

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DE M'SILA FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
Département de génie civil



THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité: Génie Civil – Option: Matériaux

Présentée par: NOUI Ammar

THÈME

Contribution à l'étude des caractéristiques physiques et mécaniques et de la durabilité des ciments ternaires

Soutenue publiquement le : 09/05/2018

Devant le jury:

BEDDAR Miloud	Prof. Université de M'Sila	Président
ZEGHICHI Laila	Prof. Université de M'Sila	Rapporteur
CHABIL Hocine	Prof. Université de Constantine	Examineur
MEZGUICHE Bouzidi	MCA. Université de Biskra	Examineur
RAHMOUNI Zine El Abidine	Prof. Université de M'Sila	Examineur
MERDAS Abdelghani	MCA. Université de Sétif 1	Examineur
BELAGRAA Laarbi	MCA. Université de M'Sila	Invité

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

À mes très chers parents, À ma très chère femme, A mes frères, ma sœur

Mes enfants Oumaima, Rayhana et Mohammed abdessamed,

*À la mémoire de mon oncle, « **Ami Said** »*

À tous ceux qui m'ont aidé, À tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Tant de personnes mériteraient de trouver leurs noms dans ce premier paragraphe, que je ne saurais me résoudre à y inscrire un seul. Tout d'abord, Professeur Leila ZEGHICHI a été mon principal interlocuteur tout au long de cette thèse. Je la remercie pour sa disponibilité, pour son écoute, pour ses grandes qualités pédagogiques, ainsi que pour sa rigueur scientifique, qu'elle a su me communiquer pour mener au mieux ce travail de recherche. J'ai apprécié ses critiques constructives, ainsi que son esprit, qui ont sans cesse renouvelé mon ardeur au travail et ont ainsi constitué un précieux soutien.

Je remercie Monsieur Miloud BEDDAR de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Aussi je remercie les professeurs Houcine CHABIL, Bouzidi MEZGHICHE, MERDAS Abdelghani ainsi mon cher enseignant Zine El Abidine RAHMOUNI pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les examinateurs de cette thèse.

À mon cher enseignant Laarbi BELAGRAA, et à mon cher ami Abderazzak BOUZID qui n'ont pas comptés leurs temps pour me rendre service et m'apporter leurs connaissances scientifiques chaque fois que je l'ai sollicitée. Je les remercie pour leurs contribution très intéressante à ce travail ainsi que pour la qualité de leurs explications.

J'adresse ma profonde reconnaissance au Professeur JOÃO PAULO DE CASTRO GOMES, qui m'a chaleureusement accueillie au sein de son laboratoire de recherche, et a toujours su me soutenir et m'épauler dans les moments les plus difficiles. Je le remercie pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons partagées tout au long de mon séjour à UBI.

Je remercie également Luis OLIVIRA, qui m'a initiée à l'utilisation du Rhéomètre, et a su me faire profiter de ses vastes connaissances théoriques et expérimentales dans le domaine.

Je remercie très chaleureusement l'équipe C-MADE (Jorge, Ana) pour son enthousiasme et son intérêt pour mon travail de recherche, ainsi que pour toutes les idées qu'il n'a pas manqué de me soumettre concernant les expériences de ATG, MIP, MEB, DRX... Etc. ainsi le personnel du centre médical de UBI. J'ai bien apprécié vos très grandes gentillesse et vos grandes qualités humaines.

Je remercie de tout cœur mon cher frère Mohammed Salah BOUGLADA, qui a été mon interlocuteur privilégié durant tout mon travail de thèse, pour sa patience, son soutien constant, et son aide précieux pour mener à bien la partie microstructure de ma thèse.

J'exprime mes plus sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire contrôle qualité de la cimenterie d'AIN KEBIRA à SÉTIF, où j'ai effectué bon nombre de mes expériences. Je remercie

en particulier Monsieur Kouider BELARBI et les membres de son laboratoire de leurs précieux Conseils, de leur aide scientifique, et du soutien qu'elles n'ont pas manqué de m'apporter lorsque j'en ai eu besoin.

Parmi ceux qui m'ont soutenu moralement et à qui je dois beaucoup, mes enseignants de la phase primaire jusqu'à maintenant, je remercie ainsi mes amis Yacine ACHOUR, Redouane TABTI, Fateh BEN TALEB. J'ai une pensée aussi pour Mr Smail SAFER qui nous a malheureusement quittés bien trop tôt.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I Contents

TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES ABREVIATIONS	XI
ملخص	XIII
RESUME	XIV
CHAPTER I : PROPRIETES FONDAMENTALES DES CIMENTS	5
I.1 PRODUCTION ET PROPRIETES DES CIMENTS	5
I.1.1 Introduction	5
I.1.2 Constituants Du Ciment	6
I.1.3 Processus De Fabrication:	6
I.1.4 Types De Ciments	7
I.2 MICROSTRUCTURE D'UNE PATE DE CIMENT HYDRATEE	11
I.2.1 Introduction	11
I.2.2 Hydratation du ciment	12
I.2.3 Hydratation des ciments avec ajouts :	18
I.3 CARACTERISTIQUES DES CIMENTS PORTLAND AUX AJOUTS MINERAUX	20
I.3.1 Les Ciments Portland Aux Laitiers de Haut-Fourneau	20
I.3.2 Les Ciments Portland Aux Pouzzolanes	24
I.3.3 Les Ciments Portland Aux Calcaires	26
I.3.4 Caractéristiques physiques	28
I.3.5 Le phénomène de prise	28
I.3.6 Retrait Endogène	29
I.3.7 Réseau poreux des matériaux cimentaires	31
I.3.8 L'évolution de la porosité	32
I.3.9 Influence Des Ajouts Cimentaires Sur La Porosité	33
I.4 TRAVAUX RECENTS SUR LES CIMENTS INNOVANTS (CIMENTS TERNAIRES)	34
I.5 L'INDUSTRIE DU CIMENT ET SES EFFETS SUR LA POLLUTION	42
I.5.1 Comment Limiter La Pollution Résultant De La Cuisson Du Clinker	42
I.6 CONCLUSION	43
CHAPITRE II DURABILITE DES MATERIAUX CIMENTAIRE	44
II.1 PERMEABILITE ET CARBONATATION ATMOSPHERIQUE DES BETONS	44
II.1.1 Introduction	44
II.1.2 Perméabilité des bétons	44
II.1.3 Phénomène de carbonatation	46
II.1.4 Principales conséquences de la carbonatation	50
II.1.5 Carbonatation des bétons contenant des additions minérales	53
II.2 DURABILITE DES BETONS DANS DES MILIEUX AGRESSIVES	54
II.2.1 Action des acides	54
II.2.2 Milieux d'Acide sulfatique	55
II.2.3 Milieux d'Acide chlorhydrique	58
II.3 EFFET DES ADDITIONS MINERALES SUR LA DURABILITE DES BETONS	71
II.4 CONCLUSION	73
CHAPITRE III PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE EXPÉRIMENTALE (MATERIAUX ET METHODES) 74	
III.1 INTRODUCTION	74
III.2 DESCRIPTION DE LA COMPAGNE EXPÉRIMENTALE	75
III.2.1 Introduction	75
III.2.2 Programme Experimental	75
Le programme expérimental a été réalisé comme suit :	75
III.3 MATERIAUX UTILISE	78

III.3.1	Le clinker Portland	78
III.3.2	Le gypse.....	80
III.3.3	Le laitier granulé.....	80
III.3.4	La pouzzolane naturelle.....	82
III.3.5	Le Calcaire.....	84
III.4	LE RAPPORT C/S.....	85
III.5	PREPARATION DES MELANGES ET CONFECTION DES EPROUVETTES.....	86
III.5.1	Introduction	86
III.5.2	Classification	86
III.5.3	Préparation des mélanges.....	86
III.6	PROCÉDURES D’ESSAIS.....	89
III.6.1	Techniques de caractérisation structurale :	89
III.6.2	Techniques de caractérisation microstructurale.....	91
III.7	CONCLUSION.....	104
CHAPITRE IV ÉTUDE EXPERIMENTALE – RESULTATS ET ANALYSES « CARACTERISTIQUES PHYSIQUES, MECANIKES ET MICROSTRUCTURE INTERNE »		105
IV.1	INTRODUCTION	105
IV.2	CARACTERISATION PHYSIQUE	105
IV.2.1	Granulométrie laser	105
IV.2.2	Consistance normale et temps de prise	106
IV.2.3	Essais de stabilité.....	109
	L’essai de stabilité (expansion à chaud) a été effectué sur pâtes de ciments normalisés (NFP.15-402) selon la norme (NFP.15-432), l’ensemble de résultats obtenus prend la valeur de 1mm, cette valeur est largement inférieure à la limite normalisée (10mm). Donc tous les ciments préparés sont stables vis-à-vis l’essai d’expansion à chaud.....	109
IV.2.4	mesures du retrait et du gonflement.....	110
IV.3	CARACTÉRISATION MÉCANIQUE	113
IV.3.1	Résistances mécaniques.....	113
IV.3.2	Rapport d’activité Pouzzolanique (R.A.P).....	129
IV.3.3	Relation entre le Rapport d’Activité Pouzzolanique et le rapport C/S (Indice d’Activité Pouzzolanique (I.A.P))	134
IV.4	CARACTERISATION MICROSTRUCTURES	137
IV.4.1	Quantification et évolution des phases de la matrice cimentaire	137
IV.4.2	Observation au microscope électronique à balayage « MEB ».....	144
IV.4.3	Caractérisation de la phase poreuse	148
IV.5	CONCLUSION.....	153
CHAPITRE V ÉTUDE EXPERIMENTALE – RESULTATS ET ANALYSES « DURABILITE DES CIMENTS COMPOSES».....		155
V.1	INTRODUCTION.....	155
V.1.1	Effet du type et taux d’ajout sur la perméabilité aux gaz	156
V.2	CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES DEGRADATIONS	157
V.2.1	Carbonatation accélérée.....	157
V.2.2	Étude du comportement des mortiers face aux milieux agressifs.....	160
V.3	CONCLUSION.....	176
CHAPITRE VI CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES		177
VI.1	CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	177
VI.1.1	Introduction	177
VI.1.2	Caractéristiques physiques.....	178
VI.1.3	Caractéristiques mécaniques.....	179
VI.1.4	Durabilité.....	182
VI.2	PERSPECTIVES.....	185
REFERENCES.....		186

Liste des Tableaux

TABLEAU I-1 DESIGNATION DES DIFFERENTS TYPES DE CIMENT EN FONCTION DE LEUR COMPOSITION	8
TABLEAU I-2 : COMPOSITION CHIMIQUE DU CLINKER DE CIMENT PORTLAND ORDINAIRE (TAYLOR, 1997)	9
TABLEAU I-3 : COMPOSITION MINERALOGIQUE MOYENNE DU CLINKER (AMDE ET AL., 2007)	10
TABLEAU I-4 PROPRIETES DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU CEM I (MERCIER ET AL., 1999)	11
TABLEAU I-5 EFFETS DE REMPLISSAGE PROGRESSIF DE LA POROSITE CAPILLAIRE D'UNE PATE DE CIMENT (MECHTI AND MNIF)	33
TABLEAU III-1 COMPOSITION CHIMIQUE DES MATIERES PREMIERES ENTRE DANS LA FABRICATION DU CLINKER – FARINE CRUE-	78
TABLEAU III-2 COMPOSITIONS CHIMIQUES DU CLINKER	78
TABLEAU III-3 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDX DU CLINKER (%)	78
TABLEAU III-4 COMPOSITIONS MINERALOGIQUES DU CLINKER AIN-EL-KEBIRA « FORMULES DE BOGUE »	78
TABLEAU III-5 COMPOSITIONS CHIMIQUES DU GYPSE « FLUORESCENCE X » (%)	80
TABLEAU III-6 COMPOSITIONS CHIMIQUES DU LAITIER DE HAUT FOURNEAU UTILISE (%)	80
TABLEAU III-7 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDX DU LAITIER DE HAUT FOURNEAU UTILISE (%)	80
TABLEAU III-8 LES INDICES DE BASICITE « IB » ET D'ACTIVITE DU LAITIER D'EL-HADJAR	82
TABLEAU III-9 COMPOSITIONS CHIMIQUES DE LA POUZZOLANE UTILISEE (%)	82
TABLEAU III-10 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDX DE LA POUZZOLANE UTILISEE (%)	82
TABLEAU III-11 COMPOSITIONS CHIMIQUES DE LA CALCAIRE UTILISEE (%)	84
TABLEAU III-12 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDX DE LA POUZZOLANE UTILISEE (%)	84
TABLEAU III-13 TAUX DES CONSTITUANTS MINERAUX INTRODUISENT DANS LA FORMULATION DES CIMENTS ETUDIES	86
TABLEAU III-14 LES DENSITES DES CIMENTS ETUDIES	87
TABLEAU III-15 : COMPOSITION DES DIFFERENTS MELANGES – CIMENTS BINAIRES- (% MASSIQUE)	88
TABLEAU III-16 COMPOSITIONS DES DIFFERENTS MELANGES - CIMENTS TERNAIRES TYPE A- (% MASSIQUE)	88
TABLEAU III-17 COMPOSITIONS DES DIFFERENTS MELANGES - CIMENTS TERNAIRES TYPE B- (% MASSIQUE)	88
TABLEAU III-18 COMPOSITIONS DU MORTIER NORMAL	90
TABLEAU IV-1 CONSISTANCES NORMALES, TEMPS DE PRISE DES CIMENTS TEMOINS	106
TABLEAU IV-2 CONSISTANCES NORMALES, TEMPS DE PRISE DES CIMENTS TYPE A	106
TABLEAU IV-3 CONSISTANCES NORMALES, TEMPS DE PRISE DES CIMENTS TYPE B	107
TABLEAU IV-4 RETRAIT ET GONFLEMENT DES CIMENTS TEMOINS	110
TABLEAU IV-5 RETRAIT ET GONFLEMENT DES CIMENTS TYPES A	110
TABLEAU IV-6 RETRAIT ET GONFLEMENT DES CIMENTS TYPES B	110
TABLEAU IV-7 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION DES MORTIERS TEMOINS	113
TABLEAU IV-8 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION DES MORTIERS TYPE I	113
TABLEAU IV-9 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION DES MORTIERS TYPE II	114
TABLEAU IV-10 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION DES MORTIERS TYPE III	114
TABLEAU IV-11 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION DES MORTIERS TYPE IV	115
TABLEAU IV-12 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION DES MORTIERS TEMOINS	123
TABLEAU IV-13 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION DES MORTIERS TYPE I	124
TABLEAU IV-14 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION DES MORTIERS TYPE II	124
TABLEAU IV-15 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION DES MORTIERS TYPE III	124
TABLEAU IV-16 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION DES MORTIERS TYPE IV	125
TABLEAU IV-17 RAPPORTS D'ACTIVITE POUZZOLANQUE DES MORTIERS ETUDIES A COURT TERME	130
TABLEAU IV-18 RAPPORTS D'ACTIVITE POUZZOLANQUE DES MORTIERS ETUDIES A LONG TERME	132
TABLEAU IV-19 INDICES D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE (I.A.P) DES TYPES DE CIMENTS ETUDIES (A COURT TERME)	135
TABLEAU IV-20 INDICES D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE (I.A.P) DES TYPES DE CIMENTS ETUDIES A LONG TERME	135
TABLEAU IV-21 MASSES MOLAIRES (Ca, C, O ET H)	138
TABLEAU IV-22 : QUANTITES DE PORTLANDITE DANS LES MORTIERS (% MASSIQUE)	142
TABLEAU IV-23 VALEURS DE TEST MICROPOROSIMETRIE AU MERCURE LIANT TYPE A	148
TABLEAU IV-24 VALEURS DE TEST MICROPOROSIMETRIE AU MERCURE LIANT TYPE B	148
TABLEAU V-1 VALEUR MOYENNES DES ZONES CARBONATEES (CM)	158
TABLEAU V-2 PROFONDEURS DE L'ALCALINITE REDUITE DES MORTIERS A BASE DE CIMENTS TERNAIRES (MM)	167
TABLEAU V-3 VALEURS DE MIP APRES IMMERSION DANS DES MILIEUX AGRESSIFS	169

