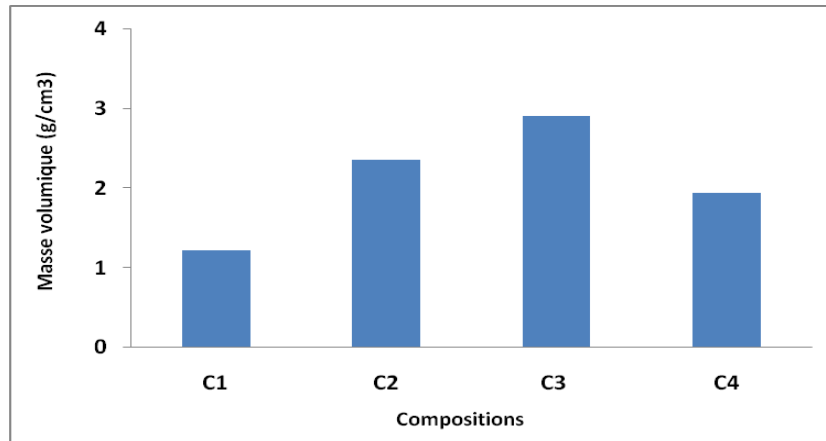


Figure IV.20. Masse volumique des échantillons calcinés/2h à 1150°C

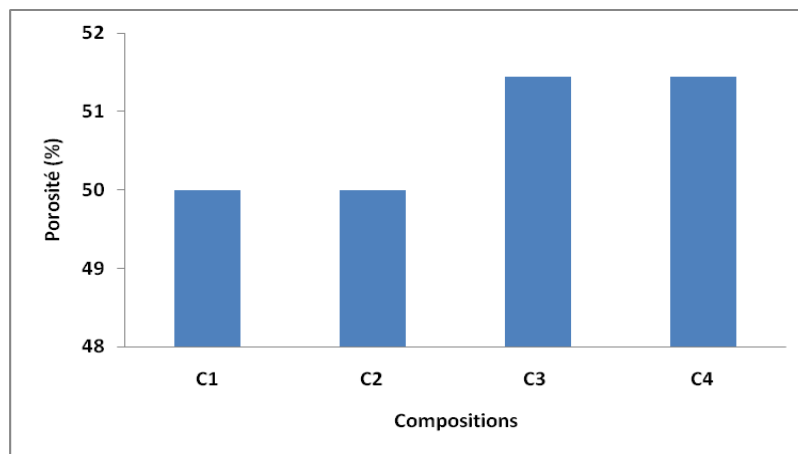


Figure IV.21. Porosité des échantillons calcinés /2h à 1150°C

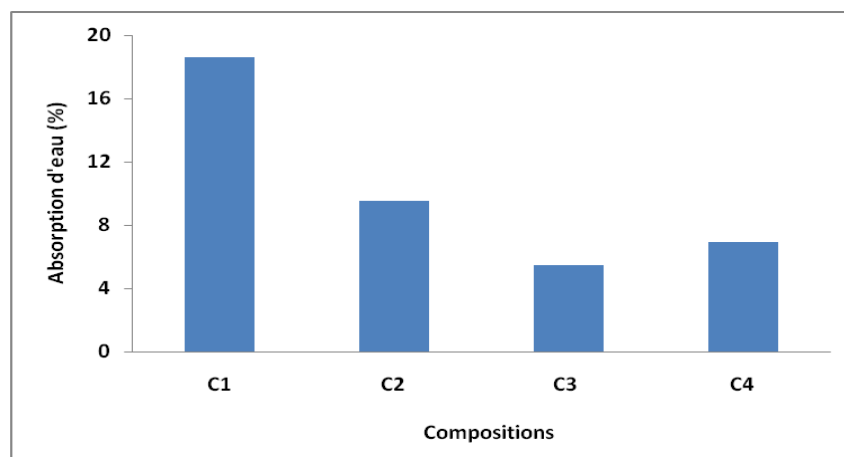


Figure IV.22. Absorption d'eau des échantillons calcinés /2h à 1150°C

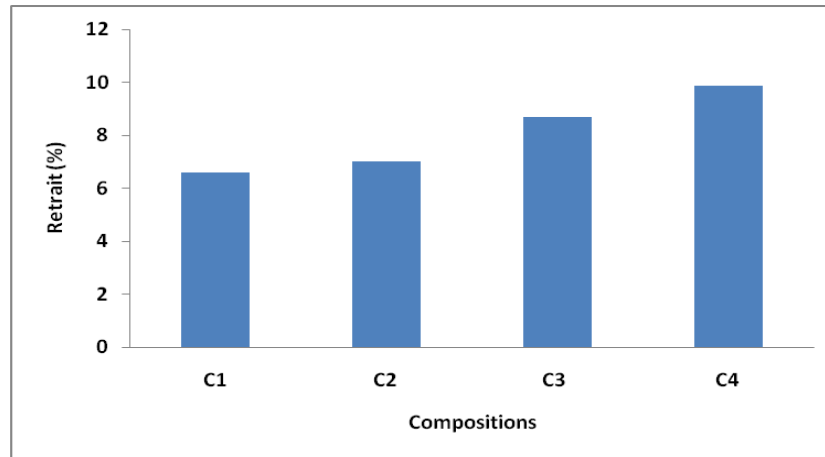


Figure IV.23. Retrait des échantillons calcines /2h à 1150°C

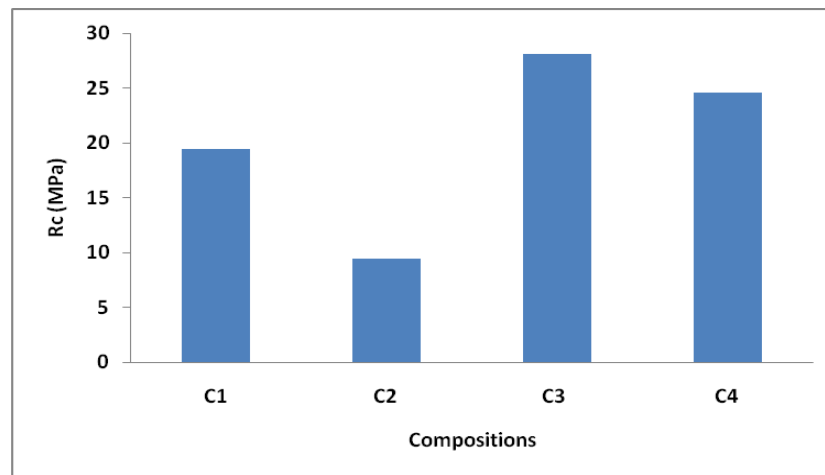


Figure IV.24. Résistance à la compression des échantillons calcines/2h à 1150°C

Toutes les compositions on présentées une porosité moyenne entre 50 et 51% après calcination avec une distribution de pores non homogène, de dimensions variables d'une méthode a l'autre. L'absorption d'eau est plus élevée pour la méthode de réplique sans MgO par rapport aux autres méthodes car elle présente une porosité ouverte plus élevée.

On comparant le retrait dans les quatre méthodes on remarque que la méthode de réplique avec MgO présente le plus faible retrait, car ce dernier à donner le taux le plus élevé en ports fermées permettant la stabilisation de la structure.

-Les propriétés mécaniques du matériau se trouvent sensiblement améliorés par les deux phénomènes: la forme sphérique des pores et la densification du matériau autour des pores.

on remarque que la méthode de réplique présente la plus faible résistance mécanique.vu la fragilité des échantillons obtenus.

Les figures IV.25, IV.26 et IV.27 montrent les photographies obtenues par microscope optique (avec un agrandissement de 40 fois) des différents échantillons calcinés à 1150°C.

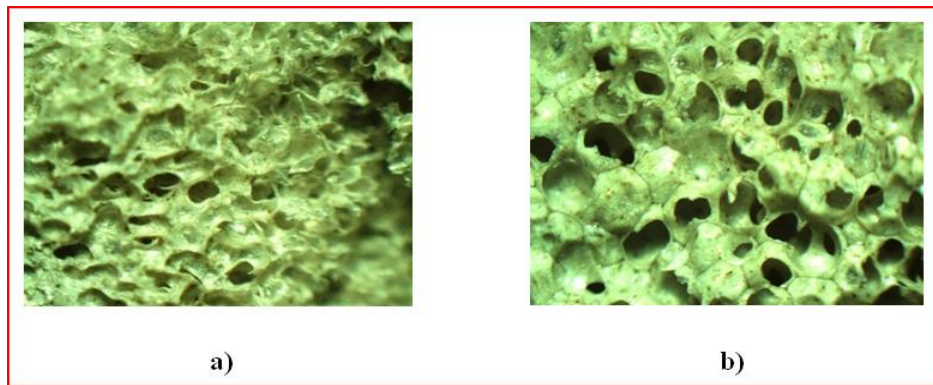


Figure IV.25. Photographies par microscope optique) des échantillons: (a) méthode de réplique (sans MgO) b) méthode de réplique avec MgO

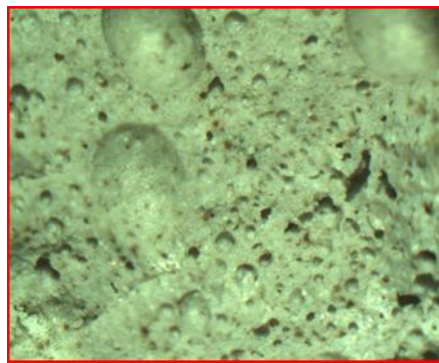


Figure V.26. Photographies par microscope optique des échantillons élaborés par la méthode de sublimation.

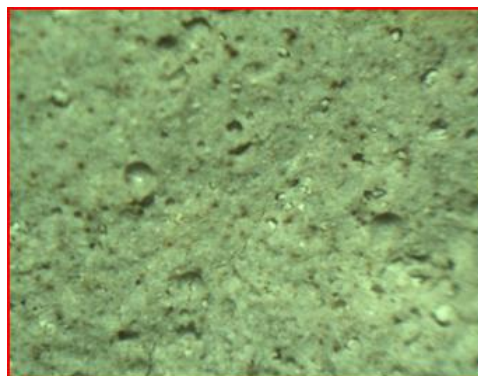


Figure V.27. Photographies par microscope optique des échantillons élaborés par la méthode d'introduction de matière organique.

IV.3.4.1. Résistance aux chocs thermiques

La résistance aux chocs thermiques est réalisée de différentes manières, le plus souvent, on taille des cubes de 50 mm d'arêtes, on introduit l'échantillon dans un four de température 950°C, la durée de chauffage est de 15 minutes, au bout desquelles on trempe brusquement l'échantillon dans de l'eau froide pour une durée de 15 minutes également. L'opération est répétée jusqu'à apparition de fissures ou destruction de l'éprouvette.

Si la destruction survient au bout de 1 à 3 trempages, la résistance au choc thermique du matériau est considérée mauvaise.

- Elle est moyenne si la destruction survient au bout de 8 à 4 trempages.
- Elle est bonne si la destruction à lieu au bout de 9 à 20 trempages.

Au-delà de 20 trempages, la résistance aux chocs thermiques du matériau est considérée excellente. Les résultats de l'essai choc thermique sont représentés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2. Essai de choc thermique des différents échantillons frittés à 1150°C

	Nombre de cycle			
Température (1150°C)	C1	C2	C3	C4
	9	8	3	3

Pour les méthodes d'introduction de matière organique et de sublimation le matériau est considéré comme un matériau de mauvaise résistance au choc thermique. Puisque la méthode de réplique (avec et sans MgO) ne présente ni un fort retrait ni des fissures, elle a donnée une bonne résistance au choc thermique par rapport aux autres méthodes mais qui reste toujours modeste pour un bon réfractaire.

Les photographies de la figure IV.28 représente l'état des éprouvettes après l'essai de choc thermique.

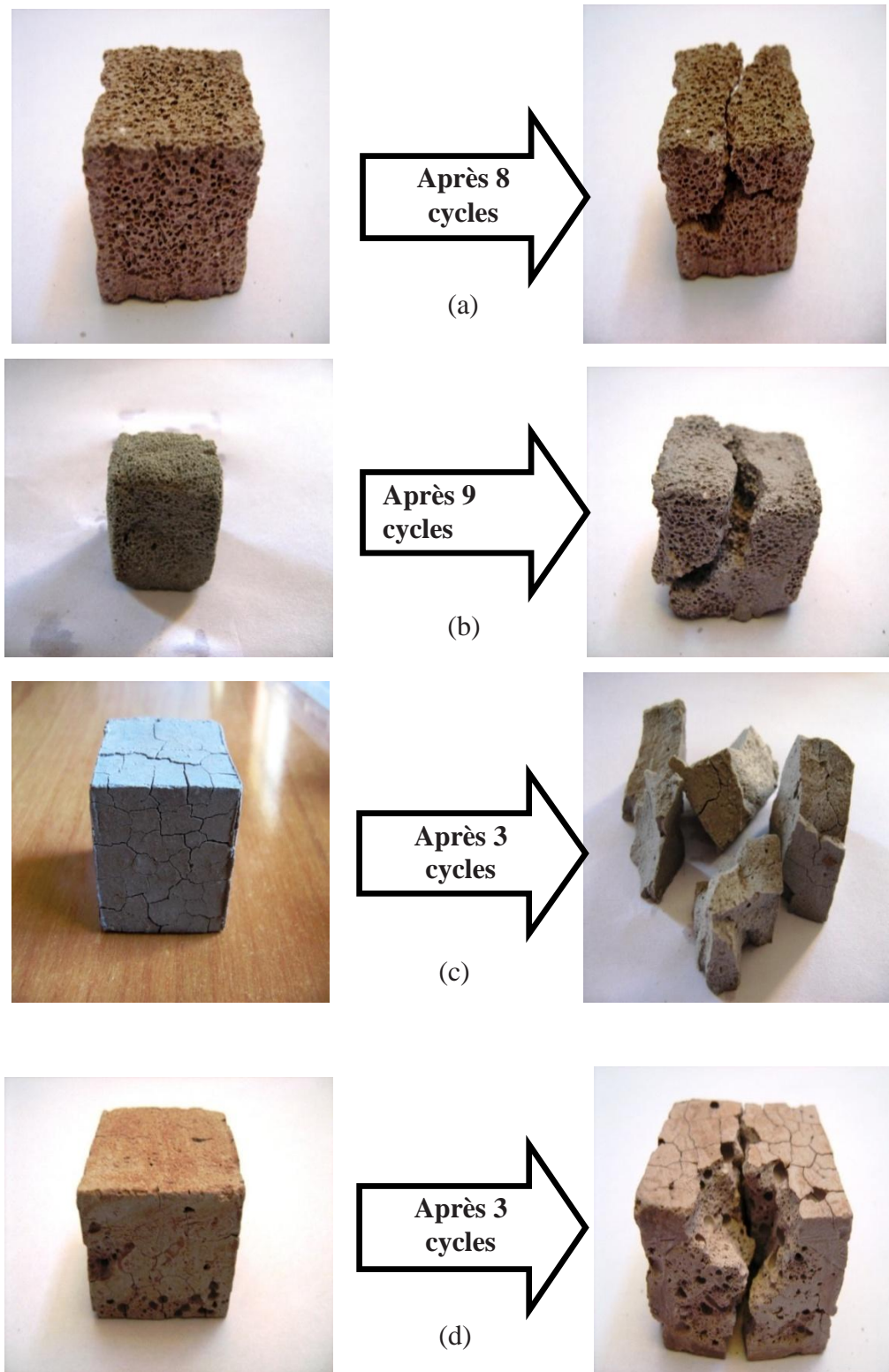


Figure IV.28. Photographies des échantillons après choc thermique : (a) méthode de réplique sans MgO, (b) méthode de réplique avec MgO, (c) méthode d'introduction de matière organique, (d) méthode d'évaporation de l'un des composants.

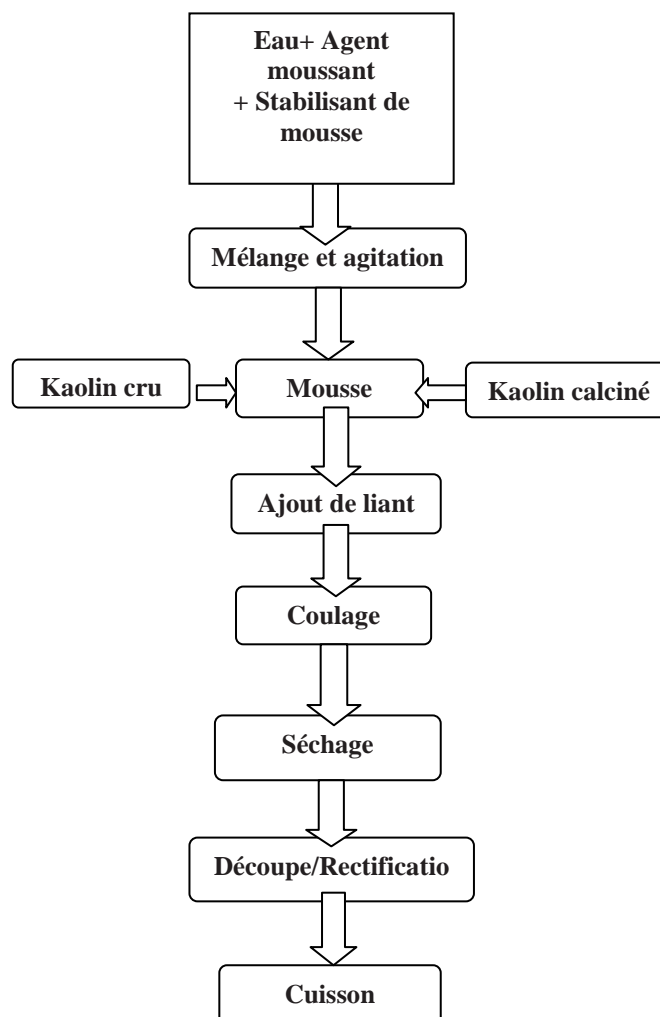
- Conclusion

Les différentes méthodes utilisées pour l'obtention de matériaux poreux n'ont pas permis d'atteindre l'objectif voulu, car les échantillons élaborés n'ont pas présentés des performances satisfaisantes. Leur résistance mécanique modeste, leur fort retrait, leur distribution de pores qui n'est pas homogène ainsi que leur faible résistance au choc thermique. Les méthodes d'élaboration ne sont pas économiques, nécessitent un traitement thermique préliminaire à température élevée pour avoir la porosité voulue. Pour cela nous allons procéder par une autre méthode. La méthode développée est basée sur la technique de moussage direct à froid qui consiste à réaliser une mousse, la couler dans un moule, pour être ensuite frittée selon un cycle de chauffage approprié.

IV.3.5. Elaboration de réfractaire poreux par méthode de moussage direct

IV.3.5.1. Description de la méthode

L'organigramme suivant décrit toutes les étapes réalisées pour l'élaboration du réfractaire poreux.



On conçoit une mousse comme des bulles remplies d'air, elle est préparée par une agitation énergique d'un mélange d'eau et d'un agent moussant. Les agents moussants sont des substances tensio-actives. Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (miscible dans l'huile) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire.

La formation de mousses et d'émulsions stables repose sur l'adsorption de particules, dont la surface est rendue partiellement hydrophobe, à l'interface air/eau ou huile/eau. La méthodologie, proposée par Gonzenbach et al. [17] et Akartuna et al. [18], comporte trois étapes :

- la préparation d'une suspension aqueuse de particules céramiques (oxydes céramiques envisagés dans le cadre de cette étude : Al_2O_3 , BaTiO_3 , ...) ;
- l'ajout de molécules amphiphiles aux suspensions afin de modifier la surface des particules d'oxydes céramiques ;
- l'incorporation de bulles d'air (mousse) ou d'huiles (émulsion) au sein de la suspension.

Après mise en forme et séchage, les mousses et émulsions sont frittées afin d'obtenir le matériau céramique macroporeux souhaité.

Selon les travaux de certains auteurs [19, 20] la mousse est surtout caractérisée par sa densité qui doit se situer dans un intervalle qui varie de 16 à 80 g/l, et une densité de 32 g/l est vivement conseillée.

IV.3.5.2. Préparation des échantillons

Pour fabriquer notre mousse nous utilisons un produit tensio-actif qui est dit « entraîneur d'air » MEDA-AIR, de la société GRANITEX de Oued Smar. Le MEDA-AIR, est un entraîneur d'air sous forme liquide à diluer dans l'eau. Il permet d'augmenter la quantité d'air occlus en y formant des micros bulle d'air uniformément réparties.

L'agitation de l'eau et de l'agent moussant est maintenue jusqu'à la formation de la mousse dans tout le volume du bécher.

Ensuite on ajoute le kaolin DD3 broyé et calciné avec différents rapports massiques, ce mélange induit une diminution du retrait volumique sur cuit du kaolin jusqu'à 15%. Pour trouver le meilleur compromis entre le réfractaire cellulaire et ses caractéristiques on conçoit que la barbotine peut contenir jusqu'à 50 % de matières sèches.

On ajoute aussi un liant qui joue un rôle primordial dans la réussite de l'élaboration de réfractaires cellulaires avec une teneur de 22% par rapport au poids du kaolin. Il permet de durcir la mousse avant son effondrement. Le liant minéral ajouté doit être réfractaire.

Nous ajoutons aussi un accélérateur de prise de chez GRANITEX pour assurer la prise avant l'effondrement de la mousse.

Les ingrédients solides de la barbotine composés de kaolin et de chamotte et de liant doivent garder une granulométrie inférieure à 250 microns

Le coulage de la mousse obtenue se fait dans des moules en matière rigides métallique plastiques ou en bois, les moules perméables tels que les moules en plâtres sont déconseillés. la figure IV.29 montre un exemple d'échantillon élaboré.

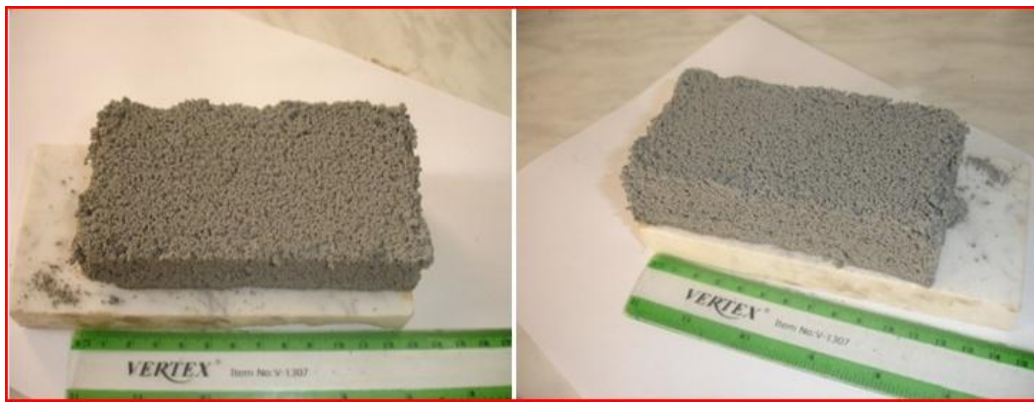


Figure IV.29. Photographie d'échantillon élaboré par la méthode de moussage directe

Après coulage de la mousse le séchage est effectué à l'air libre durant 24 à 48 heures, ensuite un séchage plus fort est effectué dans une étuve à 80°C.

Les échantillons totalement secs ont été éventuellement rectifiés pour avoir des géométries et des côtes précises.

Après séchage les échantillons sont calcinés jusqu'à 1350 °C. La cuisson est effectuée selon un cycle thermique assez doux pendant deux heures pour éviter les chocs thermiques avec une montée en température de 10°C/mn.

IV.3.5.3. Résultats d'essais

Afin de voir la reproductibilité de la méthode, différentes formulations de mousse sont préparées. Le tableau IV.3, regroupe les différentes compositions étudiées.

Tableau IV.3. Composition des différentes formulations étudiées

Constituants (en g)	Formulations				
	M1	M2	M3	M4	M5
kaolin DD	24	30	42	48	48
Chamotte	56	70	98	112	112
Liant	17.6	22	28	32.5	32.5
ingrédient solides / eau (IS/E)	2.17	2.44	2.73	2.87	2.96

La masse en ingrédients solides varie de 80 à 160g. Afin d'augmenter la densité des échantillons élaborés un maximum de fluidité de la mousse permettant d'épuiser le moule est obtenue avec un rapport ingrédient solides / eau (IS/E) qui varie de 2.00 à 3.00.

Afin de vérifier la reproductibilité et la précision de la méthode utilisée pour l'élaboration du matériau cellulaire, la masse volumique des échantillons (d_v) est comparée avec celle prédite au départ, cette dernière est évaluée par le rapport du poids des ingrédients solides et le volume de la mousse.