Liste des Figures

FIGURE I-1 PHOTO PRISE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DE CRISTAUX DE PORTLANDITE AINSI QUE DES C-S-H (THIERY ET AL., 2007).....	12
FIGURE I-2 ÉVOLUTIONS DU DEGAGEMENT DE CHALEUR ET DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE LORS DE L'HYDRATATION D'UNE PATE DE C3S. (BRESSON, 2006).....	14
FIGURE I-3 PHOTO AU MEB D'UNE ETTRINGITE ETENDUE DANS UN PORE (MARCHAND ET AL., 2003).....	15
FIGURE I-4 IMAGE MEB – GAUCHE : (A) ETTRINGITE AFt – DROITE : (B) MONOSULFOALUMINATE DE CALCIUM AFM. (BRESSON, 2006) .	16
FIGURE I-5 COURBES TYPQUES DE CALORIMETRIE ISOTHERME D'UN CIMENT (BRESSON (BRESSON, 2006).....	17
FIGURE I-6 DEGAGEMENTS DE CHALEUR DU MELANGE BINAIRE ET TERNAIRE AVEC LES PARTICULES A 5µM (THONGSANITGARN ET AL., 2014).....	19
FIGURE I-7 DEGAGEMENTS DE CHALEUR DU MELANGE BINAIRE ET TERNAIRE AVEC LES PARTICULES A 20µM (THONGSANITGARN ET AL., 2014).....	19
FIGURE I-8 RETRAITS ENDOGENES DE PATES DE CIMENT A E/C= 0.25 POUR DIFFERENTES TEMPERATURES EN FONCTION DE LEUR MATURITE (DEFORMATIONS INITIALISEES A 3.25 H). (TURCRY ET AL., 2002).....	30
FIGURE I-9 HISTORIQUES DE TEMPERATURE IMPOSES AUX PATES DE CIMENT (E/C= 0.25) LORS DE LA MESURE DE LEURS DEFORMATIONS ENDOGENES. (TURCRY ET AL., 2002).....	31
FIGURE I-10 ÉCHELLES DE POROSITE DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES (MEHTA, 1986).	32
FIGURE I-11 COURBE D'ISORESPONCE MECANQUES (EN MPA) DES CEMENTS TERNAIRES A DIFFERENTS AGES (GHRICI ET AL., 2006)	36
FIGURE I-12 CORRELATIONS ENTRE LES RESISTANCES EN FLEXION ET LES RESISTANCES EN COMPRESSION (GHRICI ET AL., 2006)	36
FIGURE I-13 LA PERTE DE MASSE DES MORTIERS DUE A L'ATTAQUE DES ACIDES (A) 1% HCL ET (B) 3% H ₂ SO ₄ (GHRICI ET AL., 2006) .	37
FIGURE I-14 TOTAL, LES INDICES DE PERFORMANCE DES CHARGES ET DES POUZZOLANES LIES AUX MELANGES DE BETON DE REFERENCE, BINAIRES ET TERNAIRES (ISAIA ET ALL., 2003).	37
FIGURE I-15 LA QUANTITE DE L'HYDROXYDE DE CALCIUM (Ca(OH) ₂) DANS LES PATTES DES CEMENTS TERNAIRES A HAUTE TENEUR EN CALCAIRE ET LAITIER (S.KANDASAMY ET M.H.SHEHATA., 2014).....	38
FIGURE I-16 RELATIONS ENTRE LA POROSITE ET LA RESISTANCE MECANIQUE. (P.CHINDAPRASIRT ET ALL., 2008).....	39
FIGURE I-17 (A) POROSITE CUMULEE D'INTRUSION DE MERCURE DE PATE CIMENTAIRE DE 28 JOURS FAITS DE CIMENT PORTLAND (100% PCI), DE CIMENT PORTLAND (50% PCIe50% SLAG) ET DE CENDRES PORTLAND (50% PCIe50% FA) (D'APRES FALL ET AL. , 2010). (B) DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES (B) DISTRIBUTIONS DE LA TAILLE DES PORES D'INTRUSION DE MERCURE (POROSITE INCREMENTALE) DE PATE CIMENTAIRE DE 28 JOURS FAITE DE CIMENT PORTLAND (100% PCI), DE CIMENT PORTLAND (50% PCI e50% SLAG) ET DE CENDRES PORTLAND (50% PCIe50% FA) (APRES FALL ET AL., 2010) ; (AMJAD ET ALL., 2013).	40
FIGURE I-18 DIAGRAMMES SCHEMATIQUES PERMETTANT D'ELUCIDER LES STADES D'HYDRATATION DES RESIDUS DE PATE CIMENTEE A BASE DE CIMENT PORTLAND ET LES INTERACTIONS POTENTIELLES AVEC LES SULFATES AINSI QUE LE ROLE AJOUT DE MATERIAUX POUZZOLANIQUES (MODIFIE APRES BELEM ET BENZAAZOUA, 2008; ERCIKDI ET AL., 2009) ; (AMJAD TARIQ ET ALL., 2013).....	41
FIGURE II-1 RELATION ENTRE PERMEABILITE ET POROSITE (AL-AMOUDI ET AL., 1996).....	45
FIGURE II-2 RAPPORTS ENTRE PERMEABILITE ET RESISTANCE A LA COMPRESSION (AL-AMOUDI ET AL., 1996).....	46
FIGURE II-3 SCHEMAS DE LA CARBONATATION DE LA MATRICE CIMENTAIRE (DAÏAN, 2005).	48
FIGURE II-4 SCHEMAS DE LA LIMITATION DE L'ACCESSIBILITE DE LA PORTLANDITE (THIERY, 2006).	53
FIGURE II-5 : SURFACE ATTAQUEE PAR L'ACIDE SULFURIQUE (JAUBERTHIE AND RENDELL, 2003).....	57
FIGURE II-6 : SURFACE ATTAQUEE PAR LE SULFATE D'AMMONIUM (JAUBERTHIE AND RENDELL, 2003).....	57
FIGURE II-7 DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS POUR LA PENETRATION DES IONS CHLORURES (ROELFSTRA, 2001).	62
FIGURE II-8 SELS DE FRIEDEL (C) ET C-S-H OBSERVES AU MEB (SAILLIO, 2012).	63
FIGURE II-9 INFLUENCES DE LA NATURE ET DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS SUR LES RESISTANCES MECANQUES DES MORTIERS (ACHOURA ET AL., 2004).....	65
FIGURE II-10 POUZZOLANICITE DU METAKAOLIN EN FONCTION DE LA DUREE DE CURE (KOSTUCH ET AL., 2000).....	67
FIGURE II-11 PLAGES DE STABILITE DES PHASES D'UNE MATRICE CIMENTAIRE (BENZAAZOUA, 1996)	71
FIGURE III-1 DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DU CLINKER AIN-EL-KEBIRA (RAYONNEMENT KA CU)	79
FIGURE III-2 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDS DU CLINKER AIN-EL-KEBIRA.....	79
FIGURE III-3 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DU LAITIER (RAYONNEMENT KA CU).....	81
FIGURE III-4 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDS DU LAITIER	81
FIGURE III-5 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE LA POUZZOLANE (RAYONNEMENT KA CU).....	83
FIGURE III-6 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDS DE LA POUZZOLANE	83
FIGURE III-7 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DU CALCAIRE (RAYONNEMENT KA CU)	84
FIGURE III-8 COMPOSITIONS CHIMIQUES EDS DU CALCAIRE	85
FIGURE III-9 VARIATION DU RAPPORT CaO/SiO ₂ EN FONCTION DES TYPES DE LIANTS	85
FIGURE III-10 GRANULOMETRIES DES MATERIAUX BROYES	87
FIGURE III-11 GRANULOMETRE LASER (LS VARIABLE SPEED FLUID MODULE PLUS).....	89
FIGURE III-12 DIFFRACTOMETRES DES RAYONS X (DRX) RIGAKU DMAX III / C (LABORATOIRE DE RECHERCHE C-MADE DE L'UNIVERSITE UBI COVILHÃ) PORTUGAL.....	92
FIGURE III-13 APPAREILS DE MESURE (ATD ET ATG) TYPE TGA Q50.....	94
FIGURE III-14 MICROSCOPES ELECTRONIQUES A BALAYAGE ET PORTE-ECHANTILLONS (LABORATOIRE DE RECHERCHE C-MADE DE L'UNIVERSITE UBI COVILHÃ) PORTUGAL.....	95
FIGURE III-15 POROSIMETRES AU MERCURE (MICROMERITICS AUTOPORE IV) ET PORTE-ECHANTILLONS	97
FIGURE III-16 PRINCIPES DE LA POROSITE PAR INTRUSION DE MERCURE (MORO, 2002).....	97

FIGURE III-17 PHOTOS DISPOSITIF DE MESURE DE LA PERMEABILITE (LABORATOIRE C-MADE) UBI.....	100
FIGURE III-18 SCHEMA (A GAUCHE) D'APRES (THIERY, 2006) ET PHOTO (A DROITE) DU DISPOSITIF DE CARBONATATION EN CONDITIONS ACCELEREES UTILISE DANS CETTE ETUDE.	102
FIGURE III-19 EXEMPLE DE TEST A LA PHENOLPHTALEINE {THIERY, 2005 #391}.....	103
FIGURE IV-1 GRANULOMETRIES DES LIANTS TYPE A.....	105
FIGURE IV-2 : GRANULOMETRIE DES LIANTS TYPE B.....	105
FIGURE IV-3 TEMPS DE PRISE DES CIMENTS TEMOINS.....	107
FIGURE IV-4 CONSISTANCES NORMALES DES CIMENTS TYPE A.....	108
FIGURE IV-5 CONSISTANCES NORMALES DES CIMENTS TYPE B.....	108
FIGURE IV-6 DELAIS DE PRISE DES CIMENTS TYPE A.....	109
FIGURE IV-7 DELAIS DE PRISE DES CIMENTS TYPE B.....	109
FIGURE IV-8 RETRAIT ET GONFLEMENT DES LIANTS TEMOINS.....	111
FIGURE IV-9 RETRAIT ET GONFLEMENT DES CIMENTS TYPES A.....	112
FIGURE IV-10 RETRAIT ET GONFLEMENT DES CIMENTS TYPES B.....	112
FIGURE IV-11 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A COURT TERME DES CIMENTS TEMOINS.....	115
FIGURE IV-12 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A LONG TERME DES CIMENTS TEMOINS.....	115
FIGURE IV-13 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A COURT TERME DES CIMENTS TYPES AI ET BI (10% POUZZOLANE OU LAITIER + 25% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	116
FIGURE IV-14 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A LONG TERME DES CIMENTS TYPES AI ET BI (10% POUZZOLANE OU LAITIER + 25% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	117
FIGURE IV-15 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A COURT TERME DES CIMENTS TYPES AII ET BII (17,50% POUZZOLANE OU LAITIER + 17,50% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	117
FIGURE IV-16 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A LONG TERME DES CIMENTS TYPES AII ET BII (17,50% POUZZOLANE OU LAITIER + 17,50% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	118
FIGURE IV-17 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A COURT TERME DES CIMENTS TYPES AIII ET BIII (25% POUZZOLANE OU LAITIER + 10% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	119
FIGURE IV-18 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A LONG TERME DES CIMENTS TYPES AIII ET BIII (25% POUZZOLANE OU LAITIER + 10% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	119
FIGURE IV-19 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A COURT TERME DES CIMENTS TYPES AII, AIV ET BII, BIV (17,50% POUZZOLANE OU LAITIER + 17,50% CALCAIRE).....	120
FIGURE IV-20 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A LONG TERME DES CIMENTS TYPES AII, AIV ET BII, BIV (17,50% POUZZOLANE OU LAITIER + 17,50% CALCAIRE).....	120
FIGURE IV-21 ÉVOLUTIONS DES RESISTANCES MECANIQUES (RC) AU COURS DU TEMPS -CIMENTS TYPES AI ET BI-.....	121
FIGURE IV-22 ÉVOLUTIONS DES RESISTANCES MECANIQUES (RC) AU COURS DU TEMPS -CIMENTS TYPES AII ET BII-.....	122
FIGURE IV-23 ÉVOLUTIONS DES RESISTANCES MECANIQUES (RC) AU COURS DU TEMPS -CIMENTS TYPES AIII ET BIII-.....	122
FIGURE IV-24 ÉVOLUTIONS DES RESISTANCES MECANIQUES (RC) AU COURS DU TEMPS -LIANTS TYPES AII, AIV ET BII, BIV-.....	123
FIGURE IV-25 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION A COURT TERME DES CIMENTS TEMOINS.....	125
FIGURE IV-26 RESISTANCES MECANIQUES A LA COMPRESSION A COURT TERME DES CIMENTS TEMOINS.....	125
FIGURE IV-27 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION A COURT TERME DES CIMENTS TYPES AI ET BI (10% POUZZOLANE OU LAITIER + 25% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	126
FIGURE IV-28 RESISTANCES MECANIQUES A LA TRACTION PAR FLEXION A LONG TERME DES CIMENTS TYPES AI ET BI (10% POUZZOLANE OU LAITIER + 25% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	126
FIGURE IV-29 RESISTANCES MECANIQUES A LA FLEXION A COURT TERME DES CIMENTS TYPES AII ET BII (17,5% POUZZOLANE OU LAITIER + 17,5% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	127
FIGURE IV-30 RESISTANCES MECANIQUES A LA FLEXION A LONG TERME DES CIMENTS TYPES AII ET BII (17,5% POUZZOLANE OU LAITIER + 17,5% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	127
FIGURE IV-31 RESISTANCES MECANIQUES A LA FLEXION A COURT TERME DES CIMENTS TYPES AIII ET BIII (25% POUZZOLANE OU LAITIER + 10% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	128
FIGURE IV-32 RESISTANCES MECANIQUES A LA FLEXION A LONG TERME DES CIMENTS TYPES AIII ET BIII (25% POUZZOLANE OU LAITIER + 10% CALCAIRE) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES AJOUTS.....	128
FIGURE IV-33 RESISTANCES MECANIQUES A LA FLEXION DES CIMENTS TYPES AIV ET BIV (17,5% POUZZOLANE OU LAITIER + 17,5% CALCAIRE) SSB CALCAIRE 11000 CM ² /G.....	129
FIGURE IV-34 RAPPORTS MOYENS D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE DES MORTIERS ETUDIES (R.A.P) A COURT TERME.....	131
FIGURE IV-35 CORRELATIONS DU RAPPORT D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE (R.A.P) EN FONCTION DU % D'AJOUTS (A COURT TERME) ...	131
FIGURE IV-36 RAPPORTS MOYENS D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE DES MORTIERS ETUDIES (R.A.P) A LONG TERME.....	133
FIGURE IV-37 CORRELATIONS DU RAPPORT D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE (R.A.P) EN FONCTION DU % D'AJOUTS (A LONG TERME)	134
FIGURE IV-38 INDICES D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE (I.A.P) DES TYPES DE CIMENTS ETUDIES (A COURT TERME).....	135
FIGURE IV-39 INDICES D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE (I.A.P) DES TYPES DE CIMENTS ETUDIES A LONG TERME.....	136
FIGURE IV-40 CORRELATIONS DE L'INDICE D'ACTIVITE POUZZOLANIQUE (I.A.P) EN FONCTION DU % D'AJOUTS.....	137
FIGURE IV-41 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE PATES DE CIMENT TEMOIN CEMI (OPC) (RAYONNEMENT KA CU).....	138
FIGURE IV-43 COURBES ATG DE LA PATE DE CIMENT AII APRES UN AN DE TEMPS DE CURE A L'EAU.....	139
FIGURE IV-42 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE PATES DE CIMENT TEMOIN BINAIRE CT POUZZOLANE (CT _P).....	139
FIGURE IV-45 COURBES ATG DE LA PATE DE CIMENT BI APRES UN AN DE TEMPS DE CURE A L'EAU.....	140
FIGURE IV-44 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE PATES DE CIMENT TEMOIN BINAIRE CT LAITIER (CT _L) (RAYONNEMENT KA CU).....	140

FIGURE IV-46 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE PATES DE CIMENT TEMOIN BINAIRE CT CALCAIRE (CT _c).....	141
FIGURE IV-47 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE PATES DE CIMENT TEMOIN TERNAIRE (AII).....	141
FIGURE IV-48 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE PATES DE CIMENT TEMOIN TERNAIRE (BII).....	142
FIGURE IV-49 CORRELATIONS DE LA QUANTITE DE PORTLANDITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN POUZZOLANE.....	143
FIGURE IV-50 CORRELATIONS DE LA QUANTITE DE PORTLANDITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN LAITIER.....	143
FIGURE IV-51 : POUZZOLANICITE DU LAITIER ET DE LA POUZZOLANE	144
FIGURE IV-52 (PHOTOS) OBSERVATIONS AU MEB DES PATES DE CIMENT HYDRATE (MORTIERS TYPE AIV).....	146
FIGURE IV-53 (PHOTOS) OBSERVATIONS AU MEB DES PATES DE CIMENT HYDRATE (MORTIERS TYPE AI, AII ET AIII).....	146
FIGURE IV-54 (PHOTOS) OBSERVATIONS AU MEB DES PATES DE CIMENT HYDRATE (MORTIERS TYPE BI, BII ET BIII).....	147
FIGURE IV-55 (PHOTOS) OBSERVATIONS AU MEB DES PATES DE CIMENT HYDRATE (MORTIERS TYPE BIV).....	147
FIGURE IV-56 INFLUENCES DES TYPES DES LIANTS SUR L'EVOLUTION DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES	149
FIGURE IV-57 INFLUENCES DES TYPES DES LIANTS SUR L'EVOLUTION DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES	149
FIGURE IV-58 INFLUENCES DU % D'AJOUTS SUR L'EVOLUTION DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES (MORTIERS TYPE A)	150
FIGURE IV-59 INFLUENCES DU % D'AJOUTS SUR L'EVOLUTION DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES (MORTIERS TYPE B)	151
FIGURE IV-60 CORRELATIONS ENTRE LE TAUX DE L'AJOUT POUZZOLANE ET LE DIAMETRE MOYEN DES PORES	152
FIGURE V-1 PERMEABILITE ET DEGRE DE PERMEABILITE A L'OXYGENE DES MORTIERS ETUDIES	156
FIGURE V-2 SCHEMAS REPRESENTATIFS DE MESURE DE CARBONATATION AU PERIMETRE D'UNE EPROUVETTE.....	158
FIGURE V-3 DEGRE ET RAPPORT DE CARBONATATION DES EPROUVETTES DE MORTIERS : TEMOIN, LIANTS BINAIRES ET LIANTS TERNAIRES	159
FIGURE V-4 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TEMOINS IMMERGE DANS (H ₂ SO ₄).....	162
FIGURE V-5 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TEMOINS IMMERGE DANS (HCl).....	162
FIGURE V-6 CHUTES DE RESISTANCE A LA COMPRESSION DES CIMENTS TEMOINS	163
FIGURE V-7 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TERNAIRES TYPE I IMMERGE DANS (HCl)	163
FIGURE V-8 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TERNAIRES TYPE I IMMERGE DANS (H ₂ SO ₄).....	164
FIGURE V-9 CHUTES DE RESISTANCE A LA COMPRESSION DES CIMENTS TERNAIRES TYPE I.....	164
FIGURE V-10 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TERNAIRES TYPE II IMMERGE DANS (HCl).....	164
FIGURE V-11 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TERNAIRES TYPE II IMMERGE DANS (H ₂ SO ₄).....	165
FIGURE V-12 CHUTES DE RESISTANCE A LA COMPRESSION DES CIMENTS TERNAIRES TYPE II	165
FIGURE V-13 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TERNAIRE TYPE III IMMERGE DANS (HCl)	166
FIGURE V-14 PERTES DE MASSE DES CIMENTS TERNAIRE TYPE III IMMERGE DANS (H ₂ SO ₄).....	166
FIGURE V-15 CHUTES DE RESISTANCE A LA COMPRESSION DES CIMENTS TERNAIRE TYPE III.....	166
FIGURE V-16 PROFONDEURS DE L'ALCALINITE REDUITE DES MORTIERS TYPE A (HCl 1%)	168
FIGURE V-17 PROFONDEURS DE L'ALCALINITE REDUITE DES MORTIERS TYPES A ET B (H ₂ SO ₄ /HCl)	168
FIGURE V-18 PROFONDEURS DE L'ALCALINITE REDUITE DES MORTIERS TYPES A ET B (H ₂ SO ₄ /HCl)	168
FIGURE V-19 ÉVOLUTIONS DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DANS DE DIFFERENTS MILIEUX DE CONSERVATION (MORTIERS TYPE A)	170
FIGURE V-20 ÉVOLUTIONS DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DANS DE DIFFERENTS MILIEUX DE CONSERVATION (MORTIERS TYPE B)	170
FIGURE V-21 ÉVOLUTIONS DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DES MORTIERS TEMOIN	170
FIGURE V-22 ÉVOLUTIONS DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DES DEUX TYPES DE MORTIERS (H ₂ SO ₄)	171
FIGURE V-23 ÉVOLUTIONS DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DES DEUX TYPES DE MORTIERS (HCl) ..	171
FIGURE V-24 INFLUENCES DU % ET DU TYPE D'AJOUT SUR L'EVOLUTION DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DES MORTIERS TYPE A (HCl)	171
FIGURE V-25 INFLUENCES DU % ET DU TYPE D'AJOUT SUR L'EVOLUTION DE LA POROSITE ET DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DES MORTIERS TYPE A (H ₂ SO ₄)	172
FIGURE V-26 COURBES ATG DE LA PATE DE CIMENT AI APRES 200 JOURS DE TEMPS DE CURE A LA SOLUTION H ₂ SO ₄ (3,5%)	174
FIGURE V-27 COURBES ATG DE LA PATE DE CIMENT AI APRES 200 JOURS DE TEMPS DE CURE A LA SOLUTION HCl (1%).....	174
FIGURE V-28 COURBES ATG DE LA PATE DE CIMENT BI APRES 200 JOURS DE TEMPS DE CURE A LA SOLUTION H ₂ SO ₄ (3,5%)	174
FIGURE V-29 COURBES ATG DE LA PATE DE CIMENT BI APRES 200 JOURS DE TEMPS DE CURE A LA SOLUTION HCl (1%).....	175

Liste des Abréviations

AFm : Monosulfoaluminate

C2S :Silicate bicalcique

C3S :Silicate tricalcique

C3A : Aluminate tricalcique

C4AF : Alumino-ferrite

CAH :Aluminate de calcium hydraté

CSH :Silicate de calcium hydraté

CH :Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

E/C :Rapport massique de l'eau de gâchage et du ciment anhydre

PaF :Perte au feu du ciment anhydre

Rc :Résistance en compression du mortier MPa

Rf :Résistance en flexion du mortier MPa

ρ :Masse volumique apparente Kg/m³

RAP : Rapport d'activité pouzzolanique

IAP :Indice d'activité pouzzolanique

H₂SO₄ : Acide sulfatique

HCl : Acide chlorhydrique

α : L'indice d'activité hydraulique

Ib :indice de basicité (activité) du laitier

OPC : ciment témoin

CTL :ciment témoin au laitier

CTP :ciment témoin au pouzolane

CTC :ciment témoin au calcaire

K :Perméabilité

MIP : microporosité par intrusion de mercure

MEB : microscope électronique à balayage

ATG :Analyse Thermogravimétrique

DSC :Calorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry)

EDS :Analyse par diffraction des rayons X

ملخص:

في صناعة الأسمنت، أصبح البحث عن الرابط الأقل تكلفة باستخدام النفايات الصناعية والموارد الطبيعية مصدر قلق كبير في معالجة العجز في تصنيع الإسمنت البورتلاندي. يندرج هذا المشروع البحثي في هذا السياق و هو يهدف لتطوير روابط هيدروليكية جديدة (اسمنت ثنائي، اسمنت ثلاثي) باستخدام المكون الرئيسي- الكلنكر- في تركيبة مع العديد من الاضافات المعدنية الطبيعية المتواجدة محليا- البوزلان البركاني والحجر الجيري-، أو بقايا المنتجات الصناعية- صناعة الحديد و الصلب-: خبث الفرن العالي.

يتناول الجزء التجريبي بداية وصف و تعيين خصائص المواد الاولية المستعملة ، وإجراء الاختبارات على الإسمنت الحبيبي، على عجينة الاسمنت خلال و بعد تصلبها وعلى المونة العادية-المقننة-. تم تصميم هذا العمل في المقام الأول لدراسة آثار الاضافات المعدنية مثل البوزولان و خبث الفرن العالي (المضافات النشطة كيميائيا) والحجر الجيري (المضاف الخامل كيميائيا) بدلالة نعومتهم على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية ومثانة الملاط المنتج وفقا لمجموعات مختلفة على أساس هذه الإضافات. مما سيسهل من تحديد النسب-التراكيز- المثلى للإسمنت الثنائي و للإسمنت الثلاثي، والأكثر أداء، سواء من حيث المقاومة او المتانة.

تمت ملاحظة البنية و الخصائص المجهرية الداخلية باستعمال المجهر الإلكتروني و الأشعة السينية وكذا التحليلات الحرارية التي تسمح لنا بقياس كمية البورتلانديت الناتج. هذه التقنيات تسمح ايضا بمعرفة مدى تدهور البنية الداخلية للمادة في اوساط بها محاليل كيميائية عدائية بتراكيز مختلفة (حامض الكبريتيك H_2SO_4 -3.5% و حمض الهيدروكلوريك HCl -1%).

أظهرت النتائج التجريبية مردود عالي لجميع التركيبات المدروسة مع فوائد اقتصادية وبيئية مهمة. على مستوى البنية الداخلية تم التوصل الى ان استعمال خبث الافران في صناعة الاسمنت الثلاثي اكثر فائدة بالمقارنة مع البوزولان في جميع الاعمار (5 % في 28 يوم و 24% بعد 3 سنوات).

على مستوى نتائج المقاومة الميكانيكية تم التوصل الى وجود علاقة خطية بين نتاج النشاط الكيميائي- البوزولاني- للمضافات النشطة و نسبتيهما الكيميائية C/S, بواسطة التجارب المجهرية للبنية الداخلية تم التوصل ايضا الى علاقات خطية مستقلة بين نسبة المضافات النشطة (خبث الافران و البوزولان) و :

1/ نسبة البورتلانديت (تطور درجة الهدرجة لعجينة الاسمنت -التفاعلات الكيميائية-).

2/ متوسط قطر المسامات- الفراغات- ;

ما يؤكد تأثير العوامل المذكورة سالفًا الترابط المجهرية. كما انها تعتبر مؤشرات فعلية عن مدى تقدم التفاعلات الكيميائية للهدرجة، هذه التطورات معبر عنها بالفائدة العالية في المقاومة الميكانيكية خلال الزمن خاصة بالنسبة للإسمنت الثلاثي الذي يحوي نسب عالية من خبث الافران (مقاومة 28 يوم = 52.5 ميغا باسكال و مقاومة 1 سنة = 80 ميغا باسكال).

بالنسبة لتجارب الديمومة في الاوساط الكيميائية العدائية نلاحظ تحسن في اداء جميع انواع الاسمنت الثلاثي بوجود المضافات سواء الناشطة او الخاملة كيميائيا.

الكلمات المفتاح: روابط مائية، المونة ، دراسة خواص، مضافات، اسمنت ثلاثي، التحليلات الحرارية ، الاشعة السينية ، الديمومة.

Résumé :

Dans l'industrie cimentaire, la recherche d'un liant moins coûteux en utilisant des déchets industriels et des ressources naturelles est devenue une inquiétude capitale pour pallier au déficit dans la fabrication du ciment Portland. Notre projet de recherche s'inscrit dans ce contexte, il a pour intérêt principale l'étude des effets du taux d'incorporation d'ajouts minéraux tels que : Pouzzolane (ajout actif), calcaire (ajout inerte) et le laitier des hauts fourneaux (ajout actif) avec différentes surfaces spécifiques sur les propriétés physico-mécaniques et la durabilité des éco-mortiers élaborés selon de différentes combinaisons (à base de ces ajouts).