- **Caractérisation physico mécaniques**

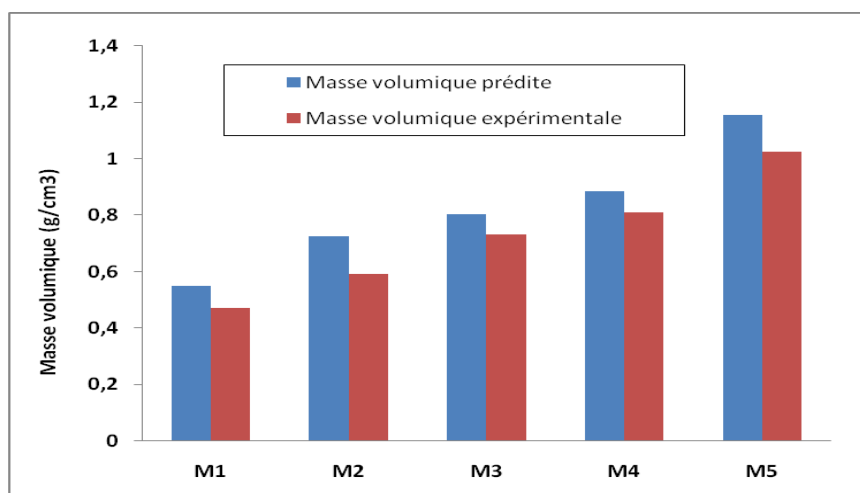
Plusieurs essais physico mécaniques ont été réalisés afin de caractériser les échantillons élaborés à savoir la densité spécifique (d_s) qui a été déterminée par le calcul du rapport masse-volume de l'eau éliminées des échantillons. La porosité totale est calculée à partir du rapport (d_v/d_s) et l'absorption d'eau qui est calculé par la différence entre le poids des échantillons séchés et leur poids saturé d'eau après immersion de deux heures dans de l'eau bouillante. La résistance mécanique a été estimée par flexion trois point.

Le comportement thermique des échantillons a été déterminé par analyse thermique (ATD, ATG) et par dilatation.

Les résultats de calcul de la masse volumique prédite et expérimentale (tableau IV.4) et figure (IV.30) indiquent que la masse volumique expérimentale est inférieure à celle calculée mais qui reste toujours dans des limites acceptables cela confirme la possibilité de prévoir la masse volumique des céramiques poreux pour cette méthode.

Tableau IV.4. Masse volumique prédite et masse volumique expérimentale

	Formulations				
	M1	M2	M3	M4	M5
Volume de la mousse (cm ³)	200	220	235	240	245
Volume des échantillons frittés (cm ³)	170	187	200	208.25	208
Poids des échantillons frittés (cm ³)	93.52	117	140.3	178.1	187
Masse volumique prédite (g/cm ³)	0.550	0.726	0.802	0.885	1.155
Masse volumique expérimentale (g/cm ³)	0.470	0.590	0.733	0.811	1.023

**Figure IV.30.** Masse volumique prédite et masse volumique expérimentale des échantillons de réfractaire cellulaire

Le tableau IV.5, regroupe les résultats d'essais physico mécaniques réalisés sur les échantillons cellulaires élaborés. Les résultats montrent que la porosité totale varie de 68 % à 80 %. Les résultats de résistance mécanique à la flexion présentés par les échantillons élaborés s'avèrent acceptables.

Tableau IV.5. Caractéristiques physico mécaniques des échantillons de réfractaire cellulaire

	Formulations				
	M1	M2	M3	M4	M5
Masse volumique (g/ cm ³)	0.47	0.59	0.73	0.81	1.02
Densité spécifique (g/ cm ³)	2.75				
Porosité totale (%)	83.0	78.5	73.3	70.5	65
Absorption d'eau (%)	82.0	77.5	72.0	70.0	60.7
Résistance à la flexion (kg/cm ²)	0.60	0.67	0.75	0.95	1.15

Les résultats expérimentaux sont représentés dans les figures IV.31, IV.32 et IV.33

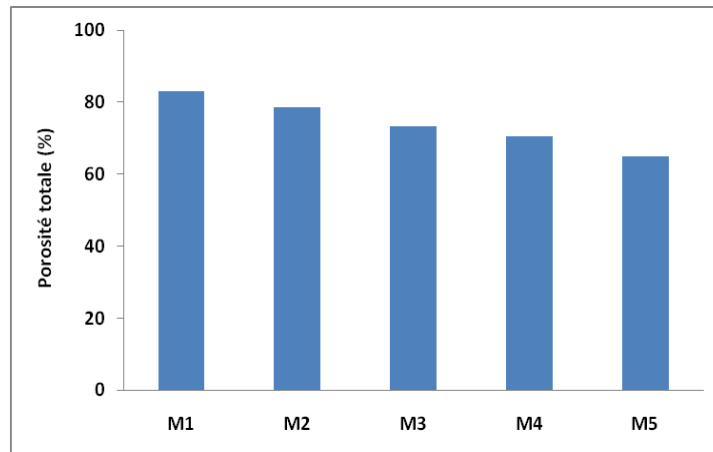


Figure IV.31. Porosité totale des échantillons de réfractaires cellulaires

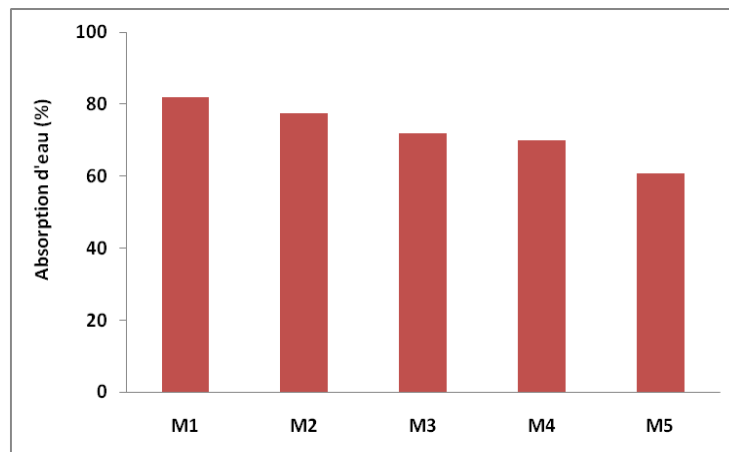


Figure IV.32. Absorption d'eau des échantillons de réfractaires cellulaires

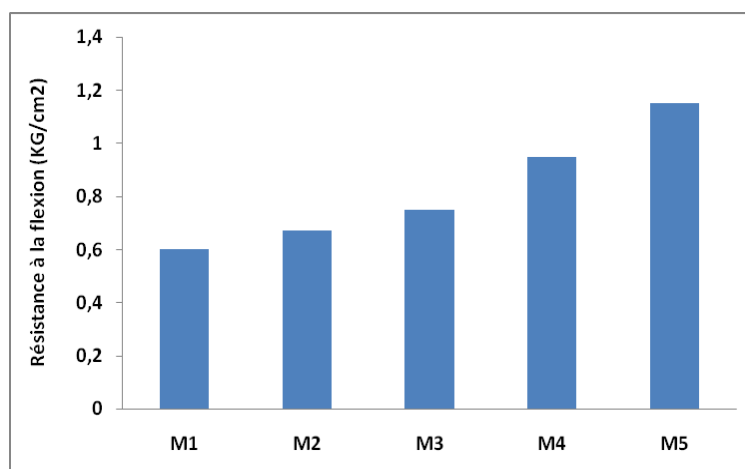


Figure IV.33. Résistance à la flexion des échantillons de réfractaires cellulaires

L'observation des échantillons montre une structure poreuse avec des pores interconnectés et une bonne distribution de pores. Les dimensions de pores varient de 1/100 mm à 1 mm.

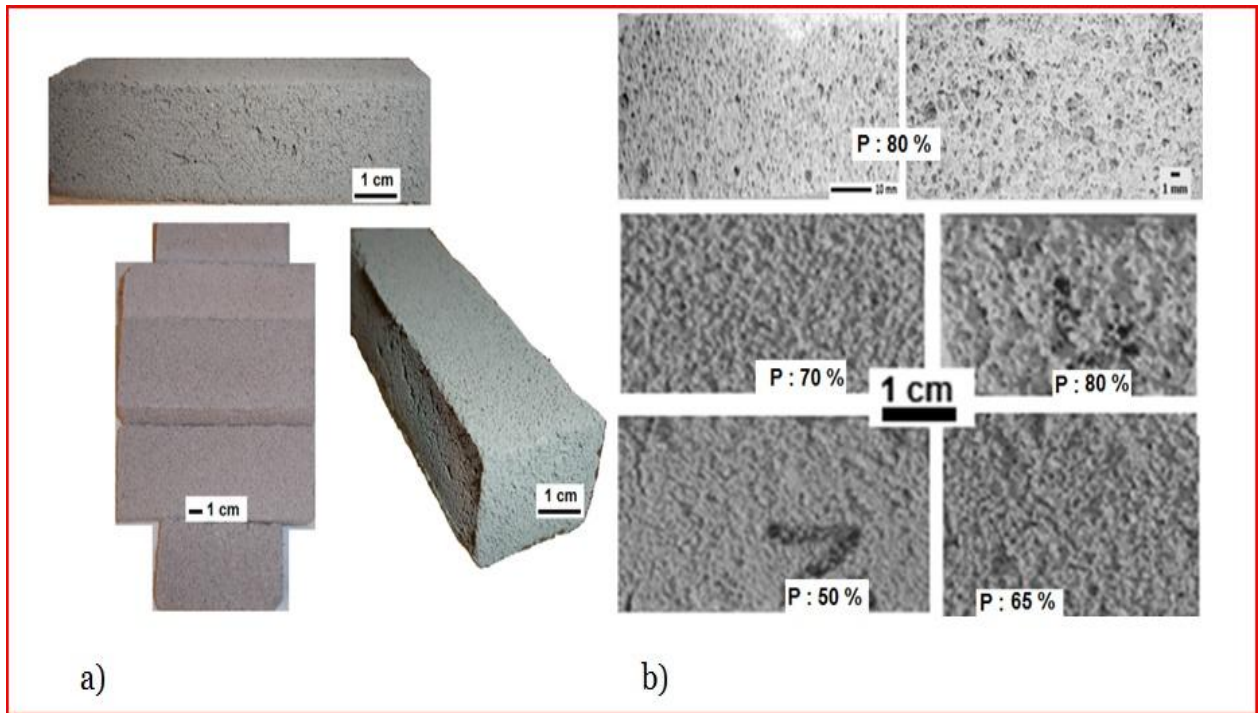


Figure IV.34. (a) photographie de briques élaborées, (b) structure des échantillons élaborés

La courbe de dilatation thermique représentée dans la (figure IV.35) indique une dilatation régulière avec un coefficient de dilatation thermique qui est égale à $6.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ de la température ambiante à 1100°C . Plus la valeur du coefficient de dilatation thermique est faible plus le matériau est résistant aux chocs thermiques [21].

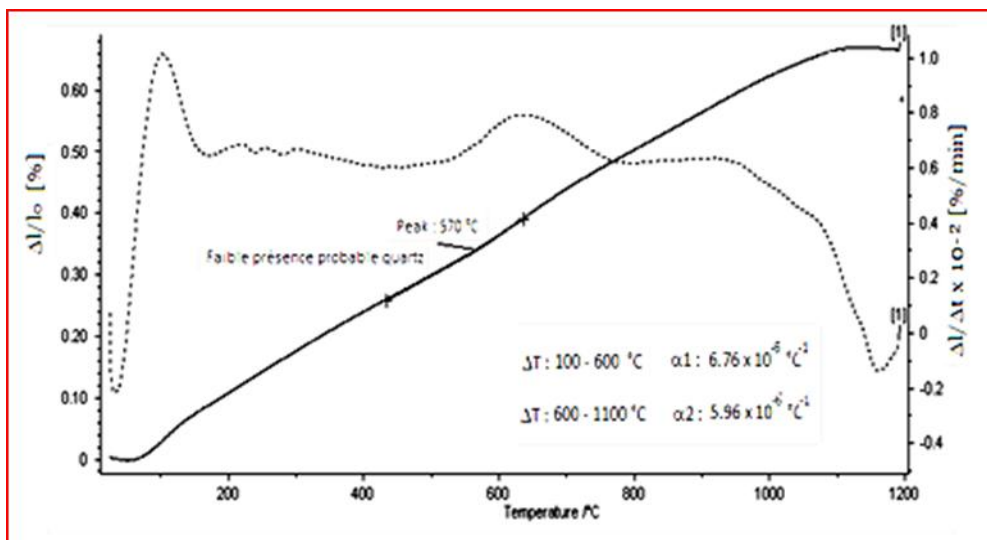


Figure IV.35. Comportement thermodimensionnel du matériau cellulaire élaboré (P=63%)

IV.4.CONCLUSION

Le matériau cellulaire réfractaire est élaboré à partir de la mousse du mélange de kaolin et d'agent moussant, la consolidation c'est faite à température ambiante par ajout d'un liant réfractaire avec une teneur de 22%. Les échantillons obtenus présentent l'avantage de pouvoir être découpés à l'état cru.

Le frittage des échantillons nous à permis d'avoir des matériaux cellulaires interconnectés avec une bonne distribution des pores.

Cette méthode de fabrication confirme la possibilité de prévoir la densité des matériaux cellulaires, le volume des vides ainsi que les dimensions des pores.

La résistance mécanique des échantillons est appréciable et leur température de fusion est supérieure à 1650°C, le réfractaire élaboré présente un coefficient de dilatation thermique très intéressant de l'ordre de $6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ sur une large plage de température de 25 à 1100 ° C.

V.5. Bibliographie

- [1] C.N. Djangang , A. Elimbi , U.C. Melo , G.L. Lecomte , C. Nkoumbou , J. Soro , J.P. Bonnet , P. Blanchart , D. Njopwouo , *Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks*, Ceram. Int. (2007), doi:10.1016/j.ceramint..02.012, 2007.
- [2] M. Kolli , M. Hamidouche , G. Fantozzi , J. Chevalier. 'Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin' *Ceramics International*. 33 (2007) 1435–1443
- [3] L. Gibson and H Ashby .*Cellular solids structure and properties*. Cambridge Univ. Press. cambridge UK1999.
- [4] STUDART A.R., GONZENBACH U.T., TERVOORT E., et al.. Processing routes to *macroporous ceramics: a review*. Journal of American Ceramic Society, vol. 89, pp. 1771 -1789, 2006.
- [5] J.SAGGIO-WOYANSKY, SCOTT.CE., MINNEAR W.P.. Processing of porous ceramics. American Ceramic Society Bulletin, , vol. 71, pp. 1674- 1682, 1992.
- [6] J. LUYTEN J., J.COOYMANS, A.DE WILDE, et al. *Porous materials, synthesis and characterization*. Key Engineering Materials, vol. 206 - 213, pp. 1937 – 1940, 2002.
- [7] KIM Y.W., KIM S.H., KJM H.D., et al. *Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer*. Journal of Materials Science, 2004, vol. 39, pp. 5647 -5652
- [8] L.MONTANARO, Y.JORAND, G.FANTOZZI, et al.. *Ceramic foams by powder processing*. Journal of European Ceramic Society, vol. 18, pp. 1339 – 1350, 1998.
- [9] SCHWARTZWALDER K., SOMERS V. *Method of making porous ceramic articles US Patent* No 3090094. May 21, 1963.
- [10] JA. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou "Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders" Journal of the European Ceramic Society 29 31–38, 2009.
- [11] S. Maitra, S. K. Roy, A. Dwivedi, Role of some additives on the formation of mullite, Ind. Ceram, 25, 31-36., 2005.
- [12] G. T. Adylov, B. E. Bibershtein, B. E. Mansurova, E. M. Urazaeva, *Investigation of mullite obtained by fusion in solar furnaces*, *Refractories*, 30, 349-353, 1989,.
- [13] N.K. Mitra, A. Mandal, S. Maitra, A. Basumajumdar, *Effect of TiO₂ on the interaction of deshydroxylated kaolinite with Al(OH)₃ gel in relation to mullitisation*, Ceram. Int. 28, 235 – 243, 2002.
- [14] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, Effect of MgO on mullitisation behavior of clays, J. Mater. Sci. Lett., 22, 663-668, 2003.
- [15] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, *Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application*, Appl. Clay Sci. 25, 29-35, 2004.
- [16] M. Heraiz, A. Merrouche, N. Saheb, *Effect of MgO addition and sintering parameters on mullite formation through reaction sintering kaolin and alumina*, Adv. Appl. Ceram., 105, 285-290, 2006.
- [17] Gonzenbach U.T., Studart A.R., Tervoort E., Gauckler L.J., "Macroporous Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams", J. Am. Ceram. Soc., 90, 16-22, 2007.
- [18] Akartuna I., Studart A.R., Tervoort E., Gauckler L.J., "Macroporous ceramics from Particle-Stabilized Emulsions", Adv. Mater., 20, 4714-4718.2008.
- [19] Corbin, S. F., Lee, J. and Qiao, X., *Influence of green formulation and pyrolyzable particulates on the porous microstructure and sintering characteristics of tape cast ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1, 41–47, 2001.
- [20] Sigmund, W. M., Bell, N. S. and Bergstrom, L., *Novel powder-processing methods for advanced ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 7, 1557–1574, 2000.
- [21] T. Chotard, . J Soro, . H Lemercier, H. M uger, . C Gault., , J. Europ. Ceram. Soc, 28, 2129–2135, 2008.

CHAPITRE V

Valorisation du kaolin DD3 dans les matériaux cimentaires

V.1. INTRODUCTION

Ce chapitre comporte deux parties : une première partie qui présente la valorisation de l'argile de Djbel Debbagh qualité 3 (DD3) comme substituant de ciment et la caractérisation physico-mécaniques des pâtes et mortiers élaborés à base de cette argile, donc dans ce contexte on présente les matériaux employés (argile DD3, ciments et inclusions granulaires), la méthode de préparation des échantillons, les différentes formulations étudiées et les différents essais permettant d'étudier les propriétés physiques et mécaniques et qui prennent en compte la durabilités vis avis des attaques chimiques.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacré à répondre à la question évoquée dans la conclusion de la partie précédente « et ce que le métakaolin synthétisé à partir de l'argile DD peu concurrencer les matériaux hautement pouzzolanique tel que la fumée de silice ? ». Dans ce but, une valorisation de cette argile dans les Bétons fibrés ultra hautes performances (BFUP) fera l'objet de cette partie du travail.

Partie A: Valorisation du kaolin DD3 comme substituant de ciment dans la composition des mortiers

L'objectif principal de cette partie est de voir l'influence du remplacement d'une partie de ciment par une pouzzolane synthétisée à partir de l'argile (DD3) sur les propriétés physico mécaniques ainsi que l'étude de la durabilité des mortiers élaborés à base de cette argile calcinée vis-à-vis des attaques chimiques. Au début, on se limitera aux propriétés physiques sur pâte de ciment (consistance normale, délai de prise, et stabilité) et aux principales propriétés physico mécaniques sur mortier tels que (l'évolution du poids, la résistance à la compression et à la flexion). A cet effet, des variantes de pâte de ciment et de mortier dont la teneur on ajout est de 5, 10, 15 et 20 % par rapport au poids de ciment, ont été étudiées. Ensuite, nous analysons le comportement des différents mortiers étudiés vis-à-vis de deux mécanismes courants de détériorations du béton : la détérioration par les acides, et la dégradation liée à l'exposition aux ions chlore.

A.1. Matériaux utilisés

Tous les échantillons, ont été élaborés avec une composition comportant un ciment élaboré au niveau du laboratoire, (95% de clinker et 5% de gypse), provenant de la cimenterie de Saida (ALGERIE), broyés simultanément, et un sable de carrière de la région de Mascara (ALGERIE). L'ajout utilisé dans notre étude pour la confection des mortiers et le métakaolin obtenu après calcination de l'argile de Djebel Debbgh (DD3).

Les compositions chimique et minéralogique du ciment utilisé sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau A.1. Composition chimique et minéralogique du ciment.

<i>Composition chimique</i>									<i>Composition minéralogique</i>			
<i>CaO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>SO₃</i>	<i>PAF</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>C₃S</i>	<i>C₂S</i>	<i>C₃A</i>	<i>C₄AF</i>
65.82	21.82	6.13	2.12	1.29	0.17	0.80	0.10	1.43	53.3	23.94	12.65	6.45

L'analyse granulométrique du sable utilisé est représentée dans la figure suivante :

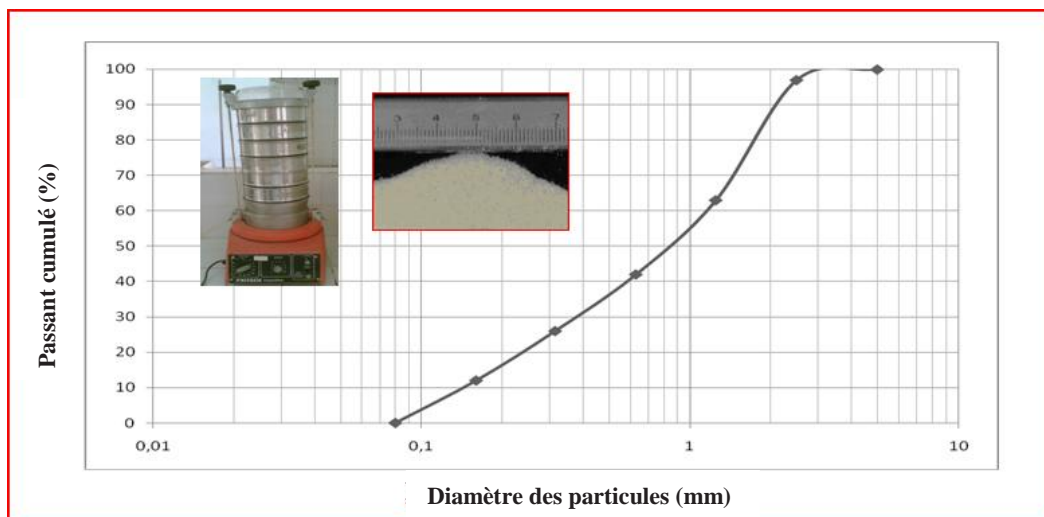


Figure A.1. Analyse granulométrique du sable

A.1.2. Métakaolin

Le métakaolin utilisé dans ce travail est obtenue à partir de la calcination de l'argile de djebel debbagh DD3 provenant de la wilaya de Guelma (ALGERIE), dont les caractéristiques principales ont été présentées précédemment dans le chapitre III. Le traitement thermique, la préparation et la détermination de la réactivité pouzzolanique de cette argile sera discuter dans la partie résultats et discussions.

A.2. Compositions des pâtes de ciment et des mortiers

Dans la présente étude, nous retenons cinq formules de pâtes de ciment et cinq formules de mortiers. La nomenclature des différentes compositions étudiées est représentée dans le tableau suivant :

Tableau A.2. Nomenclature des compositions de pâtes pures et de mortiers étudiées

Pâtes de ciment	Mortiers
P0 (pate de ciment sans métakaolin)	M0 (mortier sans métakaolin)
P5 (ciment +5% métakaolin)	M5 (mortier avec 5% de métakaolin)
P10 (ciment + 10% métakaolin)	M10 (mortier avec10% métakaolin)
P15 (ciment + 15% métakaolin)	M15 (mortier avec15% métakaolin)
P20 (ciment + 20% métakaolin)	M20 (mortier avec20% métakaolin)

Toutes les compositions de mortiers ont été élaborés selon la norme (NFP 15-403) :

Le métakaolin a été introduit par substitution d'un pourcentage variable de ciment tel que : 5, 10, 15 et 20%. Le Tableau A.3 résume les différentes formulations considérées.