La partie expérimentale du présent travail de recherche consiste à caractériser les éléments de départ, à réaliser des essais sur ciments anhydres, sur pâtes de ciment à l'état durci et sur mortier normal. La microstructure est observée par microscopie électronique et par diffraction X. Les analyses thermiques gravimétriques(ATG) permettent de quantifier la Portlandite. Ces techniques sont aussi utilisées pour quantifier les dégradations dans les milieux agressifs (acide sulfurique H_2SO_4 - 3.5%- et acide chlorhydrique HCl – 1%-).

Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence de hautes performances pour toutes les formulations étudiées avec des intérêts économiques et écologiques importantes.

Sur le plan macroscopique, des rapports d'activité Pouzzolanique ont été déduits, l'activité de l'ajout laitier est supérieure à celle de la pouzzolane à toute âges (05% à 28 jours et 24% après 3ans) ; une corrélation linéaire a été obtenue entre le rapport d'activité Pouzzolanique des deux ajouts actifs et leurs rapports chimiques C/S. À travers les essais microscopiques, des corrélations linéaires, ont été obtenues entre les taux des ajouts actifs et:

- 1- La quantité de Portlandite (l'évolution du degré d'hydratation des pâtes de liants),
- 2- Le diamètre moyen des pores ;

Ce qui confirme la pertinence de ces paramètres comme indicateurs de l'avancement des réactions d'hydratation. Ces évolutions correspondent à un gain important de grandeurs mécanique, mesurés à l'échelle macroscopique, au cours du temps, où l'on constate des réponses mécaniques en faveur de l'ajout laitier par rapport à la pouzzolane ($R_{C28} = 52,5$ MPa et $R_{c_{1an}} = 80$ MPa). Pour la durabilité des liants préparés, on note, tout au plus, une capacité de résistance plus élevée et une amélioration de la bonne tenue dans l'environnement d'agressions chimiques; ceci est attribuable à l'effet d'hydratation développé par les ajouts actifs.

Mots-clés: liants hydrauliques, mortier, caractérisation, ajouts, ciment ternaire, ATG, diffraction X, durabilité.

Abstract:

In the cement industry, the search for a cheaper binder using industrial waste and natural resources has become a major concern to offset a deficit in the manufacture of Portland cement. Our research project is a part of this context, its main purpose is to study the effects of the rate of incorporation of mineral additions such as: Pozzolane (active addition), limestone (inert addition), and blast furnaces slag (active addition) with different specific surface areas. So, their influence on the physical, mechanical properties and durability of eco-makers elaborated in different combinations (based on these additions) is assessed.

The experimental part of this research work consists in characterizing the (preliminary) elements, carrying out tests on anhydrous cement, on hardened cement pastes and on normal mortars. The microstructure is observed by electron microscopy and by X-ray diffraction. Gravimetric thermal analyzes (ATG) make it possible to quantify Portlandite. These techniques are used to characterize degradations in aggressive media (sulfuric acid H₂SO₄- 3.5%- and hydrochloric acid HCl- 1%-).

The experimental results made it possible to highlight better performances for all the formulations studied with important economic and especially ecological interests.

At the macroscopic level, reports of pozzolana activity has been deduced, the activity of slag addition is greater than that of pozzolan at any given time (05% at 28 days and 24% after 3 years); a linear correlation was obtained between the pozzolana activity ratio of the two active additions and their C / S chemical ratios. Through microscopic tests, linear, independent correlations were obtained between the active addition rates and:

The amount of Portlandite (the evolution of the degree of hydration of the binder pastes) and the average diameter of the pores; confirming the relevance of these parameters as indicators of the progress of hydration reactions. These evolution corresponds to a significant gain in mechanical magnitudes, measured on a macroscopic scale, by the expiration of time, where mechanical responses are found in favor of the addition of slag with respect to pozzolans ($R_{C_{28days}} = 52, 5 \text{ MPa}$ and $R_{C_{1year}} = 80 \text{ MPa}$).

For the durability of the binders prepared, there is at most a higher resistance capacity and improved sustainability in chemically aggressive media attributed to the hydration effect developed by the active additions.

Keywords: hydraulic binders, mortars, characterization, additives, ternary cement, ATG, X-ray diffraction, durability.

INTRODUCTION

Mise En Contexte:

Les analyses de cycle de vie des structures en béton montrent que, parmi les différents constituants du béton, le ciment représente la source principale d'impact sur l'environnement et des émissions de gaz à effet de serre en particulier (Flower and Sanjayan, 2007); (Habert and Roussel, 2008); (Bentz et al., 2010). Cette part importante du ciment dans les émissions de CO₂ du béton est due aux fortes émissions liées à sa production en cimenterie. En effet, la quantité de CO₂ émise lors de la fabrication du ciment correspond en moyenne mondiale à 810 kg de CO₂ émis par tonne de clinker. Ce qui correspond à environ 900 g de CO₂ émis par jour, par habitant, dans la mesure où la consommation moyenne mondiale du ciment, enregistrée en 2010, est d'environ 400 kg de ciment par an, par habitant (Association, 2010). Le ciment apparaît donc comme un paramètre clé pour réduire les émissions de CO₂, et plus généralement l'impact environnemental du matériau « béton ». La réduction des émissions peut être entreprise en cimenteries en améliorant les performances des procédés de cuisson. L'industrie cimentière européenne a ainsi atteint le niveau de 600 kg de CO₂ par tonne de ciment (Habert and Roussel, 2008). Elle peut aussi être entreprise par la réduction du dosage en clinker du ciment au profit d'additions minérales : fillers calcaires, ajouts Pouzzolaniques (fumées de silice, cendres volantes, schistes calcinés) ou ajouts potentiellement hydrauliques (laitiers de haut-fourneau). C'est ainsi que les différents types de ciment sont obtenus (EN, 2011). En moyenne, ces ciments avec ajouts pourraient réduire d'environ 21 % les émissions mondiales dues au clinker. Cependant, dans les faits, cette dernière solution est restée peu efficace en France dans la mesure où le clinker représente encore plus de 80 % des 18 millions de tonnes de ciments produites en 2010 (Younsi, 2011).

Le ciment est nécessaire à la fabrication du béton. En matière d'énergie nécessaire à sa production, le ciment se classe au troisième rang de tous les matériaux, devancé seulement par l'acier et l'aluminium. La préoccupation majeure de l'industrie cimentière pour pallier problèmes liés à la fabrication du ciment Portland consiste à produire un ciment de qualité, à un coût concurrentiel et dans le respect des normes environnementales, en utilisant des déchets industriels et des ressources naturelles.

Dans l'industrie de ciment lorsqu'un des ajouts cimentaires est ajouté au ciment, ce dernier est dit « binaire » et s'il y'en a deux ajouts il est appelé « ternaire ». Cette approche qui consiste à unir divers matériaux cimentaires existe depuis le début des années 80.

La production des ciments contenant des ajouts minéraux à caractère Pouzzolanique tend à se développer dans notre pays, ce qui répond au souci de valoriser les déchets industriels abondants avec une dimension économique. Parmi les ajouts Pouzzolaniques utilisés dans l'industrie cimentière en Algérie, on trouve la pouzzolane naturelle de Beni-Saf, produit du volcanisme (région située dans l'Ouest algérien), qui est disponible en grande quantité. Quant aux déchets industriels, on peut citer le laitier granulé de l'unité métallurgique d'Annaba, qui est le principal sous-produit de l'industrie sidérurgique, généré lors de la fabrication de la fonte dans les hauts-fourneaux, et finalement le calcaire qui se trouve au niveau de plusieurs gisements algériens.

Depuis quelques années que l'industrie du béton se montre de plus en plus réceptive à cette nouvelle façon de faire le béton. En plus, procurer une très grande durabilité, le ciment ternaire permet au béton d'être plus imperméable aux agressions chimiques afin de poursuivre sa performance mécanique même après la période de mûrissement normale de 28 jours. La conception d'un béton est extrêmement liée à l'environnement dans lequel il va être exposé durant la vie d'un ouvrage. Certains ions dans un environnement aqueux peuvent être néfastes pour le ciment hydraté et par conséquent pour l'intégrité du béton.

En effet, le ciment hydraté est poreux et sa porosité est partiellement ou complètement saturée d'une solution dite interstitielle. L'observation des structures en béton dégradées ou des investigations expérimentales aux laboratoires ont permis de mieux comprendre l'effet de ces attaques chimiques.

Il s'est avéré que les attaques du béton par les sulfates provoquent des fissurations et des éclatements, tandis que les attaques aux acides provoquent des dissolutions et des érosions ou tous ces mécanismes peuvent à la limite compromettre l'aptitude au service des ouvrages concernés. Les sources d'acides peuvent être différentes, et multiples parmi les plus fréquentes, on cite les eaux naturelles dans les tourbières et les marécages, où le pH peut s'abaisser jusqu'à 4, les milieux industriels, les milieux agroalimentaires, les réseaux d'égouts ainsi que les pluies acides dont les deux principaux polluants sont l'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO₃ et l'acide sulfurique H₂SO₄.

À l'heure actuelle, les études entreprises dans le domaine « durabilité » du béton et le domaine « environnement » ont conduit à proposer des dispositions constructives où à concevoir de nouveaux matériaux tout en gardant à l'esprit l'aspect technico-économique et cela pour répondre à un objectif de résistance du matériau dans un environnement donné et une durée d'exposition définie, c'est pourquoi, le recours aux ajouts minéraux est

certainement la voie la plus prometteuse à suivre afin d'assurer un développement durable du béton.

De nos jours, l'utilisation de mélanges d'ajouts dans le ciment « ternaire » comme solution valable dans le domaine de génie civil (bâtiments et travaux publics) est de plus en plus répandue dans le monde, car ces mélanges permettent aux effets bénéfiques d'un ajout cimentaire donné de compenser les inconvénients que pourrait présenter un autre.

Le présent sujet de recherche s'inscrit dans ce contexte, il porte sur l'étude du comportement mécanique et la durabilité des mortiers confectionnés à partir de nouveaux liants hydrauliques composés d'un ciment portland en combinaison avec plusieurs ajouts minéraux, naturels ou sous-produits industriels locaux (pouzzolane naturelle, laitier granulé de haut-fourneau et le calcaire), prenant en compte l'effet de la variation des surfaces spécifique de ces ajouts. L'objectif principal de cette thèse vise à élucider et quantifier ces mécanismes d'interaction. Également, on s'intéresse à l'influence de ces interactions sur les propriétés de transport comme la perméabilité à l'eau, à l'oxygène et à la diffusion des ions des solutions agressives ainsi; la résistivité sur les évolutions de la microstructure engendrées (porosité et modification des phases de la matrice cimentaire...Etc.).

Pour répondre à ces objectifs, un programme expérimental a été mené sur un ensemble de mortiers représentatifs de ceux qui peuvent être utilisés in situ (avec ou sans additions minérales), mais aussi sur des pâtes (avec ou sans additions minérales). Les propriétés de ses matériaux (macroscopiques ou microscopiques) ainsi que les interactions ont été déterminées à différents temps de durcissement et selon les conditions de cure appropriées. La diffusion des espèces s'est faite de manière à pouvoir comparer les résultats en conditions expérimentales accélérées et naturelles. Des calculs associant les résultats des essais expérimentaux et des différentes analyses ont été faits afin de quantifier les évolutions de phases de la matrice cimentaire à différents âges, selon l'environnement de conservation (sain ou attaqué).

Structure Du Document

La thèse est composée d'une revue de la littérature et de trois chapitres de la partie expérimentale portants chacun sur des thèmes particuliers, la première partie est présentée aux chapitres I et II qui proposent une revue de la documentation scientifique se restituant au remplacement pondéral du clinker par des ajouts minéraux et les caractéristiques fondamentales de la matrice cimentaire. Le second chapitre expose l'état actuel des connaissances sur la dégradation des matériaux cimentaires par la carbonatation, la diffusion d'ions chlorure ou la diffusion d'ions sulfate.

Le troisième chapitre décrit précisément le projet de recherche, la problématique faisant ressortir l'originalité du travail et justifie la campagne expérimentale et les matériaux utilisés dans cette étude, leurs caractéristiques et les méthodologies de recherche adoptées sont également présentés.

Le chapitre IV est consacré à la présentation des caractérisations des mélanges des ciments préparés et à la présentation des résultats des tests de macro et microstructure des mortiers normalisés confectionnés et conservés dans des conditions de cure normalisée.

Le chapitre V présente une synthèse des résultats obtenus de la durabilité, la perméabilité à l'oxygène, les profondeurs de carbonatation, la perte de masse et la perte de résistance après immersion dans des solutions agressives, permettant la comparaison entre les matériaux de référence (appelé sain) et les matériaux en milieu agressive (attaqué). L'effet des additions, le taux de substitution, leurs surfaces spécifiques ainsi que le temps de cure est aussi montré à travers des essais de microstructure (ATG), et la Microporosémitrie.

Le chapitre VI conclut sur les originalités apportées par cette étude ainsi les aboutissements de nos travaux de recherches et présente quelques perspectives à ce travail.

Chapter I : Propriétés fondamentales Des Ciments

I.1 Production Et Propriétés Des Ciments

I.1.1 Introduction

Avant de lancer toute étude, il convient d'examiner ce qui a été fait précédemment dans la littérature afin de mener une campagne expérimentale novatrice. Le ciment a toujours été un composant primordial dans la conception des bétons puisque ses hydrates apportent la cohésion du squelette granulaire, donc la tenue physique et mécanique du matériau et de la structure en béton. La stabilité des propriétés mécaniques d'un béton repose en grande partie sur la stabilité des hydrates du ciment. De ce fait, il est nécessaire de s'assurer du bon comportement à long terme des hydrates du ciment pour garantir une bonne tenue de la structure en béton.

Ainsi, le ciment Portland est le ciment le plus couramment utilisé dans l'industrie du béton. Il s'agit d'un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise par suite de réactions et processus d'hydratation et qui après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau (Jauberthie et al., 1998a)

Conformément à la norme européenne (EN, 2011), le ciment est gâché et mélangé avec des granulats et de l'eau de façon appropriée, doit être capable de produire un mortier ou un béton.

L'utilisation de résidus industriels récupérés et recyclés, tels que les ajouts cimentaires et les gisements de ressources naturelles tels que la pouzzolane et le calcaire, comme produits de remplacement partiel du ciment Portland dans le béton, permet de réduire les émissions des gaz à effet de serre et se traduit par la fabrication d'un béton non polluant et durable sur le plan environnemental. La minimisation de l'élimination de ces résidus industriels et la diminution de la demande en ressources présentent généralement une durée de vie plus longue que le béton « traditionnel »(Younsi, 2011).

Nous présenterons, dans ce chapitre, le ciment Portland à l'état anhydre et à l'état hydraté, les différents aspects de la microstructure de la pâte de ciment durcie et l'influence des ajouts cimentaires.

I.1.2 Constituants Du Ciment

Les ciments sont des liants hydrauliques, formés de constituants anhydres, cristallisés ou vitreux. Ils résultent du broyage et de l'homogénéisation de divers composants qui sont essentiellement : le clinker et les additions minérales telles que le laitier granulé de haut-fourneau, les pouzzolanes naturelles et naturelles calcinées (artificielles), les cendres volantes, les schistes calcinés, les calcaires, les fumées de silice et les additifs. À ces minéraux, est ajouté un régulateur de prise dont le rôle est de retarder la réaction d'hydratation du clinker pour permettre la manipulation du béton frais. Il s'agit du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de (CaSO_4) à l'état naturel ou artificiel.

I.1.3 Processus De Fabrication:

La fabrication du ciment est un procédé complexe qui exige un savoir-faire, une maîtrise des outils et des techniques de production, des contrôles rigoureux et continus de la qualité. Ce procédé comporte les étapes de fabrication suivantes :

I.1.3.1 L'extraction Et La Préparation Des Matières Premières:

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique ou encore par ripage au bulldozer. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage. Pour produire des ciments de qualités constantes, les matières premières doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière dans le temps.

Mais si elle peut varier d'une cimenterie à l'autre en fonction de la qualité du gisement exploité, la composition du cru reste dans des proportions bien définies (Kerbouche et al., 2009):

-Carbonate de calcium (CaCO_3) de 77 à 83%.

-Silice (SiO_2): de 13 à 14%.

-Alumine (Al_2O_3): de 2 à 4%.

-Oxyde ferrique (Fe_2O_3) de 1,5 à 3 %.

La roche est échantillonnée en continu pour déterminer la quantité des différents ajouts nécessaires (oxyde de fer, alumine et silice). Le mélange est ensuite réalisé dans un hall de pré homogénéisation où la matière est disposée en couches horizontales superposées puis reprises verticalement (Kerbouche et al., 2009).

I.1.3.2 Le Séchage Et Le Broyage

Pour favoriser les réactions chimiques qui suivent, les matières premières doivent être séchées et broyées très finement (quelques microns) dans des broyeurs à boulets ou dans des broyeurs à meules verticaux. Ces derniers, plus récents, sont plus économiques en énergie et permettent un séchage plus efficace. Ensuite, 3 voies sont possibles : la voie humide, la voie sèche et semi sèche. La première est plus ancienne et implique une grande consommation d'énergie pour évaporer l'eau excédentaire. Dans ces procédés, les matières premières sont parfaitement homogénéisées et séchées lors de l'opération de broyage afin d'obtenir la farine. Celle-ci peut être introduite directement dans le four sous forme pulvérulente (voie sèche), ou préalablement transformée en "granules" par humidification (voie semi-sèche).

I.1.3.3 La Cuisson :

La cuisson se fait à une température voisine de 1450°C dans un four rotatif, long cylindre tournant de 1,5 à 3 tours/minute et légèrement incliné. La matière chemine lentement et se préchauffe le cru à environ 800°C. À la sortie du four, un refroidisseur à grille permet d'assurer la trempe des nodules incandescents et de les ramener à une température d'environ 100°C. Tout au long de la cuisson, un ensemble de réactions physico-chimiques conduit à l'obtention du clinker, l'argile se scinde en ses constituantes silices et alumine qui se combinent à la chaux pour former des silicates et aluminates de chaux. Ce phénomène progressif constitue la Clinkérisation.

I.1.4 Types De Ciments

Le type informe sur les constituants entrant dans la composition du ciment et fixe les limites de leurs proportions. Celles-ci sont rapportées au noyau du ciment, c'est-à-dire à l'ensemble formé par le clinker, les constituants autres que le clinker et les constituants secondaires, à l'exclusion des sulfates de calcium et les additifs. On a par convention (Baron et al., 1996):
(Clinker) + (autres constituants) + (constituants secondaires) = 100.

Les principales catégories de ciment sont classées ci-après selon la norme (EN, 2011).

Tableau I-1 Désignation des différents types de ciment en fonction de leur composition

	Cim. Portland	Ciment Portland composé		Ciment de haut fourneau			Ciment pozzolanique		Ciment au laitier et aux cendres	
	CPA-CEM I	CPJ-CEM II/A	CPJ-CEM II/B	CHF-CEM III/A	CHF-CEM III/B	CLK-CEM III/C	CPZ-CEM IV/A	CPZ-CEM IV/B	CLC-CEM V/A	CLC-CEM V/B
Clinker (K)	/95%	/80% ≤94%	/65% ≤79%	/35% ≤64%	/20% ≤34%	/5% ≤19%	/65% ≤90%	/45% ≤64%	/40% ≤64%	/20% ≤39%
Laitier (S)	*	6%≤	21%≤	/36% ≤65%	/66% ≤80%	/81% ≤95%	*	*	/18% ≤30%	/31% ≤50%
Pouzzolanes (Z)	*	total	total	*	*	*	10% ≤ total	36% ≤ total	18% ≤ total	31% ≤ total
Cendre siliceuses (V)	*	≤20%	≤35%	*	*	*	≤35% (fumée ≤10%)	≤55% (fumée ≤10%)	≤30%	≤50%
Fumée de silice (D)	*	(fumée	(fumée	*	*	*	*	*	*	*
Cendres calciques (W)	*	de	de	*	*	*	*	*	*	*
Schistes (T)	*	silice	silice	*	*	*	*	*	*	*
Calcaires (L)	*	≤10%)	≤10%)	*	*	*	*	*	*	*
Fillers (F)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Le Ciment Portland Artificiel

Le ciment Portland s'obtient par broyage d'une roche artificielle, le clinker (K), à laquelle on mélange environ 5 % de sulfate de calcium destiné à réguler la prise.

Le Clinker (K)

Le clinker est le principal constituant des ciments courants. Il est produit par cuisson (Clinkérisation) vers 1450 °C d'un mélange convenablement dosé et homogénéisé de calcaire (80 % environ) et d'argile (20 % environ). Sa fabrication peut être réalisée selon quatre méthodes : par voie humide, semi-humide, sèche (la plus courante) et semi-sèche.

Le clinker est principalement composé d'oxydes métalliques, les quatre principaux : l'oxyde de calcium (CaO), de silicium (SiO₂), d'aluminium (Al₂O₃) et de fer (Fe₂O₃) représentant environ 95 % en masse. La composition chimique moyenne du clinker est présentée dans le Tableau 2.1.

Tableau I-2 : Composition chimique du clinker de ciment Portland ordinaire (Taylor, 1997)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
%	19-25	2-9	1-5	62-67	0-3	1-3	0,6	0,2

Le rapport en masse (CaO)/ (SiO₂) ne doit pas être inférieur à 2,0 et la teneur en oxyde de magnésium (MgO) ne doit pas dépasser 5,0 % en masse (EN, 2011).

On calcule, à partir de ces éléments simples, certains modules caractéristiques. Ces modules sont importants pour le bon contrôle de la régularité de la fabrication dans les cimenteries, afin d'obtenir un clinker de qualité constante (Scientific et al., 1978).

- Module hydraulique (M_a), compris entre 1,7 et 2,3 :

$$M_a = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

- Module silicique (M_b), compris entre 2 et 3 :

$$M_b = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

- Module alumine ferrique (M_c), compris entre 1,5 et 2,5 :

$$M_c = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

- Le degré de saturation en chaux (M_s), compris entre 0,90 et 0,95 :

$$M_s = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

C'est le rapport de la chaux (CaO) totale présente à la chaux susceptible de se combiner totalement avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde ferrique (Fe₂O₃).

La réaction du mélange finement broyé de carbonate de calcium (CaCO₃) et d'argile (kaolin) conduit à la décarbonatation du CaCO₃, à l'élimination de l'eau du kaolin et à la réaction de CaO avec les produits de l'argile pour former des silicates et des aluminates de calcium.

Divers composés chimiques se forment, dont les principaux sont :

- ✓ le silicate tricalcique, 3CaO.SiO₂ : C₃S.
- ✓ Le silicate bicalcique, 2CaO.SiO₂ : C₂S.
- ✓ L'aluminate tricalcique, 3CaO.Al₂O₃ : C₃A.

✓ L'alumine-ferrite tétracalcique, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: C_4AF .

Le clinker Portland est un matériau hydraulique qui doit être constitué d'au moins deux tiers, en masse, de silicates de calcium $[(\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2]$ et $[(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2]$, la partie restante contenant de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres oxydes (EN, 2011).

Parmi les quatre composants minéralogiques du clinker, ce sont surtout les silicates de calcium (C_3S et C_2S) qui génèrent les performances mécaniques, C_3A et C_4AF permettent surtout la fabrication du clinker à une température industriellement réalisable (± 1450 °C).

La composition minéralogique moyenne du clinker est comprise dans les limites suivantes (Tableau 2.2) :

Tableau -I-3 : Composition minéralogique moyenne du clinker (Amde et al., 2007)

Minéral	Alite C_3S	Bélite C_2S	Célite C_3A	Félite C_4AF
Proportion en masse (%)	60-65	10-20	8-12	8-10

La détermination numérique de la composition des phases du clinker d'après bogue (zur Strassen, 1957) , est la suivante:

✓ Le silicate tricalcique ($3\text{C}_a\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) :

$$\text{C}_3\text{S} = 4,07 \cdot \text{CaO} - 7,6 \cdot \text{SiO}_2 - 1,43 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 6,72 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$$

✓ Le silicate bicalcique ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) :

$$\text{C}_2\text{S} = 2,87 \cdot \text{SiO}_2 - 0,75 \cdot \text{C}_3\text{S} ; \text{ dans le cas où } \text{C}_2\text{S} \text{ est négatif, alors } \text{C}_3\text{S} = 3,80 \cdot \text{SiO}_2$$

✓ L'aluminate tricalcique ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) :

$$\text{C}_3\text{A} = 2,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,69 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$

✓ L'alumine-ferrite tétracalcique ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) :

$$\text{C}_4\text{AF} = 3,04 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$

La composition minéralogique du clinker peut être déterminée par d'autres moyens plus ou moins précis : microscope optique et diffraction X.

Les propriétés des différents minéraux sont données par le Tableau 2.3.

Ces composés sont refroidis, très finement co-broyés avec du sulfate de calcium pour former le ciment. La granulométrie de la poudre du ciment varie de moins $1\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ (Amde et al., 2007) **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** ; (Diamond, 2004).

Tableau I-4 Propriétés des principaux constituants du CEM I (Mercier et al., 1999)

Composants	Alite	Bélite	Célite	Félite
Composition Chimique	Silicate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C3S)	Silicate bicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C2S)	Aluminate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A)	Alumino-ferrite tétracalcique $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF)
Taux d'hydratation	Rapide (heures)	Lent (semaines)	Instantané	Très rapide (1 jour)
Développement de la résistance	Rapide (jours)	Lent	Très rapide (1 jour)	Très rapide (1 jour)
Chaleur d'hydratation	Moyenne (≈ 500 j/g)	Basse (≈ 250 j/g)	Très haute (≈ 850 j/g)	Moyenne (≈ 450 j/g)
Remarques	Constitue les caractéristiques du CEM I	Contribue à l'augmentation des résistances à long terme	Instable dans l'eau, sensible aux attaques des sulfates	Donne au ciment la couleur grise

I.2 Microstructure D'une Pate De Ciment Hydratée

I.2.1 Introduction

L'hydratation d'un ciment est le processus de transformation d'une suspension de particules en un solide dur et résistant. Au cours de cette réaction, la microstructure se construit ainsi que le réseau poreux. Cette réaction physico-chimique obéit à des lois de thermodynamique et de cinétique. La complexité de l'hydratation vient du fait qu'elle est composée de bon nombre de réactions élémentaires généralement bien décrites dans la littérature ((Uchikawa et al., 1985) ; (Saillio, 2012)).

I.2.2 Hydratation du ciment

I.2.2.1 Hydratation des silicates

La Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Au contact de l'eau, les silicates se dissolvent sous forme d'ions : Ca^{+2} , OH^- et $\text{H}_2\text{SiO}_2^{-4}$. Ceux-ci interagissent alors entre eux et forment des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ces réactions sont exothermiques et peuvent servir de catalyseur à la réaction d'hydratation. Dans le cas du C_2S , la cinétique d'hydratation est plus lente et la quantité de Portlandite formée est plus faible.

À titre indicatif, les équations des réactions d'hydratation des silicates peuvent s'écrire, sans prendre en compte la stoechiométrie du système, comme suit :



C'est la phase la plus soluble parmi tous les hydrates. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 1,6 g/L ce qui correspond à un pH de 12,6 (pour une température de 20 °C). Son équilibre de dissolution est responsable du maintien du pH élevé dans la solution interstitielle avec la présence d'ions alcalins (sodium ou potassium).

Sa structure est très cristallisée. Elle se présente sous forme de cristaux hexagonaux (Figure I.1). Elle est constituée de plans d'ions calcium en environnement octaédrique assuré par 3 ions OH^- ce qui constitue un feuillet répété à l'infini selon l'axe perpendiculaire au plan (Saillio, 2012).

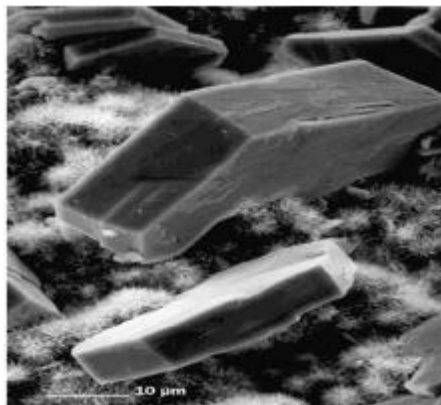
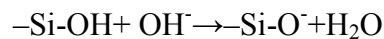


Figure I-1 Photo prise au microscope électronique à balayage de cristaux de Portlandite ainsi que des C-S-H (Thiery et al., 2007)

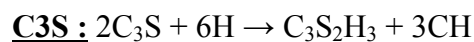
Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les C-S-H sont très peu solubles dans une solution saturée par rapport à la Portlandite (1 mg/L). Mais lorsque le pH diminue et descend en dessous de 10, ils se dissolvent au profit de la formation de la silice dont la solubilité est moindre.