Tableau A.3. Dosage des constituants dans les différents mortiers

Constituants	Mortier témoin M0	Mortier avec Remplacement partiel du ciment			
		M5	M10	M15	M20
Ciment(g)	450	427.5	405	382.5	360
Sable (g)	1350	1350	1350	1350	1350
Eau (g)	225	225	225	225	225
Métakaolin (g)	0	22.5	45	67.5	90

L'ensemble des essais effectués dans cette partie sont schématisé dans l'organigramme suivant :

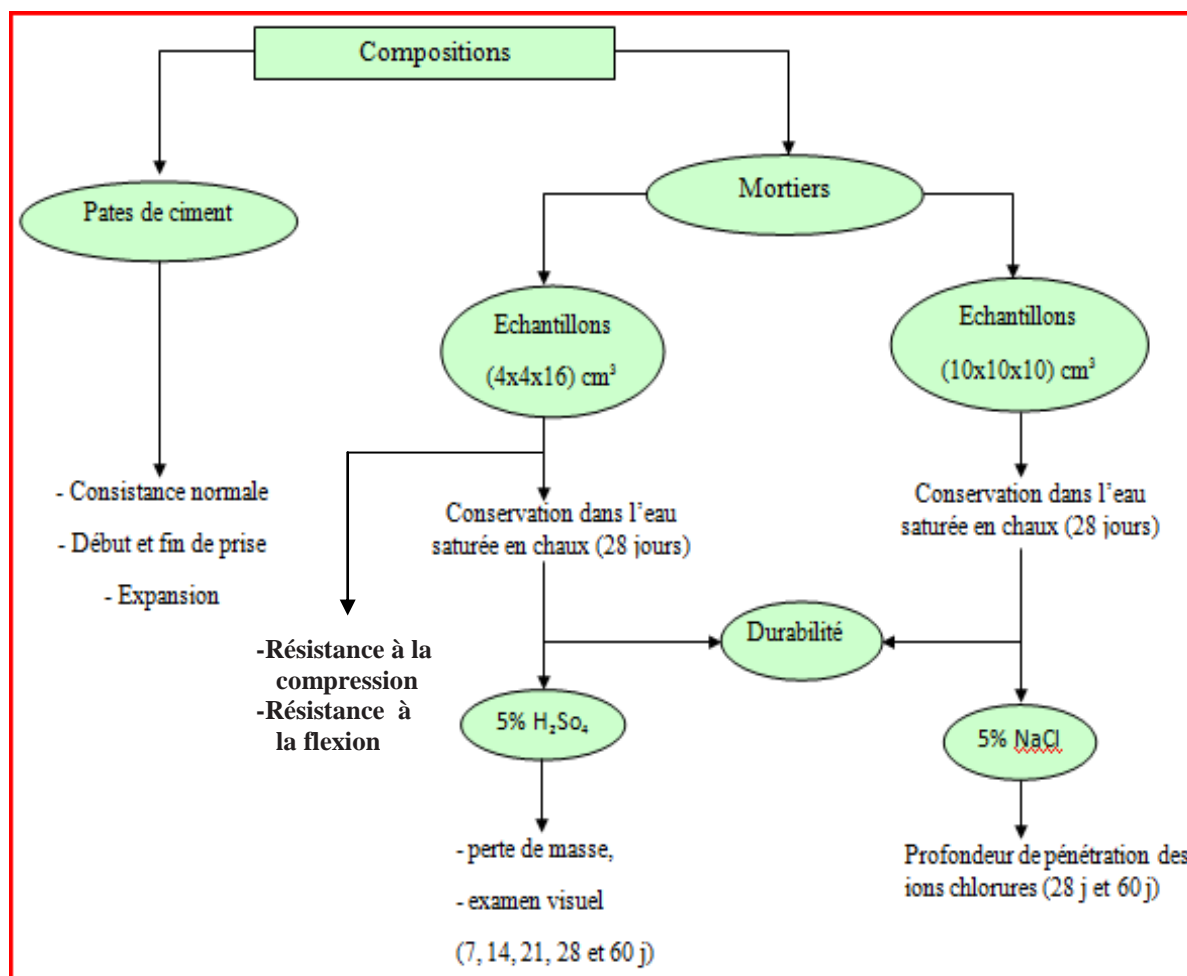


Figure A.2. Essais réalisés sur pâtes et mortiers

A.3. Etude de la durabilité

A.3.1 Attaque par les acides

Pour la caractérisation de la résistance chimique vis-à-vis des acides, Les mortiers ont été coulés dans des moules prismatiques (4x4x16) cm³. 24 heures après, les échantillons ont été démoulés et conservés dans l'eau saturée en chaux. Après 28 jours de cure, les échantillons sont immergés dans une solution de 5% d'un acide sulfurique fort (H₂SO₄). La variation du poids des éprouvettes est examinée après 14, 21, 28 et 60 jours. La solution chimique est renouvelée tous les 7 jours. Le jour de l'examen les parties attaquées de mortier sont nettoyées avec de l'eau, puis on laisse les échantillons sécher pendant une demi-heure (ASTM C 267-96), et enfin la résistance chimique est évaluée par la mesure de la perte de masse de l'éprouvette.

A.3.2 La pénétration d'ions chlore :

La résistance à la pénétration des ions chlorures dans les mortiers et les bétons est l'une des plus importantes questions concernant la durabilité des structures en béton. Lorsque la concentration de chlorures dépasse un certain seuil, une dépassivation de l'acier se produit et il y a un début de corrosion de l'acier [1, 2]. Par conséquent, le développement des matériaux de protection avec une résistance à la pénétration de chlorures est exigé pour les structures en béton.

Pour cet essai on a utilisé des éprouvettes cubiques (10x10x10) cm³. Les mortiers ont été confectionnés conformément aux prescriptions de la norme EN 196.1. Après démoulage les éprouvettes sont mises directement dans l'eau saturée en chaux jusqu'au jour de l'âge de 28 jours. Ensuite les échantillons sont introduits dans une solution de NaCl concentré à 5%, pour évaluer la durabilité des mortiers vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures, nous avons suivi l'évolution de la profondeur de pénétration des ions chlorures à 28 et 60 jours. Les solutions ont été changées tous les 7 jours et ce jusqu'à l'âge de 28 jours, puis tous les 28 jours jusqu'à l'âge de 60 jours. A chaque essai l'éprouvette sera coupée en deux parties, puis on verse sur chaque section coupée une solution de nitrate d'argent AgNO₃ selon la norme UNI 79287 [3]. Une couleur blanchâtre apparue sur la surface des éprouvettes, à l'aide d'un pied à coulisse on mesure la profondeur de pénétration des ions chlorures.

A.4. Résultats et discussions

A.4.1. Traitement thermique et réactivité pouzzolanique de largile (DD3)

L'argile de Djbel Debbegh (DD3) a subi une calcination à différentes températures 650°C, 700°C, 750°C et 800 °C afin d'évaluer son caractère pouzzolanique [4], et pour assurer la deshydroxylation du la kaolin et sa transformation en metakaolin. Les étapes suivies pour le traitement thermique et l'analyse de l'argile DD3 sont représentés dans la figure suivante:

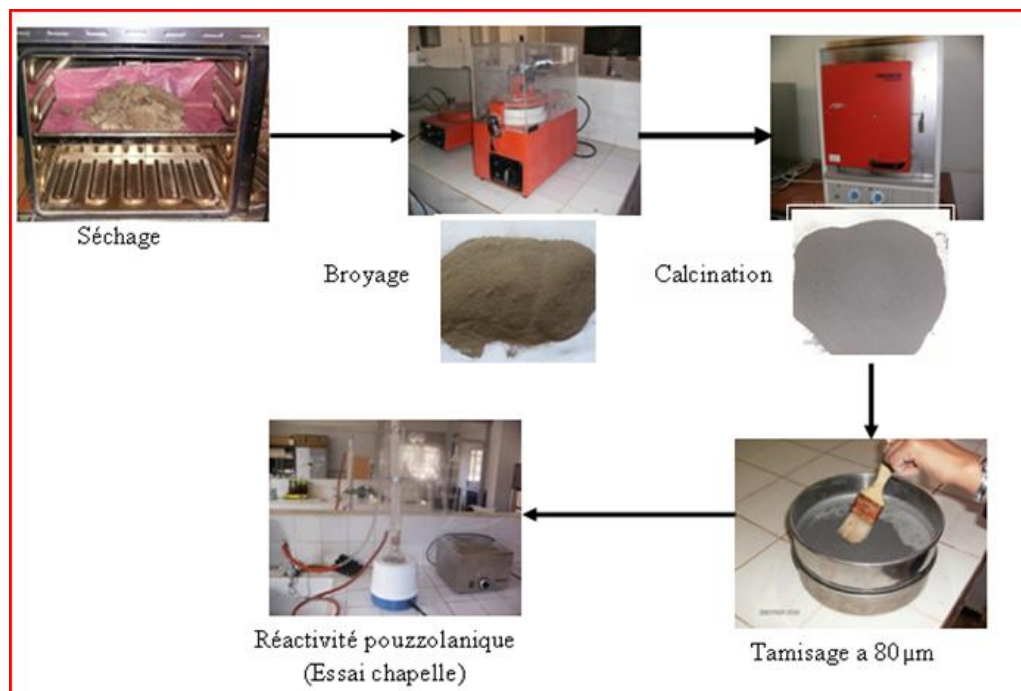


Figure A. 3: Traitement thermique et préparation de l'argile DD3

Afin d'évaluer le caractère pouzzolanique de l'argile utilisée, les échantillons calcinés ont subi une analyse par diffractions aux rayons X. Pour ces mêmes échantillons nous avons déterminé la réactivité pouzzolanique dans une solution de chaux, l'étude de la réactivité pouzzolanique des échantillons a été inspirée de l'essai Chapelle [5], qui consiste à déterminer la différence entre la concentration initiale et finale de la solution de chaux et permet d'avoir le taux de CaO fixé par l'argile calcinée. 1 gramme de poudre fine de chaque échantillon est introduit dans un ballon de 500 cm³ contenant 250 cm³ de la solution de chaux (1,18 g/l). L'ensemble est porté à ébullition pendant 16 heures du fait de la lenteur de réaction pouzzolanique sous un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, la suspension est filtrée. Le rinçage du ballon et du papier filtre permet d'étendre le volume du filtrat à 250 cm³ qui est par la suite dosé par volumétrie avec l'acide chlorhydrique 0.1N. La différence avec la concentration initiale de la solution de chaux permet d'avoir le taux de CaO fixé par les matériaux.

Les résultats de la réactivité pouzzolanique des échantillons calcinés à différentes températures sont représentés dans le tableau A.4 et la figure A.4.

Tableau A.4. Quantités de chaux fixées par les échantillons de DD3

Echantillon et température de calcination	Chaux sous forme de CaO en solution (g/l)	Quantité de CaO fixée par 1g d'échantillon par rapport à la quantité de CaO initiale (1,18 g/l)	
		Concentration (g/l)	Pourcentage (%)
DD3 (650°C)	0.465	0.715	60,60
DD3 (700°C)	0.2	0.98	83,00
DD3 (750°C)	0.17	1.01	85,70
DD3 (800°C)	0.88	0.3	25,40

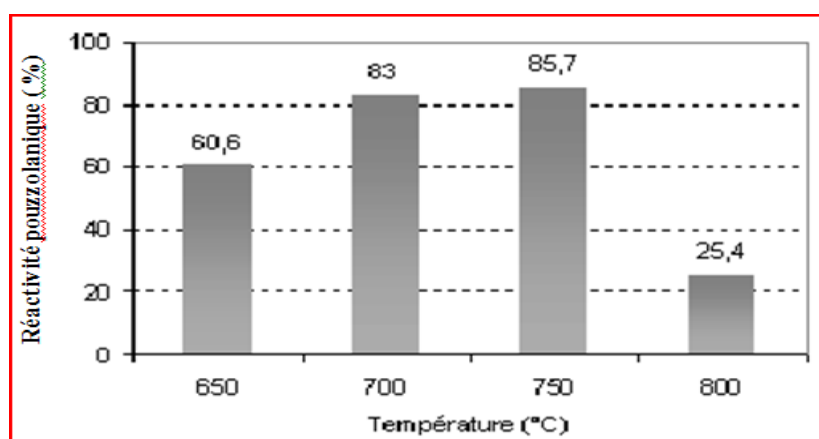


Figure A. 4. Evolution de la réactivité pouzzolanique

Les diffractogrammes des rayons X des différents échantillons sont illustrés dans la figure A.5.

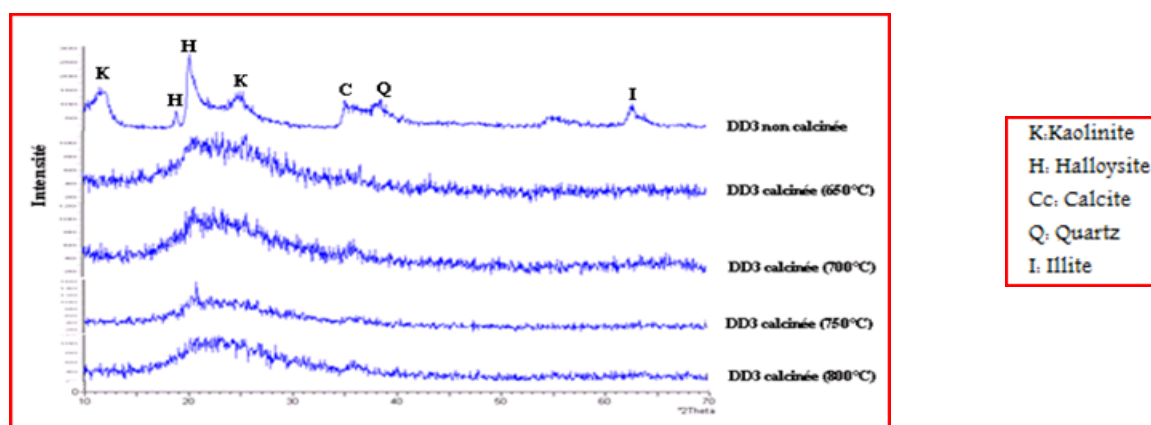


Figure A.5: analyse minéralogique par DRX des échantillons de kaolin traités à différentes températures

Les diffractogrammes au rayon X obtenus au figure A.5, montrent une disparition des pics de la phase cristalline pour les échantillons calcinés par rapport à l'argile non calcinée ce qui a favorisé l'apparition de la phase amorphe. La réactivité pouzzolanique de l'ajout est indiquée par les quantités de CaO fixées, les résultats des échantillons calcinés montrent une diminution de la concentration en CaO de la solution de chaux d'au moins 25.4 %.

Pour l'échantillon calciné a 750°C ou on a enregistré une meilleure réactivité pouzzolanique qui est de l'ordre de 85.7%. Ceci confirme la forte pouzzolanicité de cet ajout. Cette argile après calcination permet le départ de l'eau de constitution (la déshydroxylation) et la formation de la métakaolinite [6] avec une structure amorphe qui la rend plus réactive que l'argile de départ. Il s'agit d'une réaction acido-basique. Ce qui explique la forte diminution de la concentration en CaO de la solution. Sur la base de ces résultats nous avons optimisé la température de calcination à 750° C.

A.4.2. Résultats des essais physiques sur pâte de ciment :

Les résultats obtenus des essais physiques : délais de prises, consistances normales et l'expansion des différentes compositions de mortier sont récapitulés dans les figures suivantes:

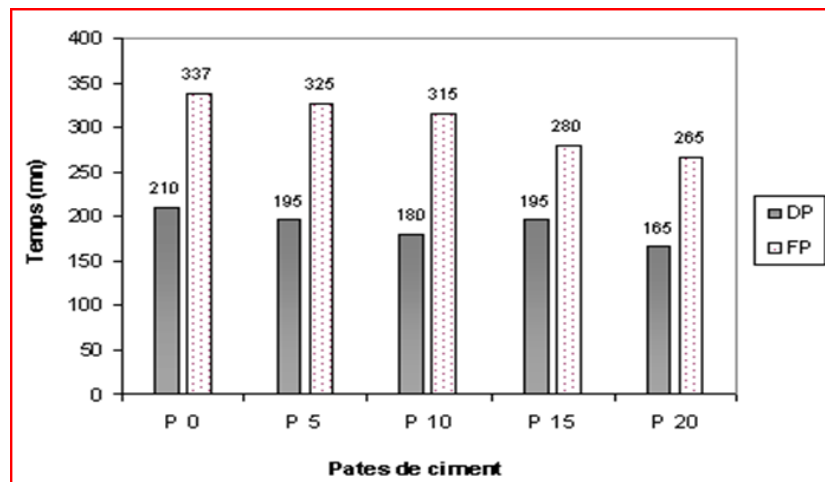


Figure A.6 : Début et fin de prise des pâtes de ciment.

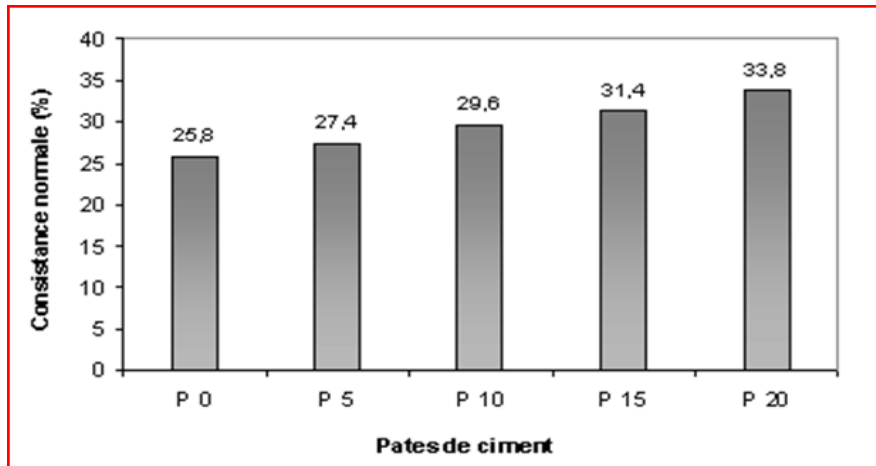


Figure A.7: Consistance normale des pâtes de ciment

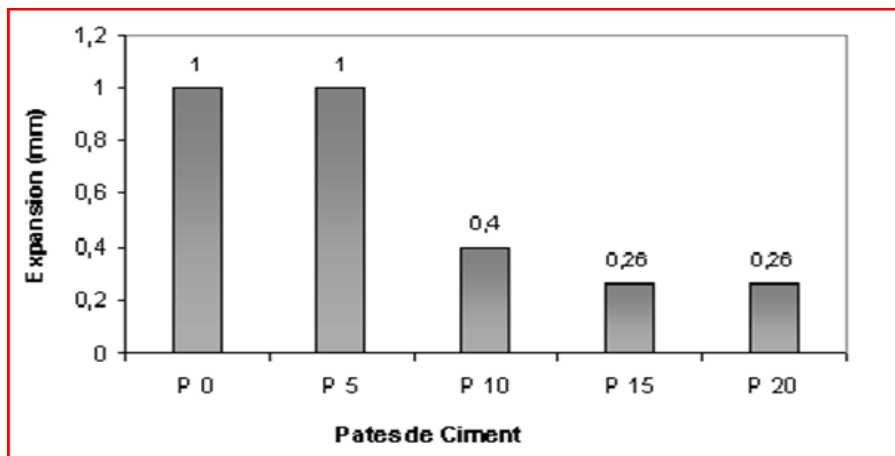


Figure A.8 : Expansion des pâtes de ciment

Le temps de prise diminue en fonction de l'augmentation du pourcentage d'ajout tandis que, la consistance normale augmente d'une façon continue. Ce qui est expliqué par le remplacement d'une partie de ciment par l'ajout ayant un caractère argileux ainsi qu'une finesse élevée (inférieure à $80 \mu\text{m}$), ce qui engendre une consommation excessive d'eau et l'absorption d'une partie d'eau destinée à l'hydratation [7]. Étant donné que le taux de fixation de la chaux, responsable en majeure partie du gonflement et de l'instabilité des structures, augmente en fonction de l'augmentation de la teneur en ajout on a enregistré une diminution de l'ouverture des aiguilles de Le Chatelier en fonction de l'augmentation de la teneur en ajout, qui est inférieure à 1mm, donc une meilleure stabilité pour des teneurs élevées en ajout.

A.4.3 Résistances mécaniques:

Les résultats obtenus de l'évolution des résistances mécaniques à la compression et à la flexion des éprouvettes de mortiers conservés dans l'eau potable pendant 28 et 60 jours, sont récapitulés dans le tableau A.5 et les figures A.9 et A.10. Les gains de résistance à la compression à 60 jours des différentes compositions avec ajouts de métakaolin DD3 par rapport au mortier de référence sont montrés dans la figure A.11.

Tableau A.5. Résistances mécaniques des différents mortiers conservés dans l'eau potable

Mortiers	Résistance à la flexion (MPa)		Résistance à la compression (MPa)		Gain ou perte de résistance à la compression 60J
	28J	60J	28J	60J	
M0	7.61	8.14	45.16	46.62	0.0
M5	8.28	8.87	48.99	51.23	9.88
M10	7.54	8.38	44.55	47.61	2.12
M15	7.69	8.27	46.17	47.75	2.42
M20	7.41	7.94	42.35	45.31	-2.8

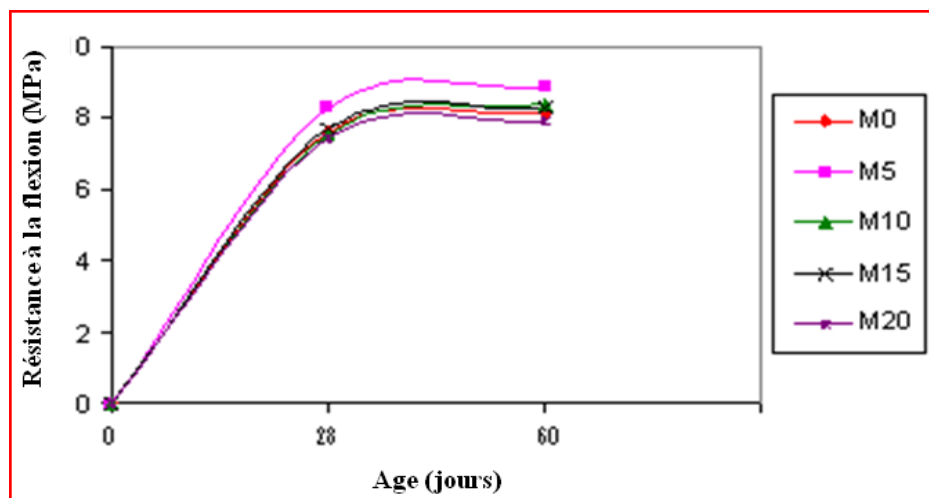


Figure A.9. Résistances mécaniques à la flexion

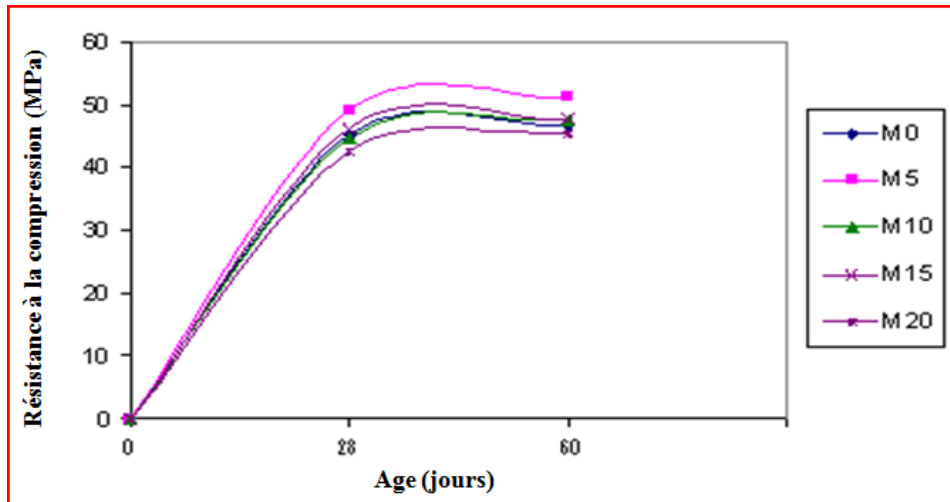


Figure A.10. Résistances mécaniques à la compression

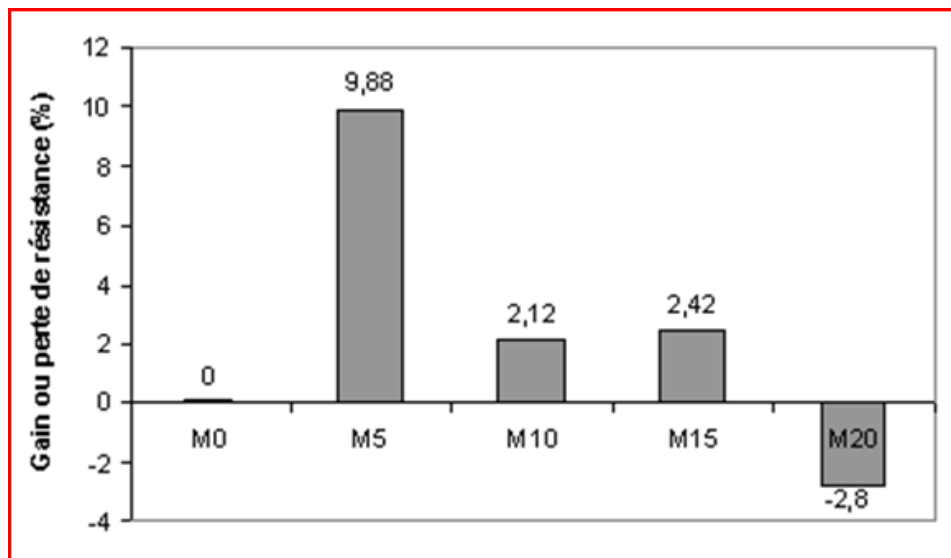


Figure A.11. Gain ou perte de résistance en compression à 60 jours

Pour toutes les compositions de mortier, nous remarquons une augmentation continue de la résistance à la compression et à la flexion en fonction de l'âge 28 et 60 jours. Cela est dû au phénomène d'hydratation du ciment qui provoque l'évolution de la compacité avec le temps. L'hydratation des constituants de ciment C_3S et C_2S qui donnent naissance à des CSH augmentant la résistance mécanique. Il est à noter aussi que le mortier de référence présente des valeurs de résistance légèrement supérieures comparativement à celles obtenues par les mortiers avec ajout (M10, M20) que se soit à la flexion ou à la compression.

L'ajout de 5% de métakaolin DD3 a un apport positif sur les résistances à la compression du mortier, une légère amélioration est recensée par rapport au mortier de référence (+10 % à 60 jours). L'amélioration de la résistance s'explique par la formation de nouveaux (CSH et CAH)

[8], possédants des propriétés liantes analogues à celles formées à base des minéraux du ciment en présence, de l'argile calcinée, du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de l'eau.

A.4.4 Gain de masse

La figure suivante montre la variation du poids des différents mortiers (M0, M5, M10, M15, M20) conservés dans l'eau potable après 7, 14, 21, 28 et 60 jours.

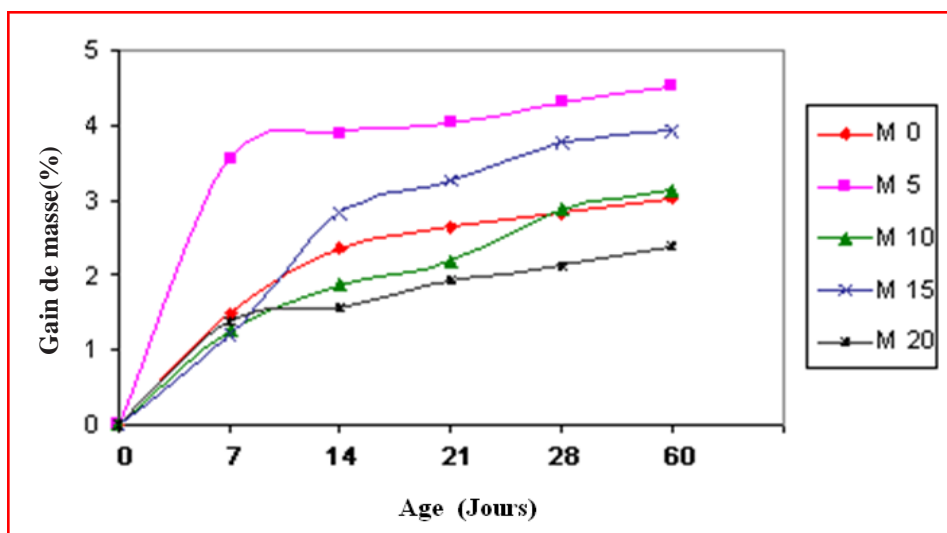


Figure A.12. Gain de masse des mortiers conservés dans l'eau

La figure A.12, montre qu'au début du durcissement tous les mortiers avec ajouts présentent un certain gonflement due probablement à la finesse élevée de l'ajout, qui a permis d'absorber une quantité d'eau excessive, malgré le remplacement d'une partie de ciment par l'argile le taux de gonflement enregistré reste non remarquable, ce qui confirme la faible influence de notre ajout sur le phénomène de gonflement.

A.5. Résultats des essais de la durabilité

A.5.1 Attaque par les acides

La figure A.13, présente l'évolution de la perte de masse en fonction de la période d'immersion des différents mortiers conservés dans une solution d'acide sulfurique.

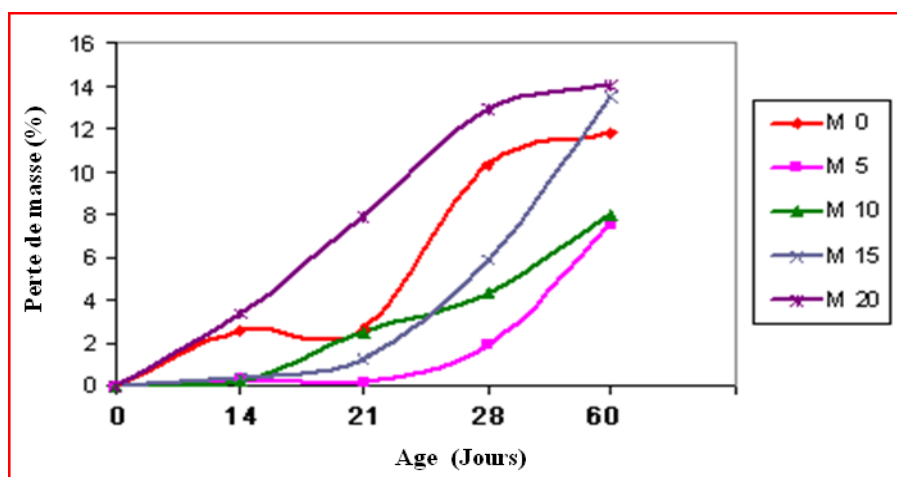


Figure A.13. Variation de la perte de masse en fonction de la période d'immersion dans une solution de H_2SO_4

La figure A.14, présente le gain ou la perte de masse des mortiers à base d'ajouts conservés pendant 60 jours par rapport au mortier de référence dans le milieu acide (H_2SO_4).

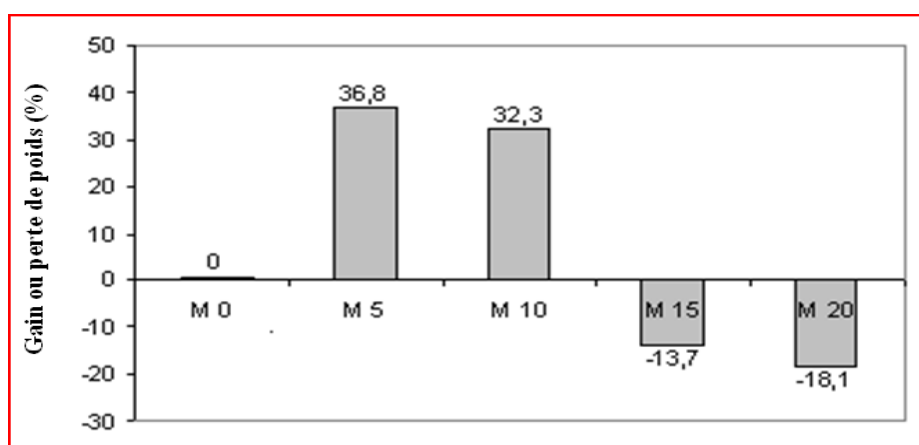
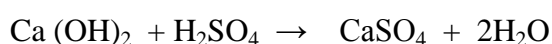


Figure A.14. Gain ou perte en masse des échantillons à base d'ajout par rapport au mortier de référence après 60 jours d'immersion dans H_2SO_4

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un acide inorganique. Ce dernier est plus nuisible pour les bétons et mortiers qu'un acide organique. Les acides inorganiques forment avec le $Ca(OH)_2$ contenus dans la pâte de ciment durcie des composés facilement solubles dans l'eau.

Le suivi de la perte de masse des différents mortiers immergés dans une solution d'acide sulfurique (5% H_2SO_4), nous a mené à noter des pertes de masse continues au cours du temps. Cette perte est due au dépôt du gypse, qui se forme suite à la réaction entre la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment et l'acide sulfurique selon la réaction chimique :



Le gypse déposé forme une couche blanchâtre épaisse sur la surface du mortier. La couche de gypse précipitée est facilement lessivée dont le résultat est une perte de masse ainsi que l'obtention d'une solution blanchâtre. D'après la figure A.14 on constate que les mortiers M5 et M10 présente une meilleure résistivité par rapport au mortier de référence avec un gain de 36.8% et 32.3% respectivement. Il est à noter aussi que les autres mortiers présentent une faible perte de masse. L'amélioration de la résistance est due à la réaction pouzzolanique qui fixe la chaux, par conséquent les pores capillaires sont réduits par formation de gels CSH bloquant ainsi l'absorption de la solution acide, d'où une réduction de la perte de masse.

Les photographies de figure A.15, montrent le changement de volume des différents mortiers après immersion de 28 jours dans la solution d'acide fort (H_2SO_4). L'examen visuel des éprouvettes, montre que les mortiers avec ajout d'argile calcinée gardent leurs formes.



Figure A.15. Etat des éprouvettes après immersion de 60 jours dans 5% H_2SO_4 .

A.5.2. La pénétration d'ions chlore:

La figure A.24, montre la profondeur de pénétration des ions chlorures en fonction de l'âge d'immersion des différents mortiers :

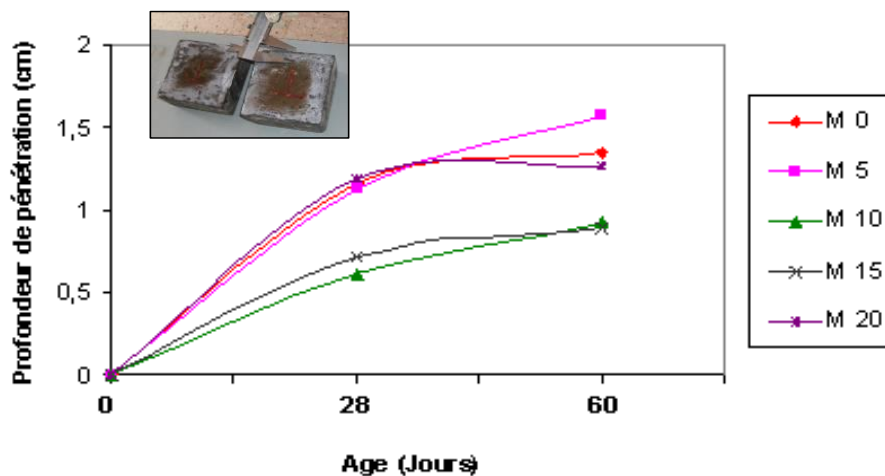


Figure A.16. Mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorures

On a constaté que la profondeur de pénétration augmente avec le temps d'immersions 28 et 60 jours pour toutes les compositions de mortiers. On a enregistré que les variantes M10, M15 et M20 ont présentées une meilleure résistance à la pénétration des ions chlorures à 28 jours par rapport aux autres variantes cela a été montré par d'autres auteurs [9]. La pénétration des ions chlorures se traduit par la réaction des ions chlorures avec certains hydrates de ciment, le C_3A du ciment est le principal constituant fondamental de ces réactions. Il réagit donc avec les chlorures pour former des monochloroaluminates de calcium hydraté ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$) qui à le rôle de densifier la matrice cimentaire en réduisant la porosité de la pâte durcie. La réduction de la porosité du matériau à base d'argile calcinée par la formation de nouveaux composés occupant les pores empêche la pénétration des ions chlorures à l'intérieur du mortier [10].

A.6. CONCLUSION

L'ensemble des résultats précédents montre sans équivoque que la présence du substituant, argile DD3 calcinée à $750^{\circ}C$ dans la matrice cimentaire, influe sur les propriétés physico mécanique du mortier d'une part et sur leur comportement vis-à-vis des attaques chimiques d'autre part, les mortiers à base d'argile présente une très bonne stabilité vis avis du gonflement.

L'étude des performances mécaniques a montré le maintien des résistances mécaniques, et dans certains conditions une amélioration. Le gain le plus important a été obtenu pour un taux de substitution de 5 %, il est de l'ordre de 10 % à 60 jours, pour le M15 et M20 la chute n'a pas été remarquable. L'ajout de l'argile calcinée comme substituant au ciment a un effet bénéfique sur la durabilité, car l'ajout minéral contribue à la densification de la pâte de ciment durci par la consommation de la portlandite en formant des C-S-H et C-A-H, ce qui augmente l'imperméabilité de la matrice cimentaire.

L'ajout d'argile calcinée réduit la pénétration des ions chlorure dans les mortiers, et augmente la résistance en milieu acide.

Partie B: Valorisation du DD3 pour l'élaboration des BFUP

L'objectif principal de cette partie est de voir la possibilité d'élaborer des BFUP qui comportent d'habitude une quantité élevée en fumée de silice, addition ultrafine qui lui confère ses performances très élevées, mais qui est aussi relativement rare et chère, en utilisant des matériaux pouzzolaniques locaux (métakaolin (DD3), métakaolin issue de la calcination de la vase de barrage, metakaolin issue de la calcination de la boue de l'industrie de papier et de la chamotte), le sable de Oued Souf et les fibres métalliques.

Une étude comparative a été menée en fixant plusieurs paramètres (rapport E/L= 0.2, dosage en superplastifiant 2% et le pourcentage des additions 25%).

Cinq (5) dosages en fibres métalliques sont choisis pour chaque additions (1%, 1.5%, 2%, 2.5% et 3%). A cet effet 25 compositions de BFUP, ont subis une série d'essais sur béton frais et durci.

B.1. Matériaux utilisés

B.1.1. Le ciment

Le ciment utilisé pour la formulation des BFUP est le ciment Portland NA 443-CEM I 42,5N-ES provenant de la cimenterie de Zahana (Algérie).

B.1.2. Les granulats :

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes limités à une seule composition en granulats, comportant un seul type de sable fin provenant de la région d'OUED SOUF qui présente les caractéristiques physiques suivantes :

- La masse volumique apparente : $1,7 \text{ g/cm}^3$.
- La masse volumique absolue : $2,72 \text{ g/cm}^3$.
- Propreté : équivalent de sable visuel : $ESV=75\%$.

L'analyse granulométrique du sable utilisé est représentée par la figure B.1

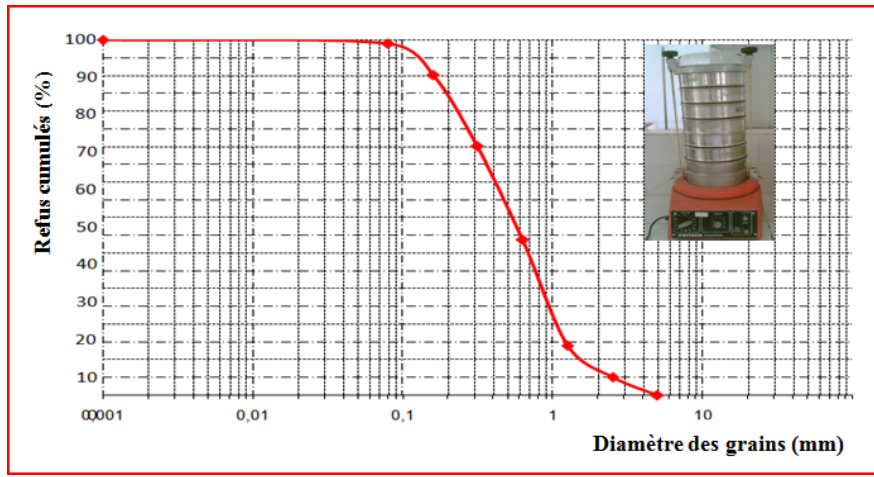


Figure B.1. Courbe granulométrique du sable utilisé

B.1.3. L'adjuvant

L'adjuvant utilisé est nommé « MEDAFLOW 30 », c'est un super plastifiant haut réducteur d'eau de la troisième génération. Il est conçu à base de poly carboxylates qui améliorent considérablement les propriétés rhéologiques des bétons. Son dosage recommandé est : 0,5 à 2,0 % du poids de ciment. Le *MEDAFLOW 30* permet d'obtenir des bétons et des mortiers de très hautes qualités. En plus de sa fonction principale de super plastifiants, il permet de diminuer la teneur en eau du béton d'une façon remarquable.

B.1.4. Les fibres :

Les fibres utilisées nommées SIKA METAL FIBRE RC-80/50-BN de l'entreprise Sika Eljazair, sont des fibres d'acier pour béton, fabriqués à partir de fil d'acier tréfilé. Leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau B.1.

Tableau B.1. Caractéristiques des fibres

	Longueur l_f (mm)	Diamètre Φ (mm)	Masse volumique (Kg/m ³)	Résistance en traction MPa	Elancement
Fibres métalliques	15	0,6	4000	1100	25

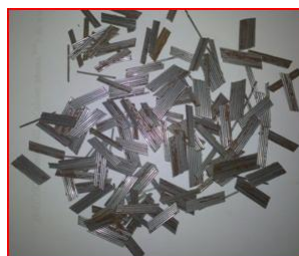


Figure B.2. Fibres métalliques utilisées

B.1.5. Les additions :

Cinq additions ont été utilisées dans ce travail : la fumée de silice, une chamotte et trois types de métakaolin : métakaolin de (l'argile de Djbel Debbagh (DD3), de la boue de fabrication de papier et de la vase de barrage).

B.1.5.1. La fumée de silice :

La fumée de silice utilisée dans ce travail est nommée MEDAPLAST HP de l'entreprise GRANITEX, c'est un ajout en poudre pour la confection des bétons à hautes performances (BHP).

B.1.5.2. La chamotte:

La chamotte est une argile brute cuite à une température de 900 - 1000 °C, la chamotte utilisée provient de la briqueterie de "Hacine .W de mascara" elle a été traitée par broyage intense puis tamisée jusqu'à passage intégrale au tamis de mailles 45µm.

B.1.5.3. Métakaolins :**a- L'argile de Djebel Debbagh (DD3)**

L'argile de Djebel Debbagh de qualité 3 (DD3) a subi une calcination dans un four de laboratoire à une température de l'ordre de 750°C pendant une durée de 5 heures, Cette température a été optimisée dans la partie A de ce chapitre. Le métakaolin a été broyé jusqu'à passage intégral au tamis de mailles 45µm

b- La boue de papeterie:

La boue de papier est obtenue de la Société Papeterie et Cartonnage de Saida «PAPCAS ». La composition des boues dépend essentiellement des opérations du processus de traitement des effluents liquides, Les boues de papeterie sont généralement riches en matières organiques et faiblement contaminées. La boue a été calcinée à 750°C pendant 5 heures et cela sur la base des études antérieures [11, 12], ensuite broyée et tamisée jusqu'à passage intégral au tamis de mailles 45µm.

c- La vase:

La vase utilisée est prélevée dans la zone de rejet en aval de barrage de Chourfa (W. Mascara). La calcination a été effectuée à une température de 750°C pendant 5 heures [13-14]. Le produit ainsi obtenu (vase calcinée) a été broyé puis tamisé dans un tamis 45µm.

- Préparation des métakaolins

Nous avons préparé les métakaolins en suivant les étapes suivantes :

Après séchage en étuve à 105°C, l'argile a été broyée ensuite tamisée par voie sèche. La calcination a été effectuée à petites quantités, en fonction de la capacité du four disponible. La température de calcination est de l'ordre de 750°C pendant 5 heures, le produit ainsi obtenu (argile calcinée) a été conservé à l'abri de l'air et de l'humidité. Les tamisât qui passent à 45µm et qui représentent plus de 95% du prélèvement sont récupérés pour leur utilisation par la suite dans l'élaboration des BFUP.

La composition chimique et la masse spécifique de toutes les additions sont données par les tableaux B.2 et B.3:

Tableau B.2. Compositions chimiques des additions

Elements (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O	PAF	MnO ₂	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	Σ(%)
FS	94,3	0,69	0,14	1,17	0,29	0,00	1.67	/	/	95.13	98,26
DD3	43.60	36.85	0.12	0.20	0.07	0.45	0.23	17.43	1,34	80.57	100,33
CH	62,25	9,96	4,97	4,97	4,54	2,43	2.15	6.81	/	77.18	98.08
V	39,71	13,71	4,7	23.76	3,62	0,42	2.20	11.78	/	58.12	99.9
BP	21,68	12,59	3,98	22,87	4,3	1,22	2.31	30.97	/	38.25	98.92

Tableau B.3. Masse spécifique des additions

Additions	Fumée de silice (FS)	Argile (DD3)	Boue de papier (BP)	Vase de barrage (V)	Chamotte (CH)
Masse spécifique (g/cm ³)	2.20	2.45	2.36	2.39	2.39

La figure B.3, montre la distribution granulométrique des différentes additions déterminée par granulomètre Laser Malvern - MASTERSIZER 2000. Cette analyse indique que la fraction de grains inférieurs à 45 µm varie de 50 à 60%.

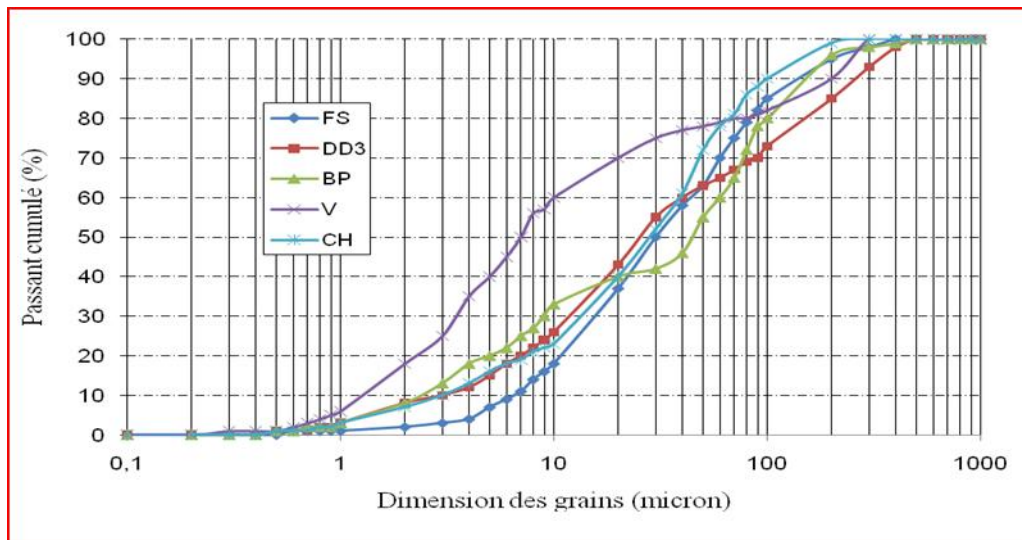


Figure B.3. Distribution granulométrique des additions

L'organigramme de la figure B.4, représente la préparation de l'ensemble des additions utilisées :

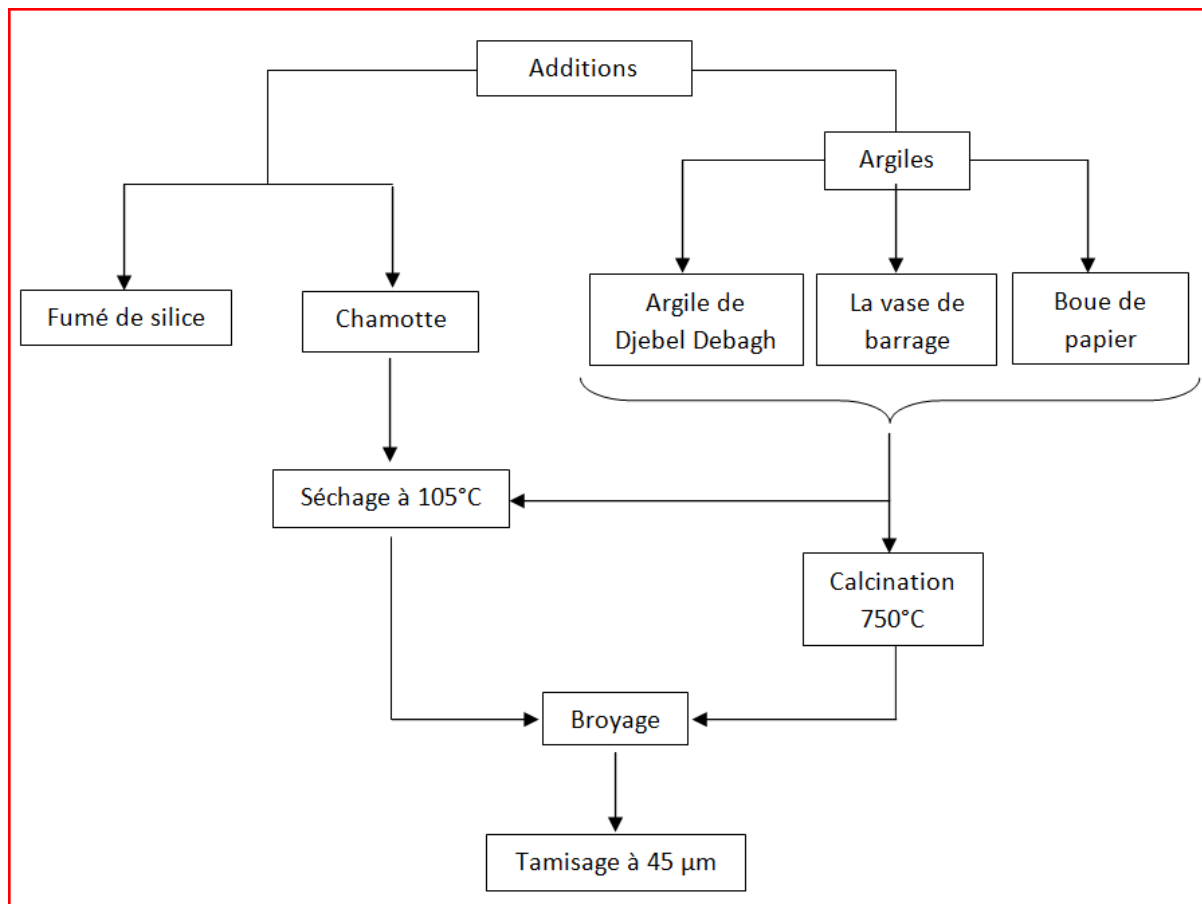


Figure B.4. Organigramme de préparation des additions

- **Détermination de la réactivité pouzzolanique des additions**

Le principe de détermination de la réactivité pouzzolanique des différentes additions est expliqué en détaille dans la section A.4.1.