Les C-S-H présentent une structure lamellaire (Taylor, 1997) (Nonat, 2004). Chaque feuillet est composé d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdre de silicate. Les feuillets sont superposés les uns aux autres, l'espace inter-feuillet est occupé par des molécules d'eau ainsi que quelques ions calciums. Les C-S-H sont de très petite taille (5 à 60 nm) conduisant à une surface spécifique très élevée (250 m²/g évalués par l'adsorption/désorption d'azote) (Pressler et al., 1961). De plus, leur surface de contact est jalonnée de silicates dont le groupement silanol (s'il n'est pas engagé dans une liaison avec un autre tétraèdre) est chargé négativement du fait du pH basique de la solution interstitielle.



La densité de sites de type $-\text{Si-OH}$ à la surface est fixée par la structure. Elle est évaluée selon les auteurs (Viallis-Terrisse, 2000) (Viallis-Terrisse et al., 2001) à 4,8 sites/nm². Donc à haut pH, la plupart des sites est ionisée ce qui donne une densité de charges négative par unité de surface très élevée. Cette propriété est à l'origine de la cohésion du ciment (les propriétés de résistance mécanique) (Van Damme et al., 1998) (Saillio, 2012).



Le type de C-S-H dépend de son origine (C₃S ou C₂S) et des conditions d'hydratation. De plus, le rapport E/C et le degré de maturation affecte la composition du gel de C-S-H.

La progression de la réaction d'hydratation peut être suivie avec des mesures de calorimétrie et de conductivité (Figure I-2). **L'hydratation des silicates peut être séparée en cinq périodes distinctes.**(Bresson, 2006)

-Période 1 : réactions initiales

Lorsque les silicates entrent en contact avec l'eau, les ions SiO_4^{4-} qui sont en surface des grains passent en solution (sous la forme de complexes $\text{H}_2\text{SiO}_2^{4-}$ ou $\text{H}_3\text{SiO}^{2-}$). La présence de ces ions fait alors augmenter la conductivité du milieu. Une couche protectrice de C-S-H enveloppe les grains ne permettant plus la réaction entre les silicates et l'eau.

-Période 2 : période d'induction

Durant cette période (appelée aussi période dormante) il y a peu d'activité chimique, ce qui se traduit par un faible dégagement de chaleur. La concentration en calcium croît alors que celle en silice décroît. La conductivité augmente toujours, mais elle est plus faible que dans la 1re période. Ainsi, il apparaît que des C-S-H dits métastables (C-S-H(m)) continuent de se former autour des grains de C₃S alors que la Portlandite ne se précipite pas. Cette période peut varier considérablement d'un type de mélange à l'autre.

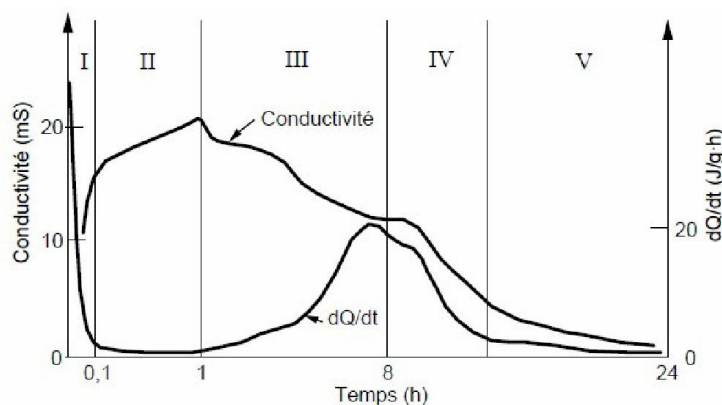


Figure I-2 Évolutions du dégagement de chaleur et de la conductivité électrique lors de l'hydratation d'une pâte de C3S. (Bresson, 2006)

-Période 3 : période d'accélération

Cette période est marquée par un fort dégagement de chaleur, ce qui se traduit par une activité chimique intense. En général, c'est durant cette période que survient la prise. Deux types de réactions mènent à la formation des C-S-H dit stables (C-S-H(s)) et de la Portlandite : soit par l'hydroxylation des C-S-H(m), soit par celle des C3S. La formation de ces hydrates fait diminuer les concentrations ioniques de la solution interstitielle, ce qui se traduit alors par une baisse de la conductivité (Figure I-2).

- Période 4 : période de décélération

La couche d'hydrates formée ne permet pas de réaction d'hydratation par diffusion. L'eau diffuse dans le matériau afin d'atteindre les composants anhydres du système, ralentissant alors considérablement la cinétique d'hydratation. Ceci correspond sur la courbe à une diminution de la chaleur dégagée. De même que pour la 3ème période, plus les hydrates se forment, moins il y a d'ions dans la solution interstitielle, ce qui entraîne une diminution de la conductivité.

-Période 5 : période de consolidation

Le ralentissement dû au caractère diffusion de la réaction d'hydratation, peut s'étaler sur des mois ou des années.

I.2.2.2 Les aluminates de calcium hydratés

Le premier type de phases aluminates représente les phases AFm. Ces phases dérivent de la structure de la Portlandite et apparaissent donc cristallisées. Certains ions calcium de valence (+II) sont substitués par des aluminiums de valence supérieure (+III). Le déficit de charge est

compensé dans l'espace inter-feuillet par des anions. Sans pollution extérieure, les anions sont des hydroxydes. En présence d'autres ions comme les sulfates, les carbonates ou les chlorures, ceux-ci vont se substituer aux ions hydroxydes pour former des composés monosubstitués (monosulfoaluminates). Selon les différents auteurs (Matschei et al., 2007) (Balonis et al., 2010), différentes solutions solides d'AFm peuvent coexister. Ce mécanisme de fixation d'anions est particulièrement important dans la diffusion d'espèces agressives (Saillio, 2012). Le deuxième type de phases aluminates représente les phases AFt (figure I-3) appelées ettringite. La structure de cette phase est très cristallisée et se différencie de celle des AFm. Elle est constituée de colonnes de cations coordonnées par les oxygènes des hydroxydes et des molécules d'eau. Les ions sulfates n'assurent pas de rôle dans la coordination des cations, mais uniquement dans le respect de l'électroneutralité (Saillio, 2012).



Figure I-3 photo au MEB d'une ettringite étendue dans un pore (Marchand et al., 2003)

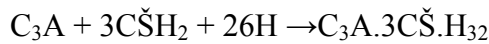
I.2.2.3 Hydratation des aluminates

L'hydratation des aluminates étant très rapide, les cimentiers ajoutent du sulfate sous forme de gypse au clinker pour contrôler ces réactions. Les hydrates issus du FerroAluminate C₄AF se déduisent de ceux du C₃A par substitution de l'alumine Al₂O₃ par de l'alumino-ferrite (Al₂O₃.Fe₂O₃) dans les formules chimiques. Pour cette raison, nous présentons seulement l'hydratation du C₃A. Ainsi, les réactions avec les aluminates se font en plusieurs étapes (Gagnon, 1998) :

-Étape 1 : Formation d'ettringite (phase AFt).

Avec l'absence d'ions sulfate, le C₃A s'hydraterait et formerait des aluminates hydratés appelés hydrogrenats. Cette réaction étant très rapide, on assisterait à une prise presque instantanée. $C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$

En présence d'eau, les aluminates réagissent avec le sulfate de gypse pour former de l'ettringite. En général, l'ettringite prend la forme d'aiguilles atteignant quelques dizaines de micromètres de long et un diamètre de l'ordre du micromètre (Figure I-4).

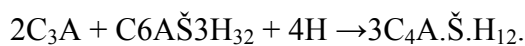


Avec : $\check{S} = SO_3$ (anhydride sulfurique)

Cette période de fort dégagement de chaleur correspond à la période de préinduction, ou période dormante. Une couche d'hydrates vient entourer les aluminates, qui forment alors une couche protectrice autour du grain. (Gagnon, 1998)

-Étape 2 : Transformation de l'ettringite en monosulfate de calcium hydraté

Dans la majorité de cas, le C_3A est en excès par rapport au gypse. Lorsque la source de gypse s'épuise, la concentration en sulfates de la solution baisse. L'ettringite devient alors instable et se dissout pour former du monosulfate de calcium hydraté (appelé AFm) (figure III-2) :



Cette période est aussi appelée période d'accélération : les réactions chimiques s'intensifient.

- Étape 3 : Hydratation des aluminates résiduels

Une fois que l'ettringite a fini sa transformation, les aluminates restants réagissent avec l'eau afin de donner trois types d'hydrates : C_2AH_8 , C_4AH_{13} et C_3AH_6 .

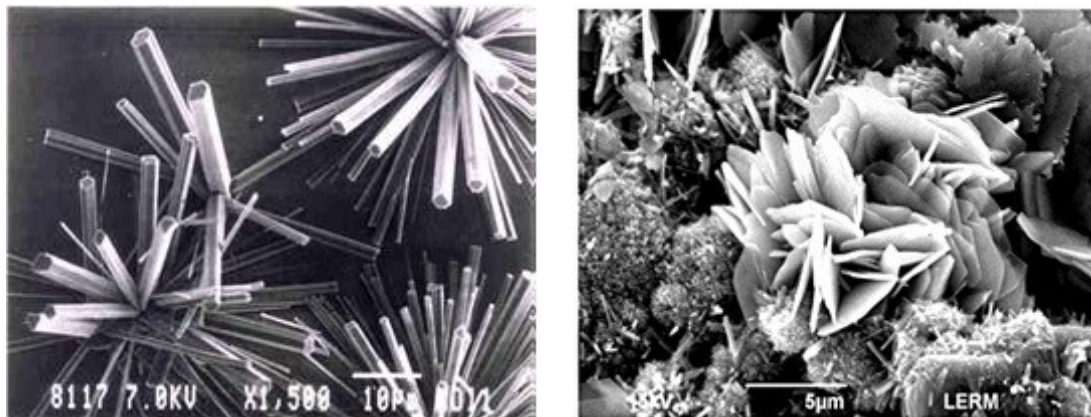


Figure I-4 Image MEB – gauche : (a) Ettringite AFt – droite : (b) monosulfate de calcium AFm. (Bresson, 2006)

I.2.2.4 Mécanismes d'hydratation d'un ciment Portland

Le C_3S s'hydrate rapidement et est largement responsable de la prise et du durcissement de la pâte, il assure la résistance initiale. Le C_2S s'hydrate lentement, il est responsable du gain en résistance à long terme (une semaine et plus). Le C_3A s'hydrate très rapidement, il libère

beaucoup de chaleur dans les premiers jours c'est pour cela qu'on ajoute du gypse afin de ralentir son hydratation, le C_3A contribue légèrement à la résistance initiale. Le C_4AF s'hydrate lentement et il contribue peu à la résistance mécanique.

L'hydratation du ciment Portland implique la réaction des quatre phases minérales qui le composent. Le ciment étant principalement composé de C_3S , son hydratation contrôle majoritairement la cinétique globale de l'hydratation. La Figure I-5 présente la courbe caractéristique de calorimétries isothermes d'un ciment qui peut être découpée en quatre périodes distinctes. Ces périodes peuvent être décrites de la manière suivante :

-Période 1 : réactions initiales.

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment et dure quelques minutes. Le C_3S et le C_3A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables). Dans cette période les sels solubles et une partie de ciment se dissolvent et libèrent des ions tels que Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , OH^- , SiO_x-n , $Al(OH)^{4-}$, SO_4^{-2} , etc. La dissolution est rapide et exothermique et un pic de flux thermique apparaît.

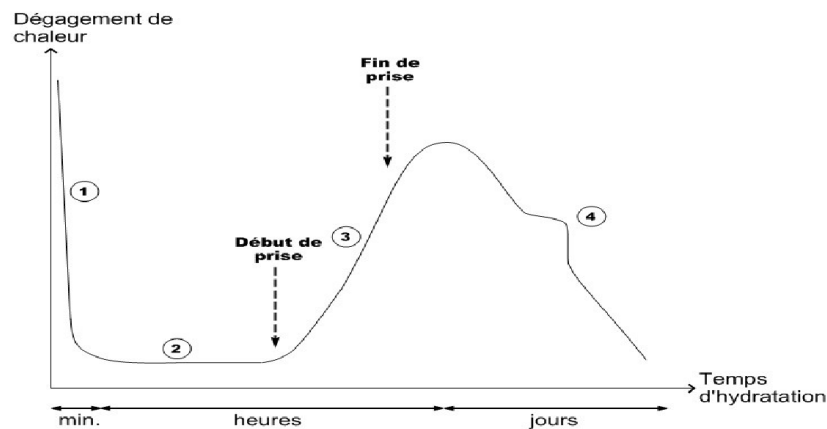


Figure I-5 Courbes typiques de calorimétrie isotherme d'un ciment (Bresson (Bresson, 2006)

- Période 2 : période dormante

Durant cette période, des ions Ca^{+2} et OH^- sont libérés. Ceci augmente alors le pH de la solution, ralentissant la dissolution des constituants. Le dégagement de chaleur est alors faible. Le flux thermique diminue sans toutefois devenir nul et l'ettringite continue à se former lentement. La cause du ralentissement des réactions d'hydratation est complexe, mais il est possible d'attribuer ce phénomène à la formation d'une couche protectrice d'ettringite à la surface des grains de ciment. Cette période correspond à la phase durant laquelle le matériau cimentaire est maniable.

-Période 3 : période d'accélération

Cette période débute lorsque, la concentration en ions Ca^{+2} et OH^- de la solution devient critique, la conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. Cette sursaturation induit la précipitation de la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (ettringite, Portlandite, C-S-H). La consommation brutale d'ions OH^- par la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ accélère la dissolution de tous les constituants du clinker. Cette grande activité chimique dégage beaucoup de chaleur et augmente la température du matériau. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer permettant alors la création d'un solide rigide. La formation d'ettringite est très rapide durant la prise; il y a épuisement progressif du gypse (entre 9 et 15 heures). L'ettringite devient alors source de sulfate pour former avec l'aluminate excédentaire le monosulfoaluminate. La prise se situe donc dans cette période. Elle correspond au moment où le matériau cimentaire passe de sa phase liquide à sa phase solide.

-Période 4 : période de ralentissement

Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates, qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel. Ainsi, cette période se traduit sur la courbe par une diminution de la chaleur dégagée.

Si le réseau poreux est fermé, une partie du ciment n'est jamais atteinte et donc ne sera jamais hydratée. De plus, la quantité d'eau au départ doit être suffisante pour hydrater tout le ciment. C'est aussi durant cette période que l'ettringite de type AFt se dissout afin de se transformer en type AFm. Cette réaction correspond à la partie bosselée de la courbe de calorimétrie présentée à la Figure I-5.

I.2.3 Hydratation des ciments avec ajouts :

Pour un ciment binaire (Portland/Cendre volante), l'hydratation est améliorée dans les tout premiers stades de l'hydratation, mais à des périodes prolongées (jusqu'à 120 h) une augmentation du niveau de remplacement de la cendre provoque une réduction systématique de la production de chaleur. Pour les ciments binaires (Portland-Métakaolin), les résultats suggèrent que le métakaolin diminue l'hydratation du ciment. Dans les deux systèmes, il s'est avéré que le facteur de contrôle principal est l'exigence de la demande en eau.