Les résultats de la réactivité pouzzolanique des additions sont représentés dans le tableau B.4 et la figure B.5:

Tableau B.4. Quantités de chaux fixées par les additions

Echantillons	Concentration de la chaux sous forme de CaO en solution (g/l)	Quantité de CaO fixée par 1g d'échantillon par rapport à la quantité de CaO initiale (1.18)	
		Concentration (g/l)	Pourcentage (%)
FS	0.06	1.12	95
DD3	0.17	1.01	85.7
BP	0.3	0.88	74.5
V	0.4	0.78	66.1
CH	0.47	0.71	60.1

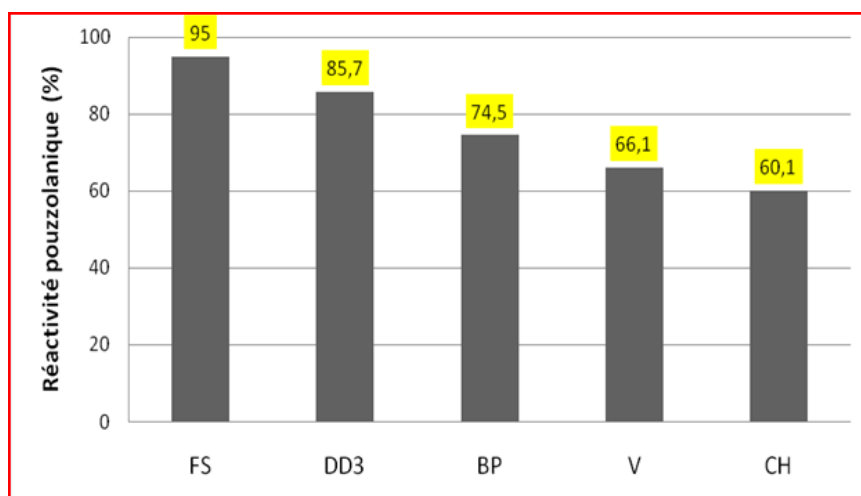


Figure B.5. Evolution de la réactivité pouzzolanique des additions

La réactivité pouzzolanique est indiquée par les quantités de CaO fixées par les argiles calcinées et les ajouts. Tous les résultats des échantillons montrent une diminution de la concentration en CaO de la solution de chaux d'au moins 60 %. Cette diminution est plus poussée pour la fumée de silice et l'argile DD3. La fumée de silice est une matière connue par sa réactivité pouzzolanique par ce qu'elle contient plus de 90% de silice amorphe qui va réagir avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libérée lors de l'hydratation des minéraux de ciment.

Le métakaolin obtenue à partir de kaolin DD3, présente une réactivité pouzzolanique relativement élevée, proche à celle de la fume de silice en comparaison avec les autres additions.

Le traitement thermique du kaolin entraîne le passage d'une phase cristallisée et ordonnée (kaolinite) en une phase désordonnée (metakaolinite) par un effondrement du réseau cristallin. La metakaolinite est considérée comme une bonne pouzzolane de synthèse, grâce à sa réaction particulière avec la chaux en présence d'eau, pour former les composés hydratés de calcium et de silicate d'aluminium.

B.2. Formulation de béton:

La formulation des BFUP est beaucoup plus complexe à mettre en évidence à cause du nombre de paramètres qui entre en jeu (ciment, sable, additions, adjuvants, fibres, eau) et de leurs natures par rapport à la formulation d'un béton ordinaire. La plupart des formules de BFUP sont conçues actuellement de manière expérimentale. La méthode de Dreux-Gorisse pour la formulation d'un béton ordinaire n'est en effet pas adaptée, car elle ne prend en compte ni les adjuvants, ni les additions. La formulation se fait donc sur la base de l'expérience acquise ces dernières années.

La méthode de formulation utilisée pour concevoir les compositions des BUHP testés dans cette étude expérimentale s'appuie sur la méthode de Bonneau [15]. La mise au point de ces formules de BFUP consiste à déterminer les quantités de chaque constituant de manière à répondre et satisfaire à la fois à un comportement rhéologique du béton frais, mis en évidence par les testes d'ouvrabilité, conforme aux recommandations usuelles et un comportement mécanique du béton à l'état durci, résistances en compression qui doit dépasser les 150 MPa :

- Un rapport E/L très faible ($< 0,2$) ;
- Une augmentation de la compacité par optimisation du squelette granulaire ;
- L'emploi de sable fin ($0,063 \text{ mm} < d_{\text{max}} < 2 \text{ mm}$) afin d'améliorer l'homogénéité ;
- L'emploi d'ultra fine ;
- Un dosage en superplastifiant proche de son dosage à saturation ;
- L'emploi de fibres métalliques pour augmenter la ductilité.

Le choix de la quantité de fibres s'appuie sur différents critères. Une teneur élevée en fibres permet d'améliorer les performances mécaniques mais entraîne en contrepartie des problèmes d'ouvrabilité et de ségrégation à l'état frais ainsi qu'une augmentation du coût final du matériau.

Dans le cadre de notre étude, cinq (5) dosages en fibres métalliques sont choisis pour chaque additions (1%, 1.5%, 2%, 2.5% et 3%). A cet effet 25 compositions de BFUP, ont subis une série d'essais sur béton frais et durci. Le Tableau B.5 présente les quinze (15) formules retenues après optimisation du squelette granulaire et du dosage en superplastifiant, à partir du sable d'Oued Souf, renforcées de fibres métalliques, avec fumée silice ou avec les différentes additions:

Tableau B.5. Compositions des BFUP

Compositions		Matériaux (Kg/m ³)									Volume de fibres (%)					E/C	E/L
		Ciment	Eau	Sable	SP	FS	DD3	V	CH	BP	1	1.5	2	2.5	3		
Série A	AFS1	800	200	1144	53	200					Poids de fibres (Kg/m ³)					0.25	0.20
	AFS2										40	60					
	AFS3												80				
	AFS4													100			
	AFS5														120		
Série B	BD1	800	200	1144	53	200					Poids de fibres (Kg/m ³)					0.25	0.20
	BD2										40	60					
	BD3												80				
	BD4													100			
	BD5														120		
Série C	CV1	800	200	1144	53			200			Poids de fibres (Kg/m ³)					0.25	0.20
	CV2										40	60					
	CV3												80				
	CV4													100			
	CV5														120		
Série D	DCH1	800	200	1144	53				200		Poids de fibres (Kg/m ³)					0.25	0.20
	DCH2										40	60					
	DCH3												80				
	DCH4													100			
	DCH5														120		
Série E	EBP1	800	200	1144	53					200	Poids de fibres (Kg/m ³)					0.25	0.20
	EBP2										40	60					
	EBP3												80				
	EBP4													100			
	EBP5														120		

Nomenclature

AFS : Béton avec addition de 25% fumée de silice

BD : Béton avec addition de 25% Métakaolin (DD3)

CV : Béton avec addition de 25% Métakaolin (vase de barrage)

DCH : Béton avec addition de 25% chamotte

EBP : Béton avec addition de 25% Métakaolin (Boue de papier)

La numérotation : 1, 2, 3, 4 et 5 représente la variation de taux de fibres en volume : 1%, 1.5%, 2%, 2.5% et 3% respectivement.

B.3. Fabrication, mise en place et conservation des corps d'épreuve

Toutes les formulations des BUHP étudiées ont été confectionnées suivant le même mode opératoire, avec des moyens matériels identiques, et coulées dans les mêmes géométries de moules dans des conditions similaires. Le malaxeur utilisé pour la fabrication des bétons est

un malaxeur à axe vertical d'une capacité de cinq litres. Le malaxage se déroule en trois étapes:

- La première étape consiste à verser chacun des constituants dans la cuve du malaxeur, puis les mélanger à sec pendant deux minutes afin d'homogénéiser le mélange, Mettre le malaxeur en marche a vitesse lente.

- La deuxième étape consiste à verser de l'eau de gâchage et la moitié du superplastifiant pendant deux minutes de malaxage à vitesse rapide.

Puis ajouter la seconde partie du superplastifiant pendant une durée variable de trois à dix minutes jusqu'à obtention d'une composition fluide.

-La troisième étape: consiste à ajouter des fibres métalliques, cette opération se fait manuellement pendant une minute. À la fin on continue le malaxage pendant deux à trois minutes

Les BFUP ont été mis en place par simple gravité dans des moules (4×4×16) cm³ destinés aux échantillons correspondants aux essais programmés. Toutefois, les moules ont été secoués manuellement afin de faire remonter les bulles d'air emprisonnées dans le matériau. Les BFUP n'ont subis aucune vibration.

Après 24 heure les éprouvettes (4×4×16) cm³ on été démoulées et conservées dans l'eau à 20°C±2°, les éprouvettes doivent être séparées de façon telle que l'eau puisse accéder librement aux six cotés.

B.4. Essais sur béton frais

- Essai d'étalement :

L'essai d'étalement est l'essai le plus courant permettant de caractériser la mobilité en milieu confiné, car le plus facile à mettre en œuvre, réalisé à l'aide d'un cône à mortier (« petit » cône d'Abrams) (Figure B.6). En effet, la valeur de l'étalement, donnée par la moyenne de deux mesures du diamètre de la galette de béton, s'avère être plus représentative que celle de l'affaissement dans le cas des bétons se mettant en place par simple gravité (type béton auto-plaçant). Cet essai permet de surveiller aussi visuellement la ségrégation du béton.



Figure B.6. Essai d'étalement au cône

B.5. Essais sur béton durci

B.5.2. Essais Mécaniques:

Le comportement mécanique de tous les BUHP a été étudié en flexion simple (3 points) et en compression uni axiale sur des éprouvettes prismatiques (4×4×16) cm³. Les demis prismes d'une section de 4cm×4cm obtenus dans l'essai de flexion sont utilisés pour l'essai de compression.

a) Essais de flexion :

Les éprouvettes sont soumises à l'essai, 28 jours après le coulage. Durant l'essai l'éprouvette repose sur deux appuis distants de 120mm et soumise à une charge verticale. La charge est appliquée progressivement avec une vitesse de chargement contrôlée et ce jusqu'à la rupture. Le dispositif d'essai est donné sur la figure B.7.

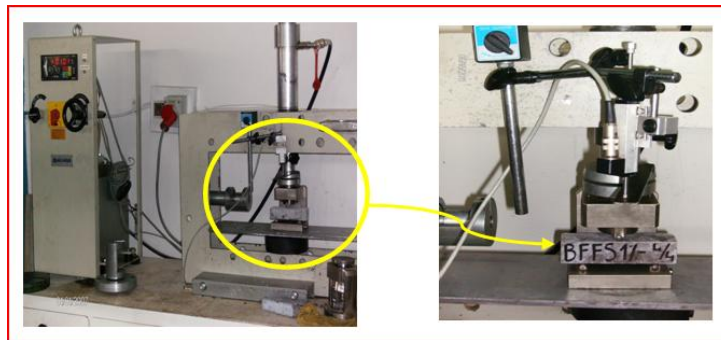


Figure B.7. Montage de l'essai de flexion

b) Essais de compression :

Les six morceaux d'éprouvettes obtenus après rupture en flexion sont alors soumis à une compression uniaxiale sur le bâti d'une machine de compression ayant une capacité de 2000 KN, suivant une vitesse de chargement constante. La conduite d'essai consiste à centrer chaque demi prisme latéralement par rapport aux plateaux de la machine. Pour avoir des conditions opératoires identiques. Une vue du dispositif d'essai est représentée sur la figure B.8.



Figure B.8. Montage de l'essai de compression

B.6. Résultats d'essais et discussions

L'ensemble des résultats des essais effectués sur béton durci : résistances mécaniques des différentes compositions sont reportées dans le tableau B.6:

Tableau B.6. Propriétés à l'état frais et durci des BFUP

Séries	Composition	Béton à l'état frais		Béton à l'état durcit	
		Temps de malaxage (min:sec)	Étalement (%)	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à la compression (MPa)
Série A	AFS 1	8:10	75.5	18.5	124
	AFS 2	8:16	73.2	18.8	131
	AFS 3	8:31	72.2	19	139
	AFS 4	8:52	71.8	19.1	183
	AFS 5	9:10	70.8	20	172
Série B	BD 1	8:46	64.9	18.9	123
	BD 2	8:55	64.2	19.2	132
	BD 3	9:25	63.4	19.2	153
	BD 4	9:35	61.7	21.6	179
	BD 5	9:55	60.8	21.7	151
Serie C	CV 1	8:06	72.2	15	107
	CV 2	8:29	71.3	15.5	108
	CV 3	9:01	70.8	17.8	110
	CV 4	9:26	70.3	18.1	127
	CV 5	9:55	70.3	19.4	113
Série D	DCH 1	7:47	79	15.5	84
	DCH 2	8:14	77.9	16.7	93
	DCH 3	8:43	76.7	17.4	99
	DCH 4	9:02	76.7	18	112
	DCH 5	9:17	76.1	18.5	106
Série E	EBP 1	8:12	73.1	15.4	82
	EBP 2	8:34	73	15.9	90
	EBP 3	8:46	71.8	17.3	97
	EBP 4	9:21	70.3	17.3	110
	EBP 5	9:50	70.2	18.3	96

B.6.1. Temps de malaxage et fluidité des bétons

Les résultats de temps de malaxage et d'étalement des différentes compositions de BFUP à l'état frais sont inclus dans le tableau B.7. Toutes les compositions de BFUP ont présentent un étalement satisfaisant dans la gamme de 61–79 %, ce qui indique une bonne fluidité. Les

BFUP à base de FS, V, BP et CH présente un étalement élevé par rapport au BFUP à base de DD. Les résultats indiquent que l'étalement de tout les BFUP diminue régulièrement avec l'augmentation de la teneur en fibres, la présence des fibres empêche la mobilité et réduit la maniabilité du béton.

Nous signalons que, pour toutes les compositions, le temps de malaxage est inférieur à 10 mn variant de 8-10 mn. Le remplacement de la fumée de silice par divers ajouts conduit à une légère augmentation du temps de malaxage, la forme sphérique des grains de fumée de silice empêche l'agglomération des particules de ciment et mènent a une plus grande fluidité et en un temps plus court.

L'ajout de fibres nécessite plus de temps de malaxage pour une maniabilité similaire.

La figure B.9, présente les photographies l'étalement des différentes compositions de BFUP.

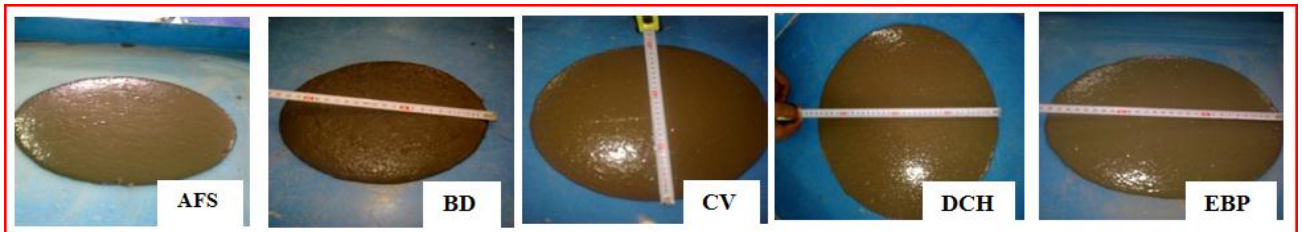


Figure B.9. Photographies représentant l'étalement des différentes compositions de BFUP

Les histogrammes suivants montrent l'évolution de l'étalement des différentes compositions de BFUP en fonction du dosage en fibres.

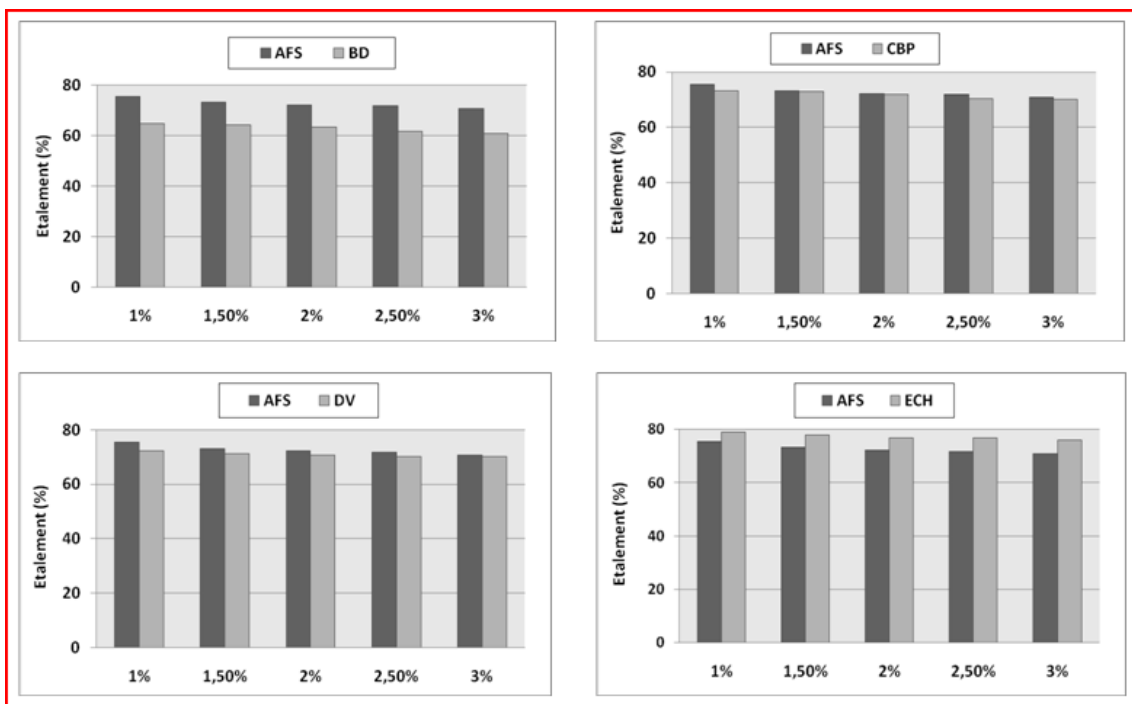


Figure B.10. Étalement des différentes compositions de BFUP

B.6.2. Résistances mécaniques

Les résultats de l'évolution de la résistance à la flexion et à la compression de toutes les compositions de BFUP sont, représentées par les histogrammes des figures B.11 et B.12.

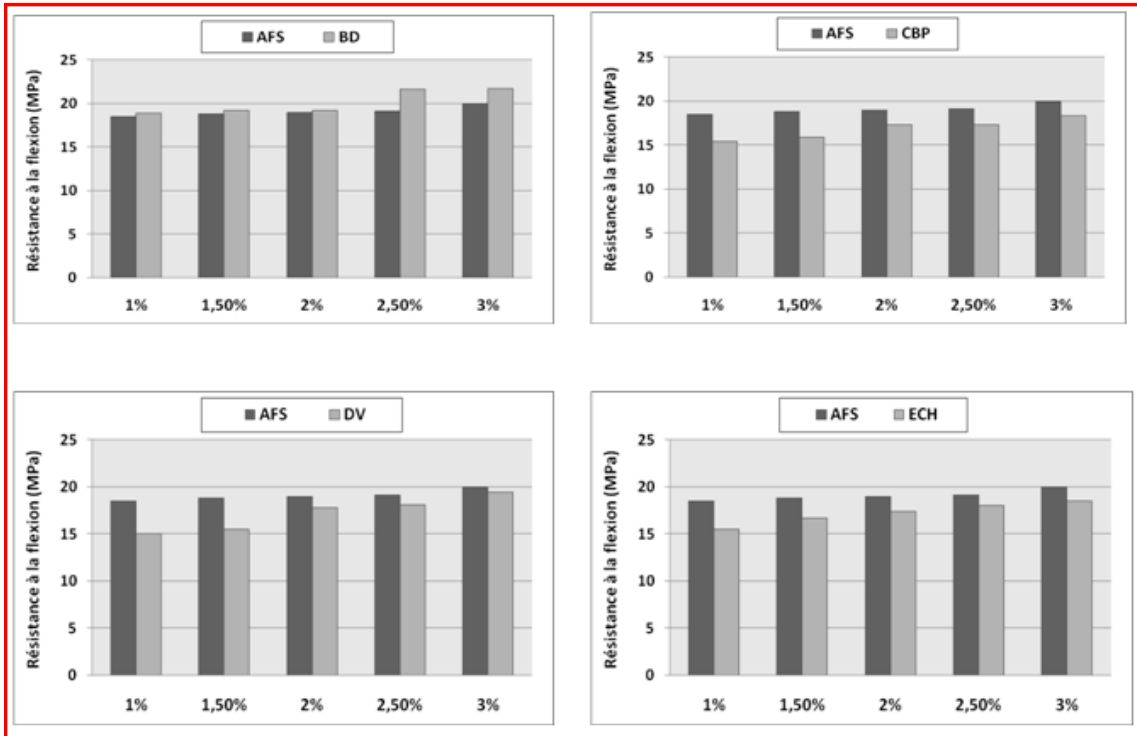


Figure B.11. Résistance à la flexion des différentes compositions de BFUP

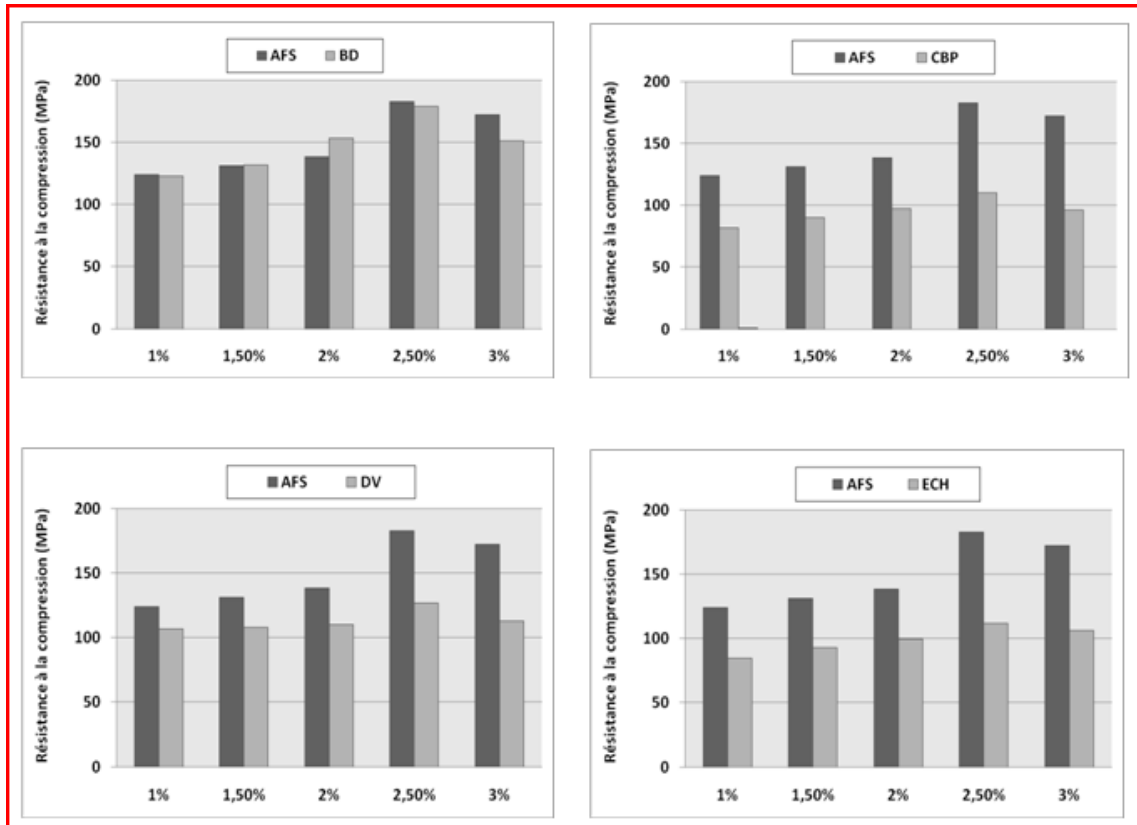


Figure B.12. Résistance à la compression des différentes compositions de BFUP

Le gain ou perte de la résistance à la compression des BFUP à base des additions DD3, Vase, BP et chamotte par rapport au BFUP à base de fumée de silice est donné par la figure suivante :

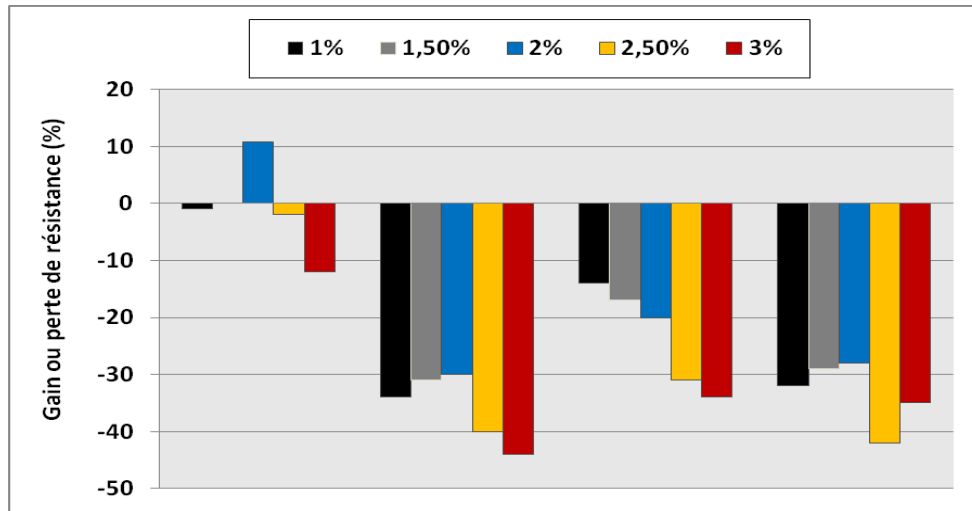


Figure B.13. Gain ou perte de la résistance à la compression des BFUP à base d'additions par rapport au BFUP à base de fumée de silice

L'analyse de ces résultats montre que:

La microstructure des BFUP est la clé de leurs performances. Ils présentent une très faible porosité et leurs composants varient du millimètre au nanomètre.