Lors de la combinaison ternaire, le métakaolin a une influence dominante sur la production de chaleur en fonction des profils de temps. Pour la partie-ciment Portland- Métakaolin, la

réaction Pouzzolanique est contrôlée à la fois par la disponibilité de l'eau et l'alimentation en ions Ca^{+2} (Snelson et al., 2008).

Pendant l'hydratation, les résultats des pâtes d'un mélange binaire (ciment Portland- Poudre de calcaire) et ternaire (ciment Portland-Cendre volante/Poudre de calcaire) avec un rapport E/C égale à 0.5 (figures I-6 et I-7), montrent que la taille des particules de la poudre de calcaire ($5\text{-}20\mu\text{m}$) a eu une influence significative sur la chaleur d'hydratation observée. Le taux d'hydratation a été accéléré par les particules de $5\mu\text{m}$ contrairement au $20\mu\text{m}$ toutefois, le dégagement de chaleur total de ce mélange ternaire avec les deux tailles de particules, était inférieur au ciment Portland (Thongsanitgarn et al., 2014).

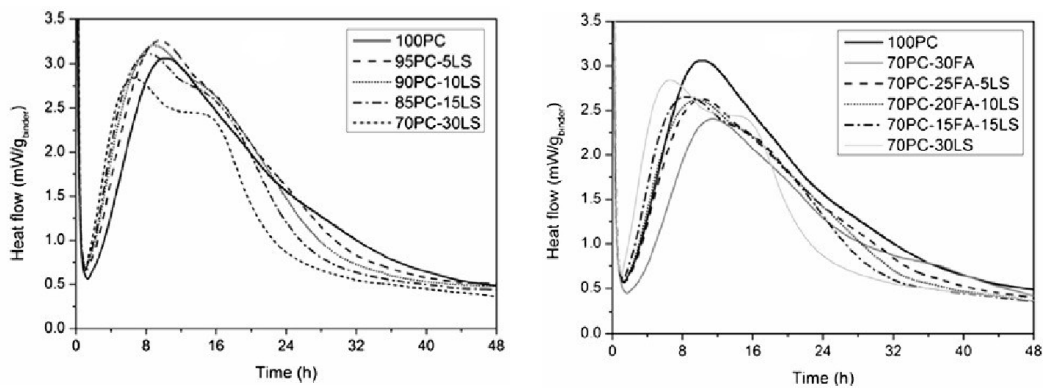


Figure I-6 Dégagements de chaleur du mélange binaire et ternaire avec les particules à $5\mu\text{m}$ (Thongsanitgarn et al., 2014)

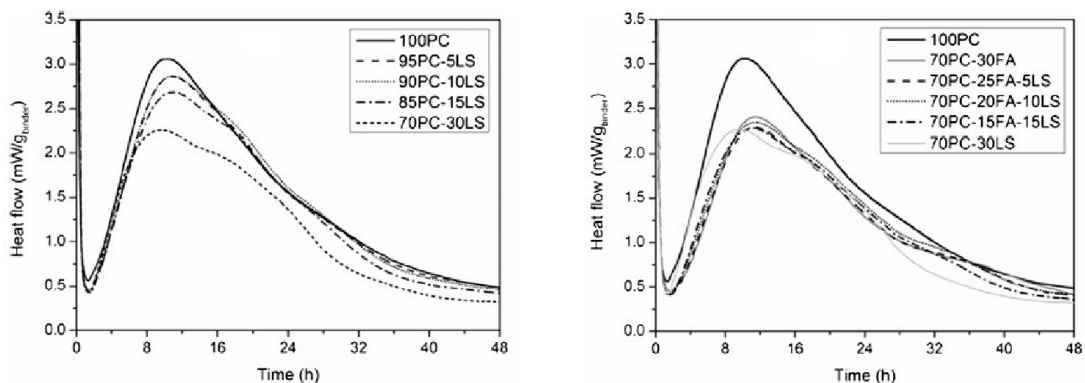


Figure I-7 Dégagements de chaleur du mélange binaire et ternaire avec les particules à $20\mu\text{m}$ (Thongsanitgarn et al., 2014)

Dans le cas de la fumée de silice (figure I-4), avec un remplacement de 10% et un rapport E/C variant ($0.35\text{-}0.4\text{-}0.5$). L'hydratation est accélérée au fur et à mesure de l'augmentation du rapport E/C et elle se décale de plus en plus vers la gauche. Lorsque la fumée de silice et les cendres volantes sont ajoutées en même temps que le ciment, la réactivité de la fumée de silice est entravée et l'hydratation du système est significativement retardée.

Au cours de la période dormante, le processus principal est la diffusion des ions de calcium à travers le film d'hydrate. La fumée de silice adsorbe les ions de calcium à sa surface et réduit la concentration des ions Ca^{+2} dans la solution, cet effet peut accélérer le processus de diffusion.

Ajoutée à cela, la fumée de silice est composée de très petites particules qui lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau peuvent former des agglomérations et sont couvertes d'une couche de gel. L'eau peut s'enfermer dans cette couche. Si le taux E/C est faible, le ciment et l'eau ne sont pas en plein contact, ajouter l'adsorption de la fumée de silice (qui diminue la teneur en eau disponible pour l'hydratation du ciment), elle entraîne moins de prise de ciment dans le cadre du processus d'hydratation. Ainsi, la fumée de silice agit comme un ralentisseur de ce processus (Langan et al., 2002).

Par exemple autour de chaque grain de ciment Portland, il y a environ 100.000 grains de fumée de silice (Chatterji et al., 1982). Il est clair que ce nombre dépend de la taille du ciment, des particules et des pourcentages de fumée de silice dans le mélange.

I.3 Caractéristiques Des Ciments Portland Aux ajouts minéraux

Les additions minérales sont des poudres utilisées dans le ciment ou directement dans le béton, en substitution partielle du ciment ou en complément, afin d'améliorer certaines propriétés du béton ou pour lui conférer des propriétés particulières. Elles sont aussi employées pour des raisons économiques, comme les cendres volantes qui sont des résidus de la combustion du charbon pulvérisé dans les centrales thermiques. Les additions minérales peuvent être des cendres volantes, des fumées de silice, des laitiers de haut-fourneau, des additions calcaires ou des additions siliceuses. Deux additions minérales sont utilisées dans ce travail : la pouzzolane, le laitier de haut-fourneau et le calcaire.

I.3.1 Les Ciments Portland Aux Laitiers de Haut-Fourneau

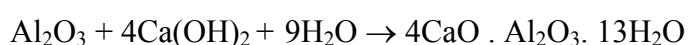
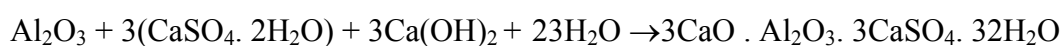
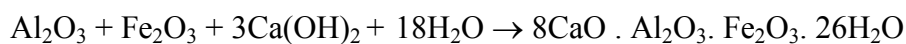
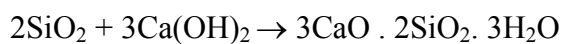
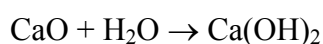
Les laitiers de haut-fourneau, issus de la transformation du minerai de fer en fonte brute, se présentent, après broyage, sous forme de poudres constituées de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO et FeO . Ils peuvent être classés en trois principaux types (Chen, 2007):

- ✓ Laitiers granulés moulus, une fine poudre issue du trempage du laitier liquide dans une importante quantité d'eau pour produire des granulats vitrifiés. Ces laitiers ont des propriétés hydrauliques lorsqu'ils sont mélangés à de la chaux, à des alcalis ou à du ciment Portland ;
- ✓ Laitiers granulés bouletés, des pellets produits en refroidissant partiellement du laitier à l'eau puis à l'air ;

Laitiers refroidis lentement à l'air, un produit dur et dense formé en permettant au laitier de se solidifier lentement à l'air. Ce procédé de fabrication est parfois suivi d'un refroidissement accéléré à l'eau.

Les laitiers de haut-fourneau sont considérés comme des matériaux hydrauliques latents, qui présentent des propriétés hydrauliques uniquement après avoir subi une activation convenable.

En présence de ciment Portland, les laitiers peuvent être activés par la Portlandite que libère le clinker hydraté et par le sulfate de calcium provenant du régulateur de prise (le gypse). Dans un ciment au laitier de haut-fourneau (CEM III), c'est le clinker qui s'hydrate le premier. En effet, l'hydratation du C₃S sature la solution interstitielle en hydroxyde de calcium, ce qui confère à la pâte de ciment son pH élevé. Ces conditions sont ainsi favorables à la solubilité du laitier (le pH doit être d'au moins 11,5 (Meinhard and Lackner, 2008)). Celui-ci constitue alors une nouvelle source de silice, pour précipiter des CSH, et d'alumine, pour former de l'ettringite (AFt) et/ou du mono sulfoaluminate (AFm) (Ollivier and Vichot, 2008). L'activité d'hydratation des ciments à base de laitier peut être décrite par les réactions chimiques suivantes :



Par ailleurs, la propriété latente de l'hydratation du laitier granulé peut être mise en évidence par la mesure du degré d'hydratation qui, à son tour, se détermine soit par (Öner et al., 2003) :

- ✓ L'analyse qualitative des réactifs résiduels,
- ✓ La détermination de la quantité d'eau non évaporable, la chaux et le gypse libre,
- ✓ La mesure de la chaleur d'hydratation.

I.3.1.1 Influence Du Laitier sur les propriétés des matériaux cimentaire

Présents dans les matériaux cimentaires, les laitiers de haut-fourneau augmentent l'ouvrabilité (Wainwright and Rey, 2000), abaissent la chaleur d'hydratation (Douglas and Shenker, 1990), améliorent la durabilité en affinant la structure porale et en diminuant la perméabilité et la diffusion d'ions chlorure (Jau and Tsay, 1998), améliorent la résistance mécanique à long

terme. Toutefois, massivement ajoutés, ils retardent la prise (Javelle and Ponteville, 1968), réduisent la résistance mécanique au jeune âge (Chern and Chan, 1989), augmentent le retrait endogène et diminuent la résistance à la carbonatation.

I.3.1.2 Hydratation Des Ciments Portlands Au Laitier

Ainsi, il faut noter que la teneur en Ca(OH)_2 décroît avec l'augmentation de la teneur en laitier. En effet, les travaux de recherches effectués par Dron (Dron, 1974) et Regourd (Regourd, 1986) affirment que la cinétique d'hydratation des ciments aux laitiers s'effectue en deux phases :

- ✓ La première phase, très rapide, est due à la réaction des alcalins (CaO , K_2O et Na_2O) produits par l'hydratation du clinker,
- ✓ la deuxième phase très lente est due aux réactions de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 lors de l'hydratation du laitier.

L'hydratation du laitier produit principalement des C-S-H, des aluminates et des silico-aluminates de calcium hydratés. Elle ne produit pas de Portlandite, il semble même qu'une partie de la Portlandite provenant de l'hydratation du ciment Portland soit consommée dans un processus réactif de type Pouzzolanique (Maltais, 1997).

Le pouvoir hydraulique des laitiers granulés vitreux est à l'état latent. Il suffit de catalyseurs pour amorcer les réactions d'hydratation. Parmi ces catalyseurs se trouvent les bases fortes comme la soude et la chaux. Ainsi, le laitier mélangé à du CEM I sera catalysé par la chaux provenant de l'hydratation de ce ciment (Zeghichi, 2006).

Il est intéressant de noter qu'il est possible d'activer les ciments aux laitiers de haut-fourneaux par étuvage (traitement thermique) (Hwang and Lin, 1986). L'étuvage ou l'activation thermique induit une forte accélération de l'hydratation des ciments aux laitiers à court terme (jeunes âges) et une réduction de l'accroissement de résistance à long terme.

I.3.1.3 Caractéristiques Des Ciments Et Des Bétons A Base De Laitier

I.3.1.3.1 Emplois des ciments au laitier

La réalisation d'un ouvrage nécessite l'emploi de matériaux adaptés aux contraintes auxquelles il est soumis et à la nature de l'environnement dans lequel il est situé. Ces données conduisent à privilégier certains ciments, et rejeter d'autres dont l'emploi pourrait entraîner des désordres à plus ou moins long terme. Le choix du ciment est très important dans la confection d'un béton (Norme, 1996).

Comme pour tous les types de ciments, il est nécessaire de prendre les mesures d'usage contre la dessiccation pendant le durcissement, notamment pour les travaux en plein air ou pour les ouvrages à faible épaisseur. Des précautions particulières doivent aussi être prises dès que la température ambiante descend au-dessous de 5°C. Les résistances mécaniques de ces ciments continuent de croître de façon significative au-delà de 28 jours. Ces ciments peuvent contenir des chlorures en faibles quantités. La quantité de chlorure liée est plus élevée dans les ciments composés au laitier ou aux cendres volantes que dans les ciments Portland. Cette grande capacité de fixation serait due à la forte adsorption des chlorures sur les pores du ciment hydraté (Mehta, 1981).

I.3.1.3.2 Dans le béton

Le laitier granulé peut intervenir comme constituant dans la composition des bétons hydrauliques. Il peut être ainsi utilisé dans les bétons classiques comme sable actif de par son caractère hydraulique, soit à l'état brut, soit sous forme de laitier pré broyé. Il peut également être moulu et incorporé dans le béton comme filler actif. L'incorporation du laitier granulé brut dans un béton classique de granulats naturels, en remplacement de tout ou partie du sable, se traduit par une augmentation des résistances mécaniques (à dosage en ciment constant). Le malaxage et la mise en œuvre provoquent l'attrition des fines hydrauliques dont l'action vient se cumuler avec celle de la liaison pâte de ciment – sable de laitier granulé (les deux produits sont hydrauliques et présentent une affinité réciproque). Par contre, la rhéologie des mélanges peut se trouver affectée, le béton devenant rêche et perdant sa maniabilité, à dosage en eau constant (Bessa et al., 2003).

Pour améliorer la rhéologie des mélanges, on introduit des ajouts tels les cendres volantes qui, non seulement améliorent la rhéologie de ces bétons, mais ont de surcroît des propriétés Pouzzolaniques. Elles lubrifient les mélanges et augmentent leur compacité par remplissage des vides. L'amélioration de la maniabilité peut aussi être assurée par une charge inerte telle

qu'un filler naturel, le plus souvent du calcaire. Indépendamment de son action sur l'ouvrabilité (onctuosité du produit, plastifiant rétenteur d'eau), la chaux grasse jouera un rôle d'activation du laitier (Bessa et al., 2003).

I.3.2 Les Ciments Portland Aux Pouzzolanes

I.3.2.1 Les pouzzolanes naturelles

Les pouzzolanes naturelles sont généralement issues des cendres volcaniques. Elles sont utilisées depuis l'antiquité pour contrôler l'augmentation de la température dans le béton de masse et agir en tant que matériaux cimentaires. Les pouzzolanes naturelles favorisent aussi l'amélioration de la résistance du béton à l'attaque par les sulfates. Elles ont été parmi les premiers matériaux utilisés pour combattre la réaction alcali-silice dans les bétons. Les pouzzolanes naturelles de nos jours sont traitées thermiquement et l'on y trouve notamment l'argile calcinée et le schiste calciné. Plusieurs projets de recherche sont intéressés seulement aux mélanges de béton contenant le métakaolin (Oueslati, 2011). Le métakaolin (MK) est obtenu par cuisson à 750°C de kaolinite (Girodet, 1996). Le produit est broyé jusqu'à une taille moyenne d'environ 1 à 2 µm. Le MK est utilisé dans des applications spéciales où une perméabilité peu élevée et une très haute résistance sont requises.

Face aux environnements chimiquement agressifs, les bétons contenant du métakaolin présentent une amélioration de la résistance mécanique, de la résistance chimique et une diminution importante de la perméabilité (Senior and Al-Shawi, 1992). Selon OLIVEIRA et al. (Oliveira et al., 2007), un taux de remplacement de 15% de ciment par du métakaolin serait plus efficace qu'un taux de 10% pour l'amélioration de la résistance et de la durabilité.

I.3.2.2 Les Ciments Pouzzolaniques

Les pouzzolanes naturelles peuvent être utilisées en tant que constituant principal du ciment (EN, 2011) et en tant qu'addition minérale (Norme, 1996).

Les pouzzolanes doivent être composées essentiellement de SiO₂ réactif et d'Al₂O₃. La partie restante contient de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) et d'autres oxydes. La proportion de CaO réactive est négligeable vis-à-vis du durcissement. La teneur en SiO₂ réactif doit être au moins égale à 25 % en masse (EN, 2001).

Ces ciments sont des mélanges de clinker portland et de pouzzolanes dont les proportions doivent être telles que la chaux libérée lors de l'hydratation du clinker corresponde aussi exactement que possible à la quantité qui peut se combiner à la pouzzolane.

A priori l'hydratation du CEM I libère de la chaux à raison de 20 à 25 % de son poids, la substitution de pouzzolane est envisagée dans les mêmes proportions (Semcha, 2006).

L'étude de l'évolution chimique des hydrates formés montre qu'il y a d'abord l'hydratation du clinker et la formation de la Portlandite, ensuite la réaction Pouzzolanique suivante :



Les ciments Pouzzolaniques sont élaborés avec les deux préoccupations suivantes :

- L'évaluation du pouvoir Pouzzolanique de l'ajout.
- La détermination de la quantité de produits Pouzzolanique à combiner avec le ciment,

I.3.2.3 Caractéristiques Des Ciments Et Des Bétons A Base De Pouzzolane

Les ciments Pouzzolaniques ont des performances plus recherchées que celles du ciment Portland du fait de leur porosité la plupart du temps plus faible et donc un meilleur comportement vis-à-vis de leur durabilité.

Ces ciments sont caractérisés par une basicité plus faible, due à la consommation de la chaux, et par des résistances mécaniques finales comparables à celles des ciments Portland.

Plusieurs études (Mehta, 1981)-(Tagnit-Hamou et al., 2003) ont montré que la pouzzolane naturelle a été employée couramment comme un matériau de remplacement pour le ciment Portland dans beaucoup d'applications, en raison de propriétés avantageuses (réduction des coûts, dégagement de chaleur faible, diminution de la perméabilité et résistance chimique accrue).

Bien que certaines pouzzolanes naturelles soient toujours utilisées dans certains pays, il ne semble pas qu'elles soient utilisées à grande échelle pour fabriquer des bétons à hautes performances (BHP). La plupart de ces pouzzolanes proviennent de coproduits industriels. Parmi les pouzzolanes les plus utilisées, on retrouve les cendres volantes et la fumée de silice.

L'Algérie possède une quantité appréciable de matériaux Pouzzolaniques d'origine volcanique qui s'étend sur 160km entre la frontière Algéro-Marocaine et le sahel d'Oran (Béni-Saf). Plusieurs travaux de recherche, réalisés sur des mortiers et bétons, ont montré que le remplacement partiel par la pouzzolane naturelle de Béni-Saf améliore les performances mécaniques et la durabilité (Mebrouki et al., 2004) - (Kaid et al., 2009).

Grâce à l'ajout de pouzzolane ultrafine, l'utilisation de super plastifiant et moyennant une composition correctement ajustée, Chaid a obtenu des bétons de résistance mécanique en compression à 28 jours supérieure à 50 MPa (Chaid et al., 2004).

De vieilles études américaines sur l'usage de la pouzzolane indiquent déjà que les ciments mélangés à la pouzzolane possèdent des qualités hydrofuges. Celle-ci a servi à la construction du pont Golden Gate de San Francisco.

I.3.3 Les Ciments Portland Aux Calcaires

L'utilisation des fillers calcaires dans l'industrie du ciment et du béton est assez récente. Les additions calcaires dans les matrices cimentaires ont déjà fait l'objet de plusieurs études, essentiellement en France et aux États-Unis d'Amérique (Manai, 1996).

Ils sont soit récupérés lors du concassage des granulats calcaires et peuvent alors contenir des résidus argileux et des matières organiques, soit obtenus par broyage du matériau cru.

Leur composition chimique est celle du carbonate de calcium (CaCO_3), mais ils peuvent contenir aussi du magnésium (sous forme $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), s'il réagit de calcaires dolomitiques.

Les calcaires peuvent avoir des origines géologiques différentes, métamorphique (il s'agit de marbres) ou sédimentaire. Ils peuvent aussi exister sous plusieurs formes polymorphiques (calcite, aragonite, vaterite).

Les fillers les plus utilisés en France et en Algérie sont des fillers calcaires. Ils sont inertes, car ils n'ont aucune action sur le ciment en présence d'eau, ils jouent essentiellement un rôle de remplissage, permettant d'optimiser la compacité des bétons.

Le calcaire doit satisfaire les exigences suivantes :

- la teneur en carbonate de calcium (Ca CO_3) ≥ 75 % en masse ;
- la teneur en argile, adsorption de bleu de méthylène $\leq 1,20$ g/100 g ;
- la teneur totale en carbone organique (TOC) $\leq 0,50$ % en masse.

La norme européenne 197-1 identifie deux types de ciment Portland - calcaire contenant respectivement, 6-20% de calcaire (type II/A-L) et 21-35% de calcaire (type II/B-L) (EN, 2001).

À l'inverse de ce qui a été dit précédemment, certains auteurs considèrent que la calcite a une certaine influence sur l'hydratation de C_3A et C_3S . Le changement dans les C-S-H et la formation de zone de transition entre les fillers et la pâte de ciment démontre la réactivité des fillers calcaires (Heikal et al., 2000) - (Bonavetti et al., 2001). En conséquence, cette réactivité améliore la résistance au jeune âge, mais l'effet associé d'addition de calcaire est la réduction de la résistance postérieure par l'effet de dilution (Lawrence et al., 2003).

Dans la suite de ce travail, on s'intéressera uniquement aux fillers calcaires pouvant être produits en Algérie.

I.3.3.1 Influence sur les caractéristiques des bétons frais

La rhéologie des pâtes, des mortiers et des bétons dépend de la qualité du filler et de sa finesse. Si le filler est finement broyé, il y aura une réduction de la quantité d'eau pour une maniabilité fixe, surtout pour des rapports $E/C < 0,40$. Il est important de signaler que la présence de fines d'argile dans le filler peut augmenter la demande en eau. (Alexander, 1972) rapporte que l'ouvrabilité du béton augmente avec la finesse du filler calcaire jusqu'à 500 m^2/kg . Au-delà de cette limite, il peut y avoir des problèmes de maniabilité.

Il est à noter que la présence du filler calcaire peut augmenter le retrait plastique du béton frais et permet de densifier la matrice du mortier.

Le filler calcaire peut également contribuer au contrôle du temps de prise par la formation de carboaluminate de calcium (structure similaire à celle du mono-sulfo-aluminate).

I.3.3.2 Influence sur les caractéristiques des bétons durcis

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'ajout des fillers calcaires sur les performances mécaniques des bétons. Les fillers calcaires contribuent à la formation de mono-carboaluminates et à la modification de la microstructure. L'addition du $CaCO_3$ accélère l'hydratation du C_3S au jeune âge par modification de la surface de ce dernier et de son effet de nucléation.

Les auteurs rapportent qu'avec le filler calcaire, il y a une augmentation des résistances mécaniques au jeune âge dû à l'effet accélérateur et à l'effet filler du calcaire. On note que pour une finesse de 300 à 350 m^2/kg , il y a seulement l'effet filler.

La contribution aux gains de résistances apportés par le filler calcaire est due principalement à la réduction de la demande en eau et une meilleure utilisation du potentiel hydraulique du clinker. À jeune âge, on assiste à une diminution de la porosité initiale. À partir de 28 jours, les chercheurs trouvent des résistances comparables aux bétons témoins.

La présence du filler calcaire augmente le retrait durant les 24 premières heures. Le retrait augmente aussi avec la finesse du filler, sauf dans le cas d'une granulométrie optimisée. Pour une période supérieure à 24 heures, il n'y pas de différence pour le retrait par séchage. Les auteurs prétendent que l'addition de filler calcaire ne change pas le taux de carbonatation dans le béton. Au contraire, certains trouvent que pour des résistances mécaniques équivalentes, la profondeur de carbonatation augmente avec l'ajout du filler calcaire. L'addition du filler

calcaire diminue la résistance à l'eau de mer puisque le monocarboaluminate n'est pas stable chimiquement. La résistance aux cycles de gel-dégel n'est généralement pas affectée, sauf pour des taux de remplacement supérieurs à 15%. Toutefois, les caractéristiques du réseau des bulles d'air restent les principaux facteurs qui déterminent l'efficacité face aux cycles de gel-dégel.

I.3.4 Caractéristiques physiques

I.3.5 Le phénomène de prise

Au fur et à mesure de la formation du gel d'hydrates, la croissance et l'interpénétration des C-S-H se traduisent par la prise de la matrice cimentaire. La prise est le phénomène qui transforme une suspension plus ou moins diluée de grains réactifs en un solide cohérent, mécaniquement résistant. Dans le cas des matrices cimentaires, on l'observe généralement entre 2 h et 6 h après le gâchage, bien que la température et la présence d'adjuvant puissent considérablement accélérer ou retarder le phénomène. On se trouve donc toujours dans la phase de nucléation/croissance des hydrates. Il ne semble pas possible d'établir une relation directe entre la prise et l'hydratation. En effet, comme l'a observé Blomblet en 1976, le temps de prise dépend fortement du rapport E/C initial alors que le pic de dégagement de chaleur d'hydratation est peu modifié (Blomblet, 1976).

Les essais de Nonat, Jiang et Mutin (Nonat, 1994) ont montré que la prise est provoquée par la rigidification du réseau connexe de particules agglomérées et non par le pontage, par les hydrates, de grains de ciment dispersés. La suspension passe donc d'abord par une phase de coagulation, gouvernée par des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces de solvation et des interactions chimiques, au cours de laquelle la suspension adopte une structure floculée (Powers, 1968).

La rigidification de cette phase coagulée est due à la formation d'hydrates près des zones de contact entre grains. La structure devient mécaniquement de plus en plus irréversible et l'augmentation de la résistance de la pâte à ce moment est proportionnelle à la quantité d'hydrates précipités (Jiang et al., 1995). Les forces à l'origine de cette cohésion entre particules ne sont pas complètement identifiées. Sierra (SIERRA, 1982) a proposé trois types de cohésion possibles :

- (1) - un enchevêtrement des cristaux
- (2) - des ponts de matière solide (entre particules) ou liquide (par des ménisques ou des films liquides assurant la liaison) et enfin

(3) -des forces superficielles (forces de Van der Waals et liaisons hydrogène).

L'essai normalisé utilisé pour détecter la prise des matrices cimentaires est l'essai à l'aiguille Vicat (NF EN 196-3) : il consiste à mesurer, à différentes échéances, l'enfoncement d'une aiguille de diamètre et de masse fixés dans une éprouvette de pâte de ciment de consistance normalisée. On obtient ainsi les temps de début et de fin de prise définis par des hauteurs normalisées d'enfoncement de l'aiguille. Garcia-Boivin (GARCIA-BOIVIN, 1999) a souligné les limites de cet essai dans l'optique d'une interprétation des résultats en termes d'analyse physique des mécanismes de prise. Nous utiliserons cependant, au cours de notre étude expérimentale, cette technique très répandue dans le domaine du Génie civil.

I.3.6 Retrait Endogène

I.3.6.1 Influence de la température sur l'évolution du retrait endogène

Le développement de nouveaux types de bétons, à faible E/C et à forte chaleur d'hydratation (très sensibles à la fissuration avant et pendant le durcissement (Sellevold, 1994); (Springenschmid, 1994) a nécessité une connaissance plus approfondie des mécanismes à l'origine de ces fissurations, à savoir les déformations d'origine thermique et les déformations endogènes à des températures plus élevées que celles étudiées par Laplante (entre 20 et 36°C, (Laplante, 1993). Des études récentes (Mak et al., 1999), menées à la fois à partir d'essais isothermes à température élevée (jusqu'à 60°C) et d'essais dits « réalistes » (évolution de la température en « cloche », proche des cas rencontrés sur chantiers) ont montré que la température influençait la cinétique, mais également l'amplitude des déformations endogènes enregistrées. Au regard des compositions très différentes des matériaux étudiés (bétons, mortiers, pâtes de ciment adjuvants ou non) et des nombreuses techniques de mesure mises en œuvre, il s'avère difficile de généraliser les résultats obtenus par ces chercheurs. En outre, dans le cas d'essais en conditions « réalistes », le découplage des déformations d'origine thermique et du retrait endogène dépend essentiellement de la valeur et donc de la méthode de détermination du CDT, qui diffèrent parfois d'une étude à l'autre. Enfin, un point important à prendre en compte lors de la comparaison des déformations à différentes températures est l'instant d'initialisation de ces déformations : en effet, il faut s'assurer que les courbes de retrait débutent toutes au même niveau d'hydratation. Cet instant d'initialisation est bien souvent variable, voire non précisé, selon l'étude considérée. Néanmoins, il est possible de dresser une liste des principales observations et des conclusions faites par ces chercheurs concernant l'influence de la température sur l'évolution du retrait endogène.

I.3.6.2 Accélération de la cinétique du retrait endogène

Toutes ces études montrent