Les résistances à la flexion des bétons contenant les différentes additions sont généralement équivalentes ou légèrement inférieures à celles des bétons avec fumée de silice; quel que soit le type d'ajouts et la teneur en fibres.

La résistance à la compression des bétons contenant de l'argile de Djbel Debbagh DD3 est équivalente ou légèrement supérieures à celles des bétons avec fumée de silice. Les fibres d'acier sont des composants du mélange les plus importants pour l'amélioration de la résistance à la flexion. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux présentés par Richard et Cheyrezy [16]. Pour toutes les compositions, l'augmentation de la teneur en fibre jusqu'à un taux de 2,5% améliore la résistance à la compression, au-delà de cette valeur, la résistance diminue. Cela est dû probablement à la difficulté d'assurer une répartition homogène des fibres d'acier dans le béton provoquant la chute de la résistance à la compression. La substitution de la fumée de silice (FS) par le métakaolin (DD3) a conduit à une légère augmentation de la résistance à la flexion (+13%) et une diminution négligeable dans la résistance à la compression (-2,3%) pour le mélange contenant 2,5% de fibres d'acier.

L'utilisation des autres ajouts (CH, V et BP) dans les BFUP a conduit à une légère baisse de résistance à la flexion ainsi qu'une baisse de la résistance à la compression.

La résistance à la compression importante du BFUP incorporant l'argile calcinée du Djbel Debbagh (DD3) en présence de fibres, par rapport aux autres ajouts, peut certainement être liée à la réactivité pouzzolanique élevée de DD3 (86% voir tableau B.4) ce qui favorise la réaction pouzzolanique des particules de cette addition avec l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libéré lors de l'hydratation du ciment menant au renforcement et à la densification de la structure et la limitation de la micro-fissuration.

Certains chercheurs [17] attribuent la haute réactivité initiale du métakaolin à la phase Al_2O_3 qui favorise la formation de silicate d'alumine hydraté (C_2ASH_8 , ou gehlénite hydratée, ou strätlingite).

La diminution de la résistance à la compression en présence de fibres et divers additions: V, BP et CH, pourrait être expliquée par une plus faible réactivité pouzzolanique et un relâchement de l'empilement granulaire (plus perceptible dans la compression que dans la flexion) comme décrit par Malier et al [18].

B.6.3. Mode de rupture en flexion

Lors de l'essai de flexion, généralement les bétons sans fibres présentent une rupture brutale, sans déformation importante. Cela est dû au caractère plutôt fragile du matériau béton.

L'observation de la rupture lors de l'essai de flexion pour les BFUHP, montre qu'il n'y a pas de rupture brutale, les éprouvettes se déforment par l'apparition de microfissures.

L'ouverture de la fissure est en fonction du dosage en fibres dans le béton. On constate que pour un dosage de 2.5% de fibres les deux parties de l'éprouvette restent assemblées. Cela est dû au nombre important de fibres qui empêchent par encrage leur séparation et la propagation des fissures. Les fibres permettent de garder la forme initiale et augmenter la déformabilité des bétons, donc la rupture devient ductile au lieu de fragile. Cet aspect de maintien des morceaux rompus du béton par les fibres métalliques est très important dans la construction, puisqu'il constitue un élément de sécurité lors de la ruine des ouvrages. Il permet aussi aux éléments de construction de supporter des charges supplémentaires même après rupture.

Sur la base de l'observation macroscopique des échantillons des BFUP (x40), la photographie de la figure B.15, montrent l'encrage des fibres d'acier dans la matrice cimentaire et leur rôle dans la limitation de la propagation des fissures.



Figure B.14. Mode de rupture des BFUP.

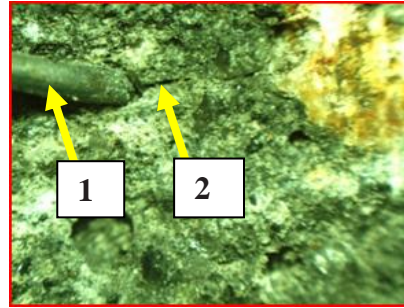


Figure B.15. Surface des échantillons:
1-Fibres métalliques, 2- Fissure

B.6.4. Comportement à la compression uniaxiale des BFUP

L'étude théorique de BFUP, montre que le comportement mécanique du béton comprimé est élastique linéaire suivie d'une courbe non linéaire. Certains modèles, sont disponibles dans la littérature. Des modèles empiriques avec des expressions analytiques simples sont utilisés pour décrire le comportement du béton à la compression. Les points caractéristiques dans ces expressions analytiques sont liées à des paramètres caractéristiques de composite, telles que la résistance à la compression moyenne f_{cm} , la déformation correspondante ε_{c1} , qui représentent le point maximum de la courbe, et le module d'élasticité E_c , qui représente la pente de la partie initiale de la courbe (figure B.16). Ces données, peuvent être facilement déterminées par essai de compression uniaxiale.

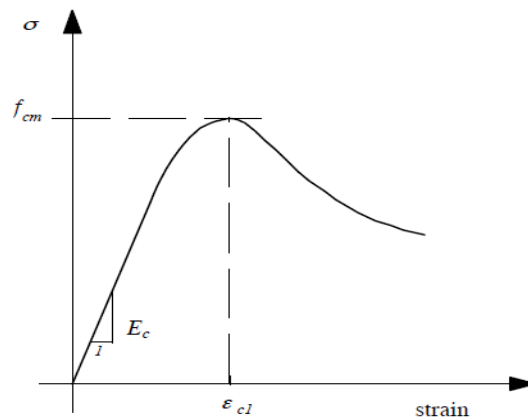


Figure B.16. Comportement à la compression d'un BFUP

Dans la littérature, plusieurs modèles analytiques sont proposées et indiquées dans le tableau B.9. ([Sargin, Handa, [19], Carreira, Chu, [20], Thorenfeldt et al, [21], Cusson, Paultre, [22])

Tableau B.7. Modèles analytiques en compression de BFUP

Forme de la courbe $y = \frac{\sigma_c}{f_{cm}}, \eta = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c1}}$	Paramètres	
Sargin [19] : $y = \frac{A\eta + (D-1)\eta^2}{1 + (A-2)\eta + D\eta^2}$	$A = \frac{E_c}{E_{c1}}, E_{c1} = \frac{f_{cm}}{\varepsilon_{c1}}$ D, calibration de la branche descendante	$D = f(\varepsilon_c)$ $D = a\eta + b\eta^2$
Carreira [20] : $y = \frac{\beta\eta}{\beta - 1 + \eta^\beta}$	$\beta = \frac{1}{1 - \frac{f_{cm}}{\varepsilon_{c1}E_c}} = \frac{1}{A^{-1}}$	$y = \frac{n\beta\eta}{n\beta - 1 + \eta^{n\beta}}$ $n = 1.1$
Thenfeldt [21] : $y = \frac{n\eta}{n - 1 + \eta^{nK}}$	$n = \frac{E_c}{E_c - E_{c1}} = \frac{1}{1 - \frac{f_{cm}}{\varepsilon_{c1}E_c}} = \frac{1}{1 - A^{-1}} = \beta,$ $K = 1 \forall \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c1}} \leq 1$ $K > 1 \forall \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c1}} > 1$	$K = 1.05$
Cusson [22] : $\sigma_c = e^{K_1(\varepsilon_c - \varepsilon_{c1})^{K_2}} \cdot f_{cm}$ Uniquement pour $\varepsilon_c > \varepsilon_{c1}$	K_1, K_2 , calibration de la branche descendante	$K_1 = 175$ $K_2 = 1.05$

Dans ce tableau, y et η représentent respectivement la contrainte et la déformation normalisées, avec σ_c contrainte à la compression, f_{cm} résistance à la compression moyenne, ε_c la déformation et ε_{c1} la déformation correspondant à résistance à la compression. Le paramètre D est proposé en fonction du niveau de contrainte, sous la forme suivante

$$D = a\eta + b\eta^2 \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{Avec } \eta = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c1}}$$

a et b : Constantes

Les formes du modèle de Sargin et la courbe exponentielle, donnent une approximation satisfaisante des branches descendantes pour des niveaux de résistance différents [23]. Pour l'analyse dans laquelle les branches ascendantes et descendantes peuvent être séparées, dans ce travail, la courbe Sargin peut être utilisée pour la partie ascendante, et la courbe

exponentielle est utilisée pour la branche descendante, ce qui permet une intégration simple de la contrainte. La comparaison entre les comportements de tous les mélanges est montrée dans la figure B.17.

Le comportement du BFUP contenant la fumée de silice et de BFUP contenant le metakaolin DD3 est similaire. Ce qui confirme l'utilisation de DD3 comme une ultra fine avec succès dans la formulation des BFUP.

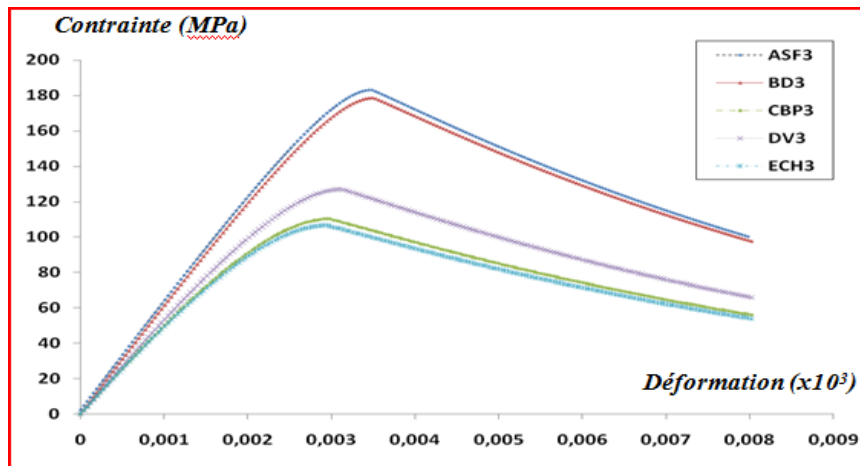


Figure B.17. Contrainte-Déformation des BFUP

B.7. Conclusion

L'utilisation des sous-produits comme le métakaolin dans le béton a pris beaucoup d'importance en raison des exigences de la protection de l'environnement et de la construction durable à l'avenir. Selon les résultats expérimentaux obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

- La substitution de la fumée de silice par le métakaolin, est possible dans l'élaboration des BFUP avec des performances mécaniques équivalentes, en présence de fibres d'acier. Cependant, le temps de malaxage doit être légèrement augmenté.
- L'augmentation de la fraction volumique de fibres d'acier à contribuer à l'augmentation de la résistance à la compression et à la flexion pour les mélanges de BFUP contenant les différents matériaux pouzzolaniques.
- La substitution de la fumée de silice (FS) par métakaolin DD3 a conduit à une légère augmentation de la résistance à la flexion (+13%) et une diminution négligeable de la résistance à la compression (-2,3%) pour le mélange contenant 2,5% de fibres d'acier.
- Les résultats obtenus en utilisant le modèle représenté par les courbes contrainte-déformation montrent que le comportement du BFUP contenant la fumée de silice et le BFUP contenant l'argile calcinée DD3, est similaire.

B.8. Essais de durabilité chimique des BFUP :

Dans cette partie on se limite aux deux compositions qui vérifient les conditions d'un BFUP (Résistance à la compression supérieure à 150 MPa), les deux compositions retenues sont BFS4 et BD4 c'est à dire Béton à base de fumée de silice et de métakaolin synthétisé à partir de l'argile DD3 avec un dosage de fibres métalliques de 2.5%.

B.8.1. La porosité

La technique utilisée est une variante de la porosité à l'eau par pesée hydrostatique recommandée par L'AFREM [24]. Les figures B.18 et B.19, représentent les dispositifs expérimentaux de la mesure de porosité totale par imbibition d'eau sous vide. Après la cure de 28 jours, les échantillons préalablement séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à poids constant, sont placés dans une cloche à vide où elles sont soumises pendant 24 heures à un vide primaire, entretenu par une pompe à palettes. Dans une seconde cloche à vide, de l'eau distillée est dégazée à la trompe à eau. Après 24 heures de dégazage, les deux cloches sont reliées afin que les éprouvettes puissent être progressivement imbibées par l'eau; le niveau d'eau est réajusté au fur et à mesure de la migration de la frange capillaire.

La valeur de la porosité N_t , est ensuite obtenue par la méthode de la triple pesée. Connaissant le poids sec de l'échantillon W_S et son poids imbibé W_2 , on obtient le volume poreux occupé en totalité par l'eau ($W_2 - W_S$). À partir d'une pesée hydrostatatique W_1 , on peut calculer le volume total de l'éprouvette ($V_t = W_2 - W_1$). La porosité N_t de l'échantillon s'exprime par :

$$N_t = \frac{W_2 - W_S}{W_2 - W_1} \times 100 \quad [\%] \quad (IV.2)$$

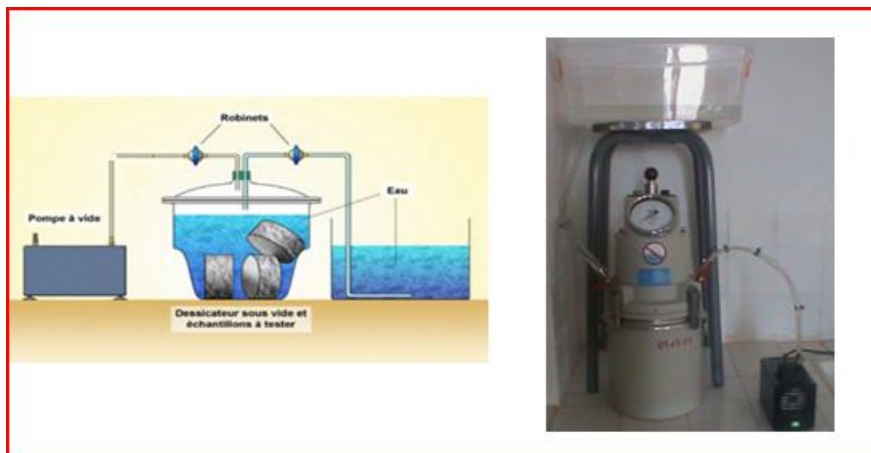


Figure B.18. Dispositif expérimental de mesure de la porosité totale

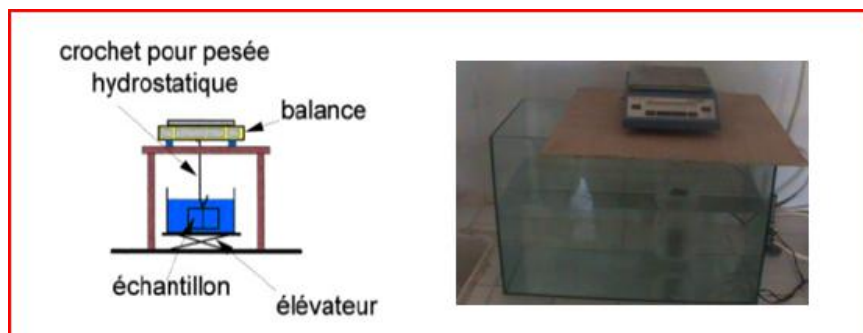


Figure B.19. Balance hydrostatique

Les mesures de la porosité accessible à l'eau sont réalisées sur les deux compositions des bétons étudiés (AFS4 et BD4). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau B.8.

Tableaux B.8. Porosité accessible à l'eau

échant	Masse à l'état sec (g)	Masse à l'état imbibé ou saturé (g)	Masse à l'état imbibé ou saturé (g)	Porosité (%)	Porosité Moyenne
	w_s	pesée à l'air w_2	pesée à l'eau w_1		NT (%)
BD4	184.3	188.8	99,5	5.039	4.88
	184,2	188,39	99,25	4.700	
	181.88	186,26	97,15	4.915	
AFS4	191,99	196,6	108,5	4.653	4.76
	193,62	198,3	109,2	5.252	
	191.99	195,88	107,5	4.401	

Les résultats obtenus montrent que:

Les deux compositions (AFS4 et BD4) présentent une porosité inférieure à 5% ce qui correspond à la porosité d'un BFUP (porosité entre 1.5 et 6%).

- La porosité de BFUP incorporant le métakaolin (DD3) est proche à celle du BFUP avec fumée de silice.

B.8.2. Diffusion des ions chlorures

Le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure est établi à l'aide d'un essai de migration en milieu saturé en régime permanent NT Build 492 [25]. L'essai consiste à appliquer une différence de potentiel (12 Volts) à un corps d'épreuve disposé entre deux compartiments (figure B.20) contenant à l'amont une solution enrichie en chlorures (solution composée de NaCl (12 g/l), NaOH (1g/l) et KOH (4,65 g/l)), et à l'aval une solution sans chlorures (solution composée de NaOH (1g/l) et KOH (4,65 g/l)).

La préparation des éprouvettes avant essai est la suivante : après démoulage à 24 heures et cure en salle humide (20°C , $95 \pm 5\%$ d'humidité relative) pendant 28 jours, les échantillons 11×22 cm sont sciés pour obtenir trois disques d'épaisseur supérieure à deux fois le diamètre maximal des granulats. Ils sont ensuite saturés sous vide dans un dessiccateur étanche avec un liquide d'imbibition de même composition que la solution aval ($[\text{NaOH}] = 1 \text{ g/l}$, $[\text{KOH}] = 4,65 \text{ g/l}$). Les échantillons sont maintenus sous pression réduite et dans cette solution pendant $20 \pm 1 \text{ h}$ à $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Un champ électrique extérieur est appliqué à travers l'échantillon et force les ions de chlorures à migrer. A la fin de l'essai, on procède au fendage de l'échantillon puis on pulvérise une solution d' AgNO_3 . Ensuite, on mesure la profondeur de pénétration du chlorure matérialisée par l'apparition d'une couleur blanchâtre sur l'éprouvette qui est AgCl . Cette profondeur nous permettra de calculer le coefficient de migration des ions chlorures.

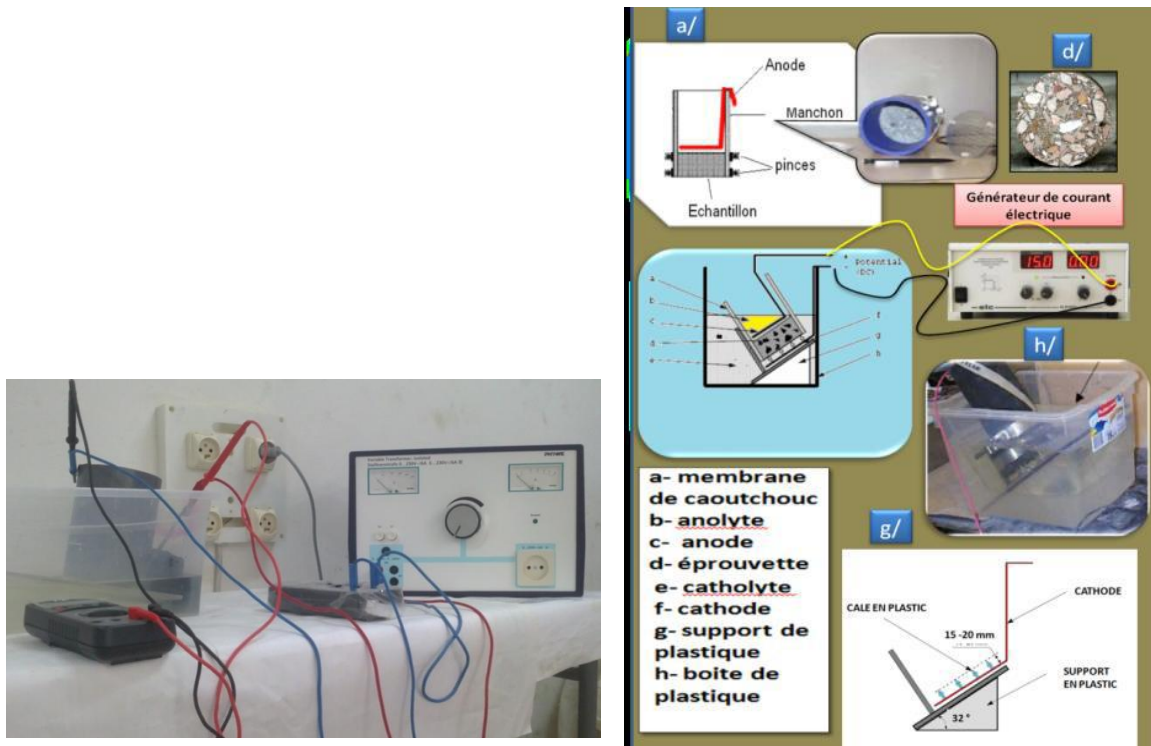


Figure B.20. Matériels utilisés pour l'essai de migration selon la norme NT BUILD 492

Il n'existe pas pour les coefficients de diffusion des valeurs limites spécifiées pour définir un degré de résistance à la pénétration des ions chlorures. Mais des indications ont été données en rapport avec ce mode opératoire, pour des coefficients de diffusion mesurés à 28 jours

Tableau B.9. Indications sur les niveaux de résistance à la pénétration des ions chlorures

$D < 2.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	Très bonne résistance contre la pénétration des chlorures
$D < 8.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	bonne résistance contre la pénétration des chlorures
$D < 16.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	Résistance moyenne contre la pénétration des chlorures
$D > 16.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	Ne convient pas pour un environnement agressif

La profondeur de pénétration des chlorures, notée X_d est mesurée sur les deux compositions de béton retenues (AFS4, BD4) et sur un béton ordinaire à titre de comparaison. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau B.10 et la figure B.21.

Le coefficient de diffusion apparent est calculé à partir de l'équation modifiée de Nernst-Planck [BUI, 99].

$$D_{nssm} = 0. \frac{0.0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(X_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)LX_d}{U - 2}} \right) \quad (\text{IV.3})$$

Avec:

D_{nssm} : coefficient de diffusion [m^2/s],

U: tension appliquée, [V],

T : valeur moyenne entre la température initiale et les dernières températures dans la solution de l'acolyte, [$^{\circ}\text{C}$],

L : épaisseur du spécimen [m],

X_d : profondeur moyenne des pénétrations [m],

t : durée de l'essai, [s],

Le tableau B.10 représente les valeurs du coefficient de diffusion des ions chlore enregistrés.

Tableau B.10. Évolution de la profondeur de pénétration des ions chlorures

Composition	X_d (mm)	Coefficient de diffusion $\times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
AFS4	0	0
BD4	2	0.51
Béton ordinaire (BO)	26.2	25.05

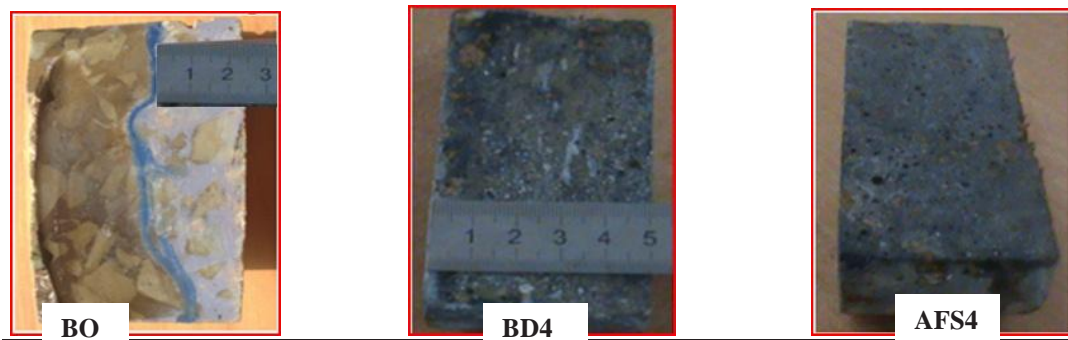


Figure B.21. Photographies représentant la mesure de la profondeur des ions chlorures

Le coefficient de diffusion des ions chlorures varie entre 0 et $0.5 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ pour les deux compositions AFS4 et BD4, il est nettement inférieur à celui du béton ordinaire ($25 \cdot 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$). Donc on peut dire que les deux compositions présentent une très bonne résistance vis-à-vis la pénétration des ions chlorures, ce qui correspond à la résistivité d'un BFUP ($< 2 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$). La diffusion des ions agressifs est freinée par la porosité faible que présente les compositions AFS4 et BD4. La forte pouzzolanité du métakaolin permet une augmentation des résistances du béton et une amélioration de sa durabilité.

La variante de BFUP à base de métakaolin DD3, présente un bon comportement vis-à-vis de l'attaque par les ions chlorures, la matrice cimentaire de ce béton constitue un milieu quasi imperméable à l'air et à la pénétration des divers agents agressifs.

B.8.3. Tenue au feu des BFUP :

Afin de pouvoir déterminer la tenue au feu des BFUP, nous avons appliqué quatre cycles de chauffage refroidissement : de la température ambiante à différentes températures de palier : 150°C, 350°C, 650°C et 800°C au moyen d'un four de laboratoire (figure B.22).

Chaque cycle est composé de trois phases (figure B.23). La première constitue une rampe de montée en température de 15°C/min. La seconde est un palier de température afin d'homogénéiser la température au sein des éprouvettes, et qui dure trois heures de temps. La dernière phase est une descente en température jusqu'à atteindre la température ambiante, elle se fait de façon naturelle en fonction de la température à l'intérieur du four qui est maintenu fermé afin que l'endommagement induit dans le béton résulte seulement de l'effet de la température. Pour chaque température et pour chaque composition de béton, trois éprouvettes prismatiques de 4×4×16 cm ont été testées.



Figure B.22. Four utilisé pour le traitement thermique

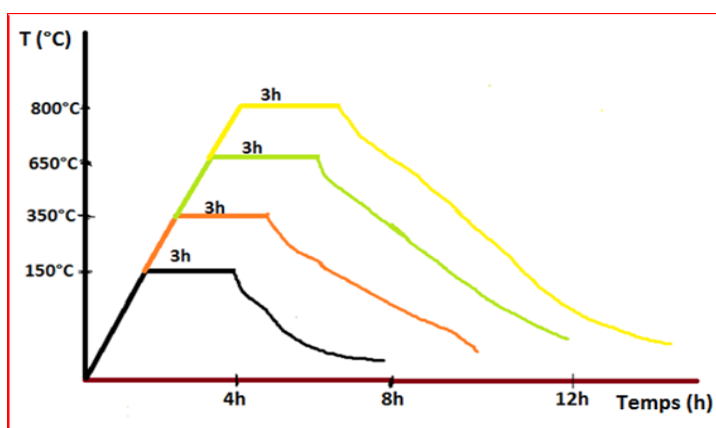


Figure B.23. Cycles de chauffage_refroidissement imposés aux éprouvettes

Dans cette partie, deux autres formulations de bétons ont été étudiées en utilisant des fibres polypropylènes avec un dosage de 2 kg/m^3 . Le tableau B.11, présente la désignation des différentes compositions retenues dans cette partie.

Tableau B.11. Compositions des bétons utilisés et leur désignation

Notation	Composition
AFS4	BFUP a base de fumé de silice et 2.5% fibres métalliques
AFSP	BFUP a base de fumé de silice et 2Kg/m^3 de fibres polypropylènes
BD4	BFUP a base de DD3 et 2.5% fibres métalliques
BDP	BFUP a base de DD3 et 2Kg/m^3 de fibres polypropylènes

Les fibres de polypropylène utilisées, sont des polymères possédant des diamètres et des géométries très différentes des autres fibres : 6 à 20 mm de long avec des diamètres de l'ordre du micromètre. Elles sont employées pour améliorer la résistance au feu des BFUP et en particulier dans les bétons de revêtement des tunnels. Les fibres polypropylènes que nous avons utilisés sont conformes aux normes ASTM C11695 et

ASTM E11985. Ces fibres sont alcalis résistant possédant une résistance à la traction de l'ordre de 670 MPa, un module de Young de 4 GPa et une masse volumique de 900 Kg/m³.



Figure B.24. *Fibres polypropylènes utilisées*

B.8.3.1. Mesure de la perte de masse :

Vu l'importance de la partie hydrique dans les phénomènes de transport de chaleur et de masse, nous avons également étudié l'évolution de la perte de masse au cours des essais. La perte de masse a été obtenue en mesurant la masse de l'éprouvette avant et après le cycle chauffage refroidissement. L'évolution de la perte de masse (P_m) a été calculée par rapport à la masse initiale (m_i) des éprouvettes est exprimée en pourcentage de la masse de départ. Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes prismatiques (40x40x160mm) pour les quatre bétons testés.

Tableau B.12. *Perte de masse des BFUP*

Composition de béton	AFS4	AFSP	BD4	BDP
150⁰ C	1%	2%	2%	2%
350⁰ C	8%	9%	10%	9%
650⁰ C	-	10%	12%	12%
800⁰ C	-	12%	12%	12%

La perte de masse au cours d'échauffement à partir de 150⁰ C jusqu'à 800⁰ C ; montre des valeurs acceptables n'excédant pas 12% de la masse initiale pour toute les compositions.

La perte de masse commence par l'évaporation de l'eau capillaire présente dans la couche externe du matériau. Cependant, lors de l'établissement d'un gradient thermique dans un élément en béton les gaz et fluides présents dans les réseaux poreux sont mis en mouvement.

Le phénomène thermocapillaire du au gradient thermique provoque une migration de l'eau et de la vapeur d'eau vers la zone la plus froide. La vapeur d'eau traversant les couches du matériau plus froides se condense partiellement. Dans les matériaux à faible perméabilité tels que les BFUP, le transfert de masse est plus lent, d'autant plus lent qu'il est limité par la

création d'une couche saturée. Cette zone saturée constitue un obstacle peu perméable à la vapeur d'eau et l'air. Ceci explique la cinétique de la perte de masse ralentie pour différentes compositions de BFUP.

Il est important de noter que la perte de masse enregistrée pendant un cycle d'échauffement de trois heures, pour tous les bétons, commence à partir des températures supérieures à 100°C. Jusqu'à 150°C la perte de masse des BFUP est très faible. Elle augmente entre 150°C et 350°C. Ce n'est qu'à partir de 350°C que la cinétique de perte de masse augmente brusquement. La température de 350°C peut être considérée comme la fin de la migration d'eau évaporable. A partir de cette température la vitesse de perte de masse est ralentie. Cependant la diminution de la masse continue à cause de la déshydratation du gel CSH. Plusieurs auteurs; tel que Noumowé 1995 [26], confirment qu'au-delà de 600°C il ne reste plus d'eau dans l'éprouvette de béton.

B.8.3.2. Stabilité thermique

L'examen visuel des éprouvettes de BFUP testées thermiquement de la température ambiante à 800°C montre une bonne stabilité pour toutes les compositions jusqu'à 350°C surtout pour ceux élaborés par incorporation de fibres polypropylène, au-delà de cette température les éprouvettes montrent une résistivité variable.

les éprouvettes FSM présente une instabilité thermique, lors du chauffage à des températures supérieures à 600°C, elles ont éclatées de manière violente, produisant des fragments de quelques centimètres cubes, l'échauffement de béton a sans doute provoqué un gradient thermique élevé, Ces déformations, lorsqu'elles sont empêchées, induisent des contraintes thermiques très élevées ce qui a entraîné des déformations importantes menant à la détérioration de l'éprouvette. Selon certains auteurs La fumée de silice influe sur l'autodessiccation et le retrait endogène [27].

La réaction pouzzolanique de la fumée de silice induit une contraction chimique supérieure à celle du ciment.

Les éprouvettes de béton avec métakaolin DD3 montrent une bonne tenue au feu, au-delà de 600°C surtout pour ceux avec des fibres polypropylène qui restent non endommagées jusqu'à 800°C. Les résultats obtenus montrent aussi le rôle bénéfique des fibres polypropylène sur la tenue au feu du BFUP par rapport aux fibres métalliques.

Selon Noumowe 2002 [28] L'éclatement de béton peut être fortement réduit par l'ajout de petites quantités (de l'ordre de 0.1% en volume) de fibres de polypropylène à température de

fusion, les fibres de polypropylène créent des canaux permettant à la pression de vapeur de s'échapper du béton empêchant ainsi les petites explosions qui provoquent l'éclatement.

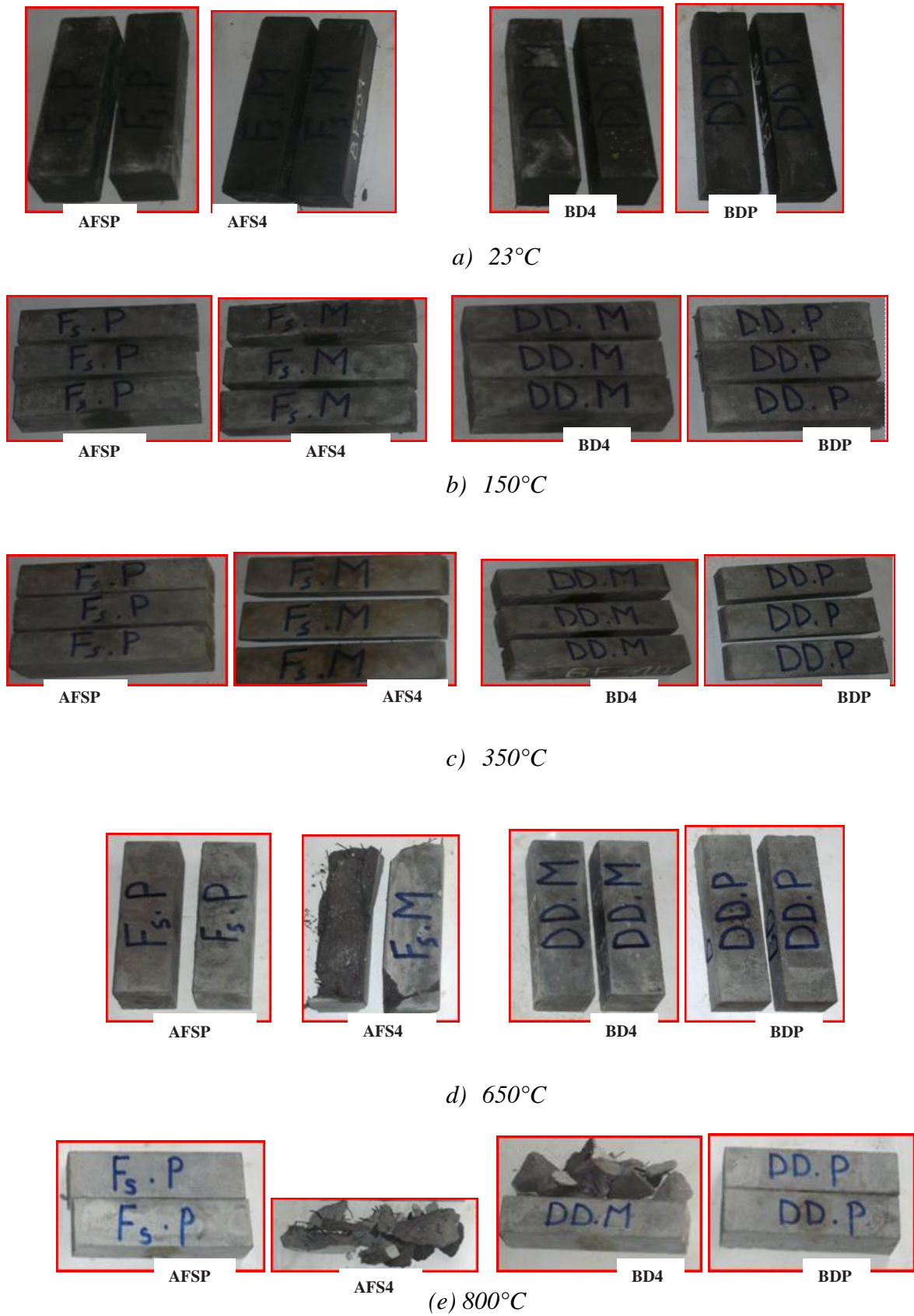


Figure B.25. Etat des éprouvettes après traitement thermique

Lors du traitement thermique, la mesure de la masse a permis de connaître la quantité d'eau perdue par les échantillons de béton testés. Ces observations sont couplées aux analyses thermiques réalisées par ATD ATG, pour le Diagnostic du béton et afin de suivre l'évolution des phases solides caractéristiques du béton au cours de l'échauffement. Deux prise d'essai de 200mg des deux bétons avec fumée de silice et métakaolin DD3 ont été analysées, suivant un chauffage linéaire depuis la température ambiante jusqu'à 1400°C avec une vitesse de 10°C/min (figure B.26).

L'observation des courbes a permis de distinguer plusieurs phases :

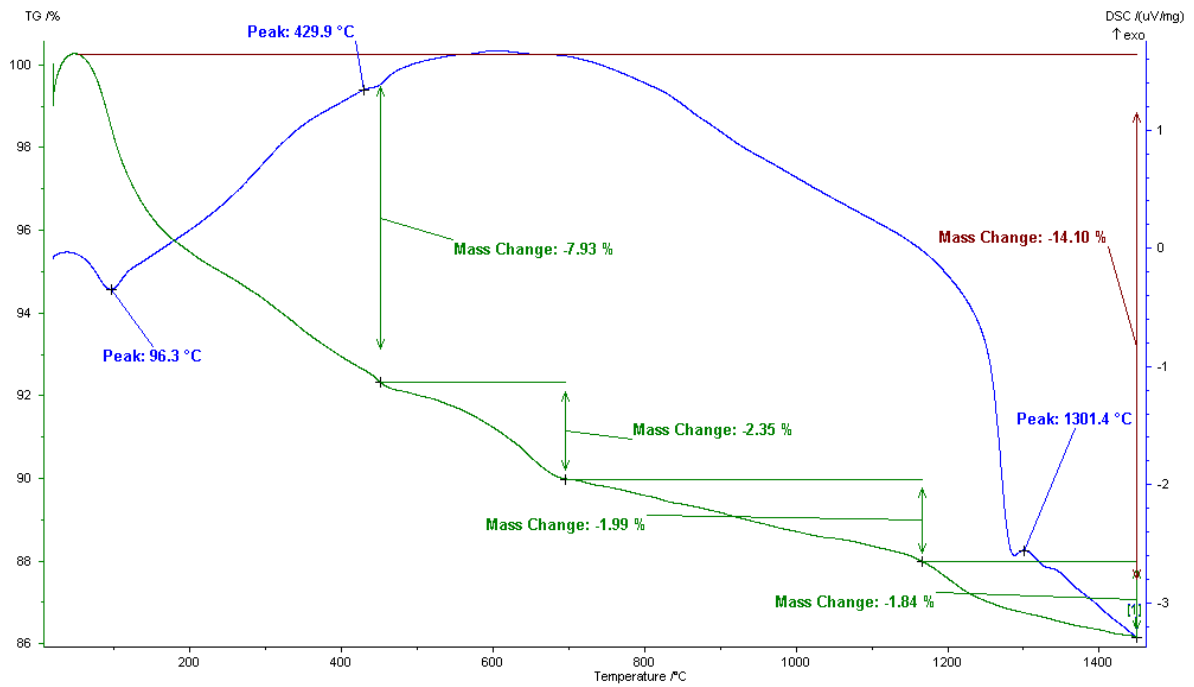
Une phase de 20°C à 96,7°C liée essentiellement au départ de l'eau libre et une partie de l'eau liée [29]. Castellote note aussi une décomposition de l'ettringite et son élimination complète de la pâte de ciment avant 100°C [30].

Entre 96 et 429°C nous observons une accélération de la perte de masse de l'ordre de 7.93% pour le béton avec métakaolin DD3 et 8.84% pour le béton avec fumée de silice qui se caractérise par la deshydratation de la portlandite. Une réaction qui s'effectue en libérant de l'eau.

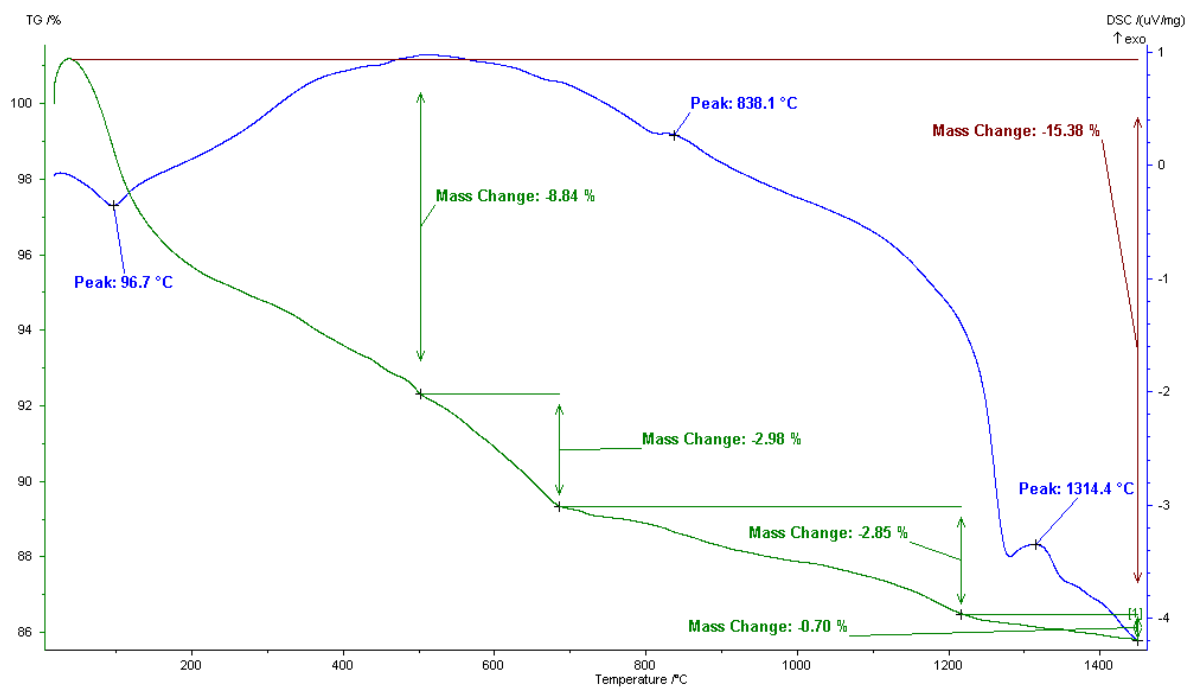
Dans le domaine allant de 600 à 700°C se produit la seconde étape de la deshydratation des silicates de calcium hydratés. Selon Noumowé, cette deshydratation s'accompagne d'une libération des molécules d'eau et de la création d'une nouvelle forme de silicates bicalciques la courbe indique une perte de masse de l'ordre de 2.35% pour le béton avec métakaolin et 2.98% pour le béton avec fumée de silice.

Il est bien défini dans la littérature que dans l'intervalle des températures entre 700°C et 900°C les calcaires se décomposent, cette décomposition engendre la libération de la chaux [32]. Dans cet intervalle de température la courbe indique un pic endothermique à 838.1°C pour l'échantillon de béton avec fumée de silice, néanmoins on remarque l'absence de ce pic pour l'échantillon de béton avec métakaolin.

A partir de 1300°C s'amorce la fusion de la pâte de ciment et des granulats, l'élimination des sulfates et l'évaporation des alcalins [33]. La courbe indique un pic endothermique vers 1301.4°C pour le béton avec métakaolin avec une perte de masse de 1.99% et 1.84%, pour le béton avec fumée de silice vers 1314.4.



(a)



(b)

Figure B.26. Analyse thermique différentielle du BFUP :

(a) avec métakaolin DD3, (b) avec fumée de silice.

IV.2. BIBLIOGRAPHIES

- [1] M.Thomas ‘*Chloride thresholds in marine concrete*’. Cem. Concrete Res. 26[4], 513–9. 1996.
- [2] C.Alonso, et al. ‘*Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar*’. Cem. Concr. Res. 30[7], 1047–55. 2000.
- [3] UNI 7928. ‘*Concrete-Determination of the Ion Chloride Penetration*’. UNI – Ente Nazionale Italiano Di Unificazione, Milano, piazza A. Diaz, 2, (December 1978).
- [4] C.He, E. Makovicky, B.Osaek. ‘*Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin*’. Applied clay Science, Vol. 9 , PP. 165 – 187 , 1994.
- [5] U. Chinje melo, et N. Billong, ‘*Activité pouzzolanique des déchets de briques et tuiles*’. African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series Vol. 5, No. 1, pp. 92 - 100. June, 2004
- [6] S .Brault. ‘*Modélisation du comportement à la lixiviation à long Terme de déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques*’. Thèse de doctorat, université paris 6. France, 2001.
- [7] E.Badogiannis, , G. Kakali, , G. Dimopoulou, , E.Chaniotakis, , Tsivilis, S. ‘*Metakaolin as a main cement constituent: exploitation of poor Greek kaolins*’. Cement & Concrete Composites 27, 197–203. 2005.
- [8] L.A.P. Oliveira, S. Jalali, J. M. Fernandes and E. Torres. ‘*The use of metakaolin to produce the eco-efficient concrete*’ Materials and structures 38, 403-410. (avril 2005).
- [9] S. BONNET. ‘*Matériaux cimentaires à haute déformabilité par incorporation de granulats issus du broyage de pneus usagés*’. Thèse de doctorat à l’université de Toulouse III – PAUL SABATIER janvier 2004.
- [10] D.Chahidi Elouzani. ‘*Caractérisation physico chimique et valorisation en bâtiment et travaux public des cendres issues de l’incinération des boues de papèterie*’ Thèse de l’institut nationale des sciences Lyon N° d’ordre 2005-ISSAL-0086.
- [11] O. Rodríguez, M. Frías and MI. Sánchez de Rojas. ‘*Influence of the calcined paper sludge on the development of hydration heat in blended cement mortars*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; Vol. 92 (3): 865–871, 2008.
- [12] W.Aquino, D. A Lange, J.Olek, ‘*The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products*. Cement Concrete Comp; vol. 23 (6): pp. 485-493, 2001,.

- [13] E.Guneyisi,; M. Gesoglu,; K. Mermerdas, K. *Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin*. Materials and Structures; vol. 41: pp. 937-949, 2008 .
- [14] Safi. B, Benmounah. A, Saidi. M. *Rheology and zeta potential of cement pastes containing calcined silt and ground granulated blast-furnace slag*. Matériaux de Construction 2011; Vol. 61 (303): 353-370.
- [15] B .Safi, I. Yurtdas, A. Li *Use of silt of dams as a supplementary cementitious material in self-compacting mortars: effect on physical and mechanical properties*. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO SGEM Bulgaria, (2012).
- [16] O.Bonneau, M.Lachemi, E.Dallaire, J.Dugat, Aitcin P.-C., "*Mechanical properties and durability of two industrial reactive powders concretes*". ACI Materials journal, p. 286-290, 1997.
- [17] P. Richard, MH.Cheyrezy , *Composition of reactive powder concretes*. Cement Concrete Res; 25(7):1501–11, 1995.
- [18] Poon CS, Lam L, Kou SC, Wong YL, Wong R. *Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high performance cement pastes*. Cement Concrete Res 2001; 31:1301–6.
- [19] Malier Y, Richard P, Cheyrezy M, Maret V. *Les bétons de poudres réactives (BPR) à ultra haute résistance (200 à 800 MPa)*. Annales de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics N_532, série: béton 320, ISSN 0020-2568; 1995. p. 82–102.
- [20] Sargin M., Handa V. , *A general formulation for the stress-strain properties of concrete*, Solid Mechanics Division, University of Waterloo, Waterloo, Rep. No. 3, pp. 1-27, Canada, May, 1969.
- [21] Carreira D. J., Chu K. H. , *Stress-strain relationship for plain concrete in compression*, ACI Journal, 82(72), pp 797-804, USA, 1985.
- [22] Thorenfeldt E., Tomaszewics A., Jensen J. J. , *Mechanical properties of high-strength concrete and application in design*, Proceeding on Utilisation of High Strength Concrete, Stavanger, Norway, 1987.
- [23] Cusson D., Paultre P., *Stress-strain model for confined high-strength concrete*, ASCE Journal of Structural Engineering, Vol. 121, pp. 468-477, USA, March, 1995.
- [24] J.Jungwirth, A.Muttoni , *Versuche zum Tragverhalten von ultra hochfestem Beton - Kurzfassung* , IS-BETON, Bericht 00.02.R8, p. 27, Lausanne, 2005.
- [25] AFPC-AFREM. *Durabilité des béton-Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité des bétons.*, INSA-LMDC : Toulouse, 1997.

- [26] NT BUILD 492, “*Chloride migration coefficient from Non-steady-state migration experiments*”, p. 8, 1999.
- [27] A.Noumowé, ‘*Effets des hautes températures (20 - 600°C) sur le béton. Cas particulier du béton à hautes performances*’, Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, No. 95 ISAL 0092, 232p. 1995.
- [28] M.Jensen, P. F Hansen., *Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste*, Cement and Concrete Research, vol. 29, pp 567-575, USA, 1999.
- [29] N. A. Noumowe, , G.Debecki, , “*Effect of Elevated Temperature from 200 to 600°C on the Permeability of HPC*”, Symposium on Utilization of High Strength/High Performance Concrete. University of Leipzig. Ed.:K.nig, G., Dehn, F., Faust, T., Leipzig. 431-444, 2002.
- [30] L.Alarcon-Ruiz, G.Platret, E.Massieu, A.Ehrlacher, *The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste*. Cement and Concrete research, Vol. 35, p 609-613, 2005.
- [31] M.Castellote, C.Alonso, C. Andrade, X.Tirillas, J.Campo, *composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction*. Cement and concrete research, Vol. 34, p. 1633-1644, 2004.
- [32] C. Alonso, Fernandez L., *Deshydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments*. Journal of materials sciences, Vol. 39, , p.3015-3024, 2004.
- [33] U.Schneider, U.Diederich, EHM C., *Effect of temperature on steel and concrete for PCRVS*. Nuclear engineering and design, Vol.67, p.245-258, 1981.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de thèse a été d'évaluer les propriétés réfractaires du kaolin de Djbel Debbagh ainsi que d'ouvrir d'autres volets de valorisation non seulement autant que réfractaire dense, comme il a été déjà montré par d'autres auteurs, ou réfractaires cellulaires présentant une macroporosité élevée comme il est montré dans cette étude mais aussi comme métakaolin pour l'élaboration de matériaux cimentaires tels que les mortiers et les bétons ultra hautes performances fibrés.

- La caractérisation de l'argile DD3 indique que c'est un matériau qui présente d'excellentes propriétés réfractaires avec son pourcentage élevé en alumine (>37% avant frittage et Al_2O_3 > 45 % après frittage). La caractérisation minéralogique par diffraction aux rayons-X du kaolin étudié, a permis de déterminer les phases essentielles présentes, se sont la kaolinite, largement présente. La deuxième phase est la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, c'est un minéral porteur d'alumine. Et Enfin une troisième phase qui est porteur de manganèse, c'est la todorokite.

- La dilatation thermique montre le comportement d'une pure mullite avec ($\alpha \sim 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

- L'étude des propriétés céramiques des échantillons de kaolin frittés à différentes températures a montré un fort retrait volumique (jusqu'à 50%), pour cela il est recommandé d'utiliser un mélange DD3/chamotte pour la fabrication d'un réfractaire dense. La température de calcination de la chamotte d'argile est entre 1380-1450°C.

- La fabrication de réfractaires denses à partir du kaolin DD3 est bien possible, l'analyse par diffraction aux rayons-X montre que le matériau réfractaire élaboré contient une teneur élevée en mullite et en cristobalite. Le kaolin DD3 de part sa composition minéralogique, sa composition chimique, ainsi que ces propriétés de cuisson, montre un comportement réfractaire largement au-delà de 1500 °C, mais les performances du matériau restent moyennes telle que la résistance mécanique à la compression à froid qui est insuffisante; (moins de 200 kgf/cm²), et l'affaissement sous charge qui débute assez tôt, vers 1100°C comme il a été montré par les essais de dilatation thermique. Ce qui nous amène à dire que le réfractaire dense élaboré à base d'argile DD3 trouve une utilisation limitée face au feu.

Le comportement des briques denses face au feu nous a amené à élaborer un autre type de briques réfractaires, celles qui se trouvent dans les cloisons intermédiaires des fours et qui doivent assurer le minimum de transfert de chaleur, c'est des briques poreuses voire

cellulaires. Le défi été donc de trouver la méthode la plus convenable et la moins onéreuse pour l'élaboration d'une brique réfractaire cellulaire.

Après plusieurs essais effectués, une méthode a été développée on se basant sur la technique de moussage directe à partir de mousse de mélange de kaolin et d'agent moussant, la consolidation de la mousse ce fait à température ambiante par ajout d'un liant réfractaire. Le frittage des échantillons nous a permis d'avoir des matériaux cellulaires interconnectés avec une bonne distribution des pores, la porosité totale est jusqu'à 83%.

Cette méthode de fabrication confirme la possibilité de prévoir la densité des matériaux cellulaires, le volume des vides ainsi que les dimensions des pores.

- La résistance mécanique des échantillons est appréciable et leur température de fusion est supérieure à 1650°C, le réfractaire élaboré présente un coefficient de dilatation thermique très intéressant de l'ordre de $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sur une large plage de température de 25 to 1100 ° C.

La deuxième partie du travail qui concerne la valorisation de l'argile de Djbel Debbagh comme métakaolin dans les matériaux cimentaires, nous a permis de conclure les points suivants :

- L'étude de la réactivité pouzzolanique a montré une meilleure activité pouzzolanique pour l'argile calcinée à 750°C de l'ordre de 85.7%.

- La présence du substituant, métakaolin DD3 dans la matrice cimentaire influe sur les propriétés physico mécanique du mortier d'une part et sur leur comportement vis-à-vis des attaques chimiques d'autre part, l'ajout de 5% de métakaolin DD3 à un apport positif sur les résistances à la compression du mortier, une légère amélioration de résistance mécanique est recensée par rapport au mortier de référence (+10% à 60 jours).

Les résultats encourageants obtenus sur mortiers nous ont poussés à utilisé le métakaolin DD3 pour l'élaboration des bétons fibrés ultra hautes performances, dont on élabore usuellement par des ultrafines de forte réactivité pouzzolanique tels que la fumé de silice, pour cela une étude comparative a été menée sur des BFUP à base de fumée de silice et des BFUP a base de matériaux pouzzolaniques de différentes natures (vase de barrage, boue de papier, chamotte) et bien sur le métakaolin DD3 objet de notre étude. Les essais effectués nous ont permis de tirer les constatations suivantes:

- La présence des fibres empêche la mobilité et réduit la maniabilité des BFUP, l'étalement diminue régulièrement avec l'augmentation de la teneur en fibres.

- Tous les bétons incorporant les ajouts (vase de barrage, boue de papier et chamotte) calcinés dans les BFUP conduit à une baisse de la résistance à la flexion et de la résistance à la compression.

- La substitution de la fumée de silice par le métakaolin, est possible dans l'élaboration des BFUP avec des performances mécaniques équivalentes, en présence des fibres d'acier. Cependant, le temps de malaxage doit être légèrement augmenté.

- La substitution de la fumée de silice (FS) par le métakaolin DD3, a conduit à une légère augmentation de la résistance à la flexion (+13%) et une diminution négligeable de la résistance à la compression (-2,3%) pour le mélange contenant 2,5% de fibres d'acier, avec la variante BD4 qui a présentée une résistance à la compression de 178.8 MPa et une résistance en traction par flexion de 21.6 MPa.

A la base de ces résultats on peut conclure qu'il est parfaitement possible d'élaborer un béton fibré ultra hautes performances en incorporant du métakaolin synthétisé par calcination de l'argile DD3 et en gardant les mêmes performances que pour un béton élaboré à base de fumée de silice.

Les essais physico mécaniques nous ont permis d'optimiser les deux compositions de béton AFS4 et BD4 pour les essais de durabilité qui ont montrés une bonne résistivité vis à vis de l'agression acide et aussi vis à vis des ions chlorures avec un coefficient de diffusion qui varie entre 0 et $0.5 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$, ce qui correspond à la résistivité d'un BFUP ($< 2 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$), due à la compacité et la faible porosité que présente ces deux bétons (inférieure à 5%).

- L'étude du comportement thermique de la variante optimisée BD4 (BFUP à base de DD3) à montré un bon comportement avec une tenue thermique élevée jusqu'à 800°C du moment qu'on a eu un éclatement de l'un des échantillons de BFUP à base de fumée de silice vers 600°C, Les éprouvettes de béton élaborées avec les fibres polypropylène, montrent une bonne tenue au feu, ces éprouvettes persistent jusqu'à 800°C non endommagées ce qui montre le rôle bénéfique des fibres polypropylène sur la tenue au feu du BFUP par rapport aux fibres métalliques.

- Il est important de noter que la perte de masse enregistrée pendant un cycle d'échauffement de trois heures, pour tous les bétons, commence à partir des températures supérieures à 100°C. Jusqu'à 150°C la perte de masse des BFUP est lente et faible, ce n'est qu'à partir de 350°C que la cinétique de perte de masse augmente brusquement.

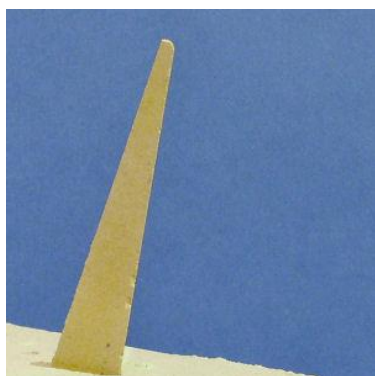
Les résultats obtenus confirment encore une fois le bon comportement thermique de l'argile DD3, c'est non seulement une argile réfractaire mais aussi un métakaolin de haute réactivité pouzzolanique après calcination.

Annexes

- Mesure de température par Montres fusibles (SEGER et ORTON)

Les montres fusibles ou pyrométriques donnent une indication sur l'état de cuisson de la terre en fin de cuisson, elles réagissent comme la terre en fonction de la température maximale de cuisson mais aussi de la forme de la courbe de montée et du temps de maintien. Placée dans le four sur un support réfractaire visible de l'extérieur la montre donne l'état de la cuisson quant elle se ramollie, s'incline et devient horizontale.

Il existe plusieurs modèles de montre sur le marché SEGER, ORTON petit model (3cm) et ORTON grand model (6cm). Les cônes sont de petites pyramides constitués de substances différentes (silice, kaolin, alumine, carbonate de calcium et fondant) mélangés ensemble en des proportions variées de manière à former une série de mélanges à point de fusion croissant de 600 à 2000°C.



Avant la cuisson



Après la cuisson à bonne température

Cônes SEGER

Température °C	600 °C	650 °C	670 °C	690 °C	710 °C	730 °C	750 °C	790 °C	815 °C	835 °C
N° de cône (ou montre)	022	021	020	019	018	017	016	015a	014a	013a

Température °C	855 °C	880 °C	900 °C	920 °C	940 °C	960 °C	980 °C	1000 °C	1020° C	1040 °C
N° de cône (ou montre)	012a	011a	010a	09a	08a	07a	06a	05a	04a	03a

Température °C	1060 °C	1080 °C	1100 °C	1120 °C	1140 °C	1160 °C	1180 °C	1200 °C	1230 °C	1250 °C
N° de cône (ou montre)	02a	01a	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7	8

Température °C	1280 °C	1300 °C	1320 °C	1350 °C	1380 °C	1410 °C	1435 °C	1460 °C	1480 °C	1500 °C
N° de cône (ou montre)	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

Température °C	1520 °C	1530 °C	1580 °C	1610 °C	1630 °C	1650 °C	1670 °C	1690 °C	1710 °C	1730 °C
N° de cône (ou montre)	19	20	26	27	28	29	30	31	32	33

Température °C	1750 °C	1770 °C	1790 °C	1825 °C	1850 °C	1880 °C	1920 °C	1960 °C	2000 °C
N° de cône (ou montre)	34	35	36	37	38	39	40	41	42

Cône ORTON grand modèle pour une vitesse de montée de 150°C/h

Température (°C)	999	1046	1060	1101	1120	1137	1154	1162
N° Cône	06	05	04	03	02	01	1	2
Température (°C)	1168	1186	1196	1222	1240	1263	1280	1305
N° Cône	3	4	5	6	7	8	9	10

Cône ORTON petit modèle pour une vitesse de montée de 300°C/h

Température (°C)	1008	1023	1062	1098	1131	1148	1175	1179
N° Cône	07	06	05	04	03	02	01	2
Température (°C)	1195	1210	1221	1255	1264	1300		
N° Cône	3	4	5	6	7	8		

Partie A: Valorisation du kaolin DD3 comme substituant de ciment dans la composition des mortiers

1. Le ciment

Le tableau A.2 présente les propriétés physiques et rhéologiques du ciment utilisé

Tableau A. 2. Propriétés physiques et rhéologiques du ciment

Poids spécifique (g/cm^3)	3.10
Surface spécifique Blaine SSB (cm^2/g)	4291
La consistance normale CN (%)	25.8
Le début de prise DP (mn)	210
La fin de prise FP (mn)	337

2 Le Sable

Le tableau A.3 présente les caractéristiques physiques du sable utilisé :

Tableau A.3. Propriétés physiques du sable

La masse volumique apparente (g/cm^3)	1.45
La masse volumique absolue (g/cm^3)	2.56
Equivalent de sable visuel (%)	80
Module de finesse	2.6

- Procédure de malaxage des pâtes de ciment et des mortiers

Les pâtes de ciment et les mortiers ont été fabriqués en mélangeant les constituants solides avec de l'eau du réseau public de la ville. Les procédures et les temps de malaxage sont détaillés sur la Figure A.3. Un malaxeur de capacité 5 L a été utilisé conformément à la norme EN 196-1.

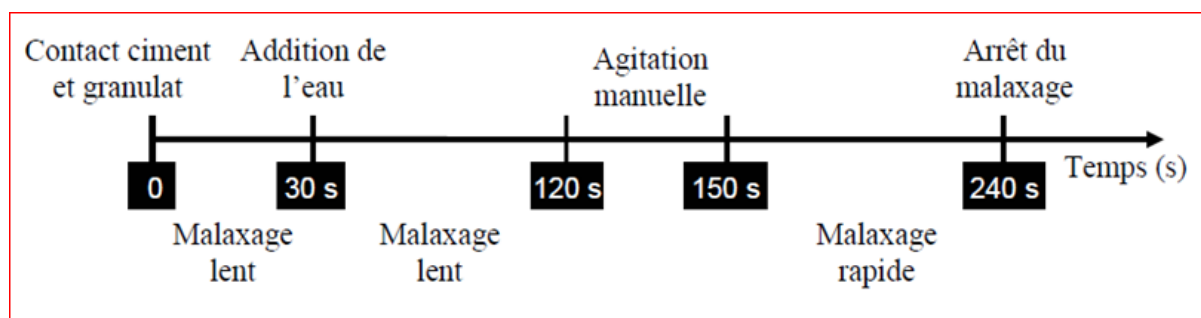


Figure A.3. Procédure de malaxage.

- Essai sur pâte de ciment

1. La consistance normale

La consistance normale caractérise les propriétés rhéologiques des pâtes. Elle consiste à la détermination de la valeur rationnelle du rapport E/C (eau/ciment). C'est la quantité d'eau nécessaire pour l'obtention d'une pâte normale. Elle varie de 24 à 28%.

L'objectif de cet essai est de définir une telle consistance dite « consistance normalisée », à l'aide d'un appareil dit « appareil de Vicat » (figure A.5), des différentes compositions à base de metakaolin.

-Conduite de l'essai :

500 g de liant sont pesés et introduits dans la cuve du malaxeur avec la quantité d'eau choisie (125 ml). Après le malaxage selon la procédure de la figure A.3.

- La pâte est alors rapidement introduite dans le moule tronconique posé sur une plaque de verre, sans tassement ni vibration excessifs; Il faut enlever l'excès de pâte par un mouvement de va-et vient effectuer avec une truelle maintenue perpendiculairement à la surface supérieure du moule.

Puis l'ensemble est placé sur la platine de l'appareil de Vicat.

-Quatre minutes après le début du malaxage, la sonde est amenée à la surface supérieure de l'échantillon (moule tronconique) et relâchée sans élan. La sonde alors s'enfonce dans la pâte.

-Lorsqu'elle est immobilisée (ou après 30s d'attente), on mesure la distance « d » séparant l'extrémité de la sonde et la plaque de base.

Cette distance « d » caractérise la consistance de la pâte étudiée.

* Si « d » = $6\text{mm} \pm 1\text{mm}$, on dit que la consistance de la pâte étudiée est normalisée (consistance normalisée).

* Si « d » n'atteint pas cette valeur, il convient de refaire l'essai avec une valeur différente du rapport E/C jusqu'à atteindre la valeur recherchée de la consistance.

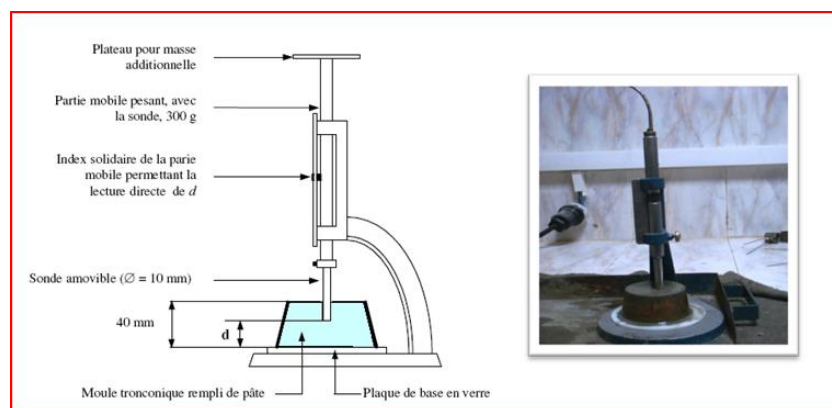


Figure A.5. Appareil de Vicat muni de la sonde de consistance

2. Essai de prise.

En utilisant l'aiguille de Vicat de section 1 mm^2 . Les temps de début et de fin de prise Vicat des pâtes de ciment de consistance normalisée ont été déterminés à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ selon la procédure décrite dans la norme EN 196-3. Afin d'assurer une température constante en cours d'essai, le moule Vicat contenant l'échantillon de pâte de ciment est immergé dans un bain à température contrôlée. La précision sur les temps de prise Vicat est de $\pm 10 \text{ min}$.

Le début de prise correspond au temps écoulé depuis le gâchage de la pâte jusqu'au moment où l'aiguille s'arrête à une distance ($d = 4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$). De même, la fin de prise correspond au moment où l'aiguille ne s'enfonce plus dans l'anneau (figure A.6).

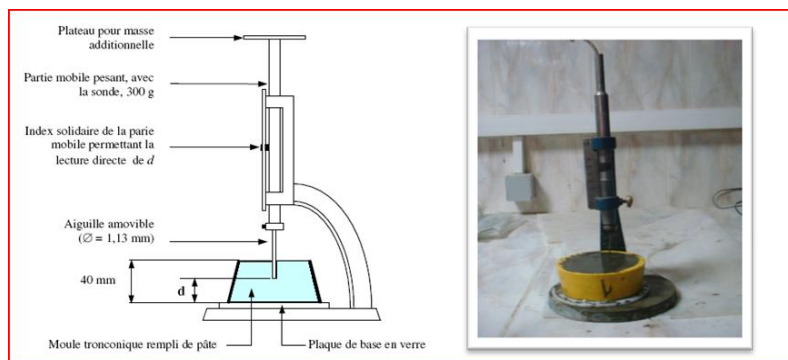


Figure A.6. Appareil de prise Vicat.

3. Détermination de la stabilité (expansion) :

Il s'agit d'apprécier l'augmentation de volume que seraient susceptibles de provoquer au cours de la réaction d'hydratation des oxydes de calcium ou de magnésium contenus dans le ciment.

- Conduite de l'essai à chaud :

Il faut confectionner une pâte de consistance normalisée qui sera introduite dans des moules (figure A.8). Après remplissage les moules sont conservés et couverts 24 h dans la salle ou l'armoire humide.

- Au bout de ce temps, il convient de mesurer à 0.5 mm près l'écartement A entre les pointes des aiguilles.
- Les moules sont entreposés dans le bain d'eau à 20°C qui est porté à ébullition en 30 min.
- Ce bain est maintenu à ébullition pendant $3 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$. Soit B l'écartement entre les pointes des aiguilles au bout de ce temps. C est l'écartement des aiguilles après refroidissement du moule à 20°C .

La stabilité est caractérisée par la valeur (C- A) exprimée en mm à 0.5 mm près. La norme ciment NF P 15-301, exige que la stabilité (C- A) soit inférieure ou égale à 10 mm.

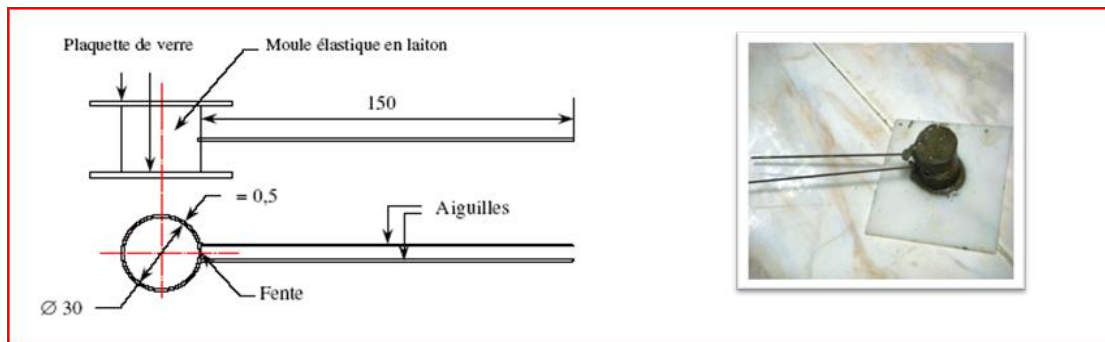


Figure A.8. Essai de stabilité avec les aiguilles LE CHATELIER [1].

- Essai sur mortier

1. Confection des éprouvettes et condition de conservation

Deux types d'éprouvettes de mortier normal $(4 \times 4 \times 16) \text{ cm}^3$ et $(10 \times 10 \times 10) \text{ cm}^3$ sont confectionnés selon la norme NF EN 196-1 et compactés mécaniquement à l'aide d'une table à choc. Une fois arasés, les moules contenant les échantillons sont couverts de film en plastique et stockés dans l'environnement de laboratoire sous une température de $20^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ et une humidité relative d'environ $55 \pm 5\%$. Le démoulage est effectué après une durée de 24h et les échantillons sont conservés dans l'eau jusqu'au jour de l'essai.

2. Suivi du poids :

Les éprouvette de $(4 \times 4 \times 16) \text{ cm}^3$ conservées dans l'eau potable sont pesées pour quantifier l'évolution de masse:

$$\text{Gain de masse : GM (\%)} = [(M_1 - M_2) / M_1] \times 100 \%$$

Avec :

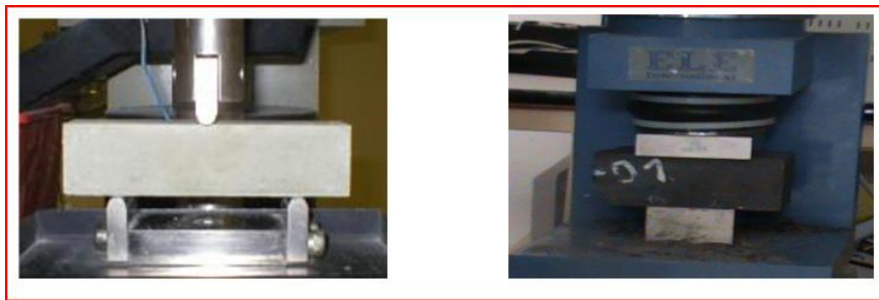
M_1 : Masse d'éprouvette après démoulage.

M_2 : Masse d'éprouvette après un certain temps de conservation dans l'eau potable à 20°C .

3. Résistances mécaniques

Les résistances mécaniques de toutes les compositions de mortier ont été étudiées en flexion simple (3 points) et en compression uni axiale sur des éprouvettes prismatiques $(4 \times 4 \times 16) \text{ cm}^3$. Dans un premier temps, les éprouvettes sont soumises à un essai de flexion trois points. Les deux parties d'éprouvette sont ensuite testées en compression. Les valeurs de résistance en compression présentées sont les valeurs moyennes obtenues sur six résultats d'essais. Les

essais ont été effectués sur une presse hydraulique (ELE) de capacité maximale de 1500KN, à vitesse constante et uniforme jusqu'à la rupture complète de l'éprouvette.



a) Essai de flexion

b) Essai de compression

Figure A.10. Montage des essais mécaniques.

Partie B: Valorisation du DD3 pour l'élaboration des BFUP

Tableau B.1. Caractéristiques mécaniques et techniques de ciment de Zahana

Désignation Normalisée Selon la Na 442 :2006	Ciment portland NA 443-CEMI-42,5N-ES	
Ancienne dénomination	Ciment résistant aux sulfates (CRS)	
Type de ciment	Ciment portland pour travaux dans les milieux fortement agressifs	
Classe	ES (destiné pour les travaux dans les milieux fortement agressifs en particulier pour les travaux de bétonnage en présence d'eau à haute teneur en sulfate ou eaux séléniteuse)	
Composition du Ciment	Clinker $\geq 95\%$ Gypse $\leq 05\%$ Constituant secondaires 0%	
Classe de résistance	Resistance minimale garantie à 02 jours	Resistance minimale garantie à 28 jours
42,5n	08MPa	40,0MPa
Caractéristiques techniques	C ₃ A C ₄ AF + 2(C ₃ A) Perte au feu Résidu insoluble MgO SO ₃ Chlorure Expansion Temps de début de prise	$\leq 5,0\%$ $\leq 20,0\%$ $\leq 3,0\%$ $\leq 0,75\%$ $\leq 4,0\%$ $\leq 3,5\%$ $\leq 0,10\%$ $\leq 5\text{mm}$ $\geq 60\text{min}$

Tableau B.2. Analyse granulométrique du sable

D (mm)	m _{tamis}	Refus cumulés		Tamisât (%)	Module de finesse [%]
		Poids (g)	(%)		
5	38	0	0	100	2,23
2,5	35	50	5	95	
1,25	32	140	14	86	
0,63	29	437,5	43,75	56,25	
0,315	26	700	70	30	
0,16	23	900	90	10	
0,08	20	990	99	1	
Fond des tamis		1000	100	0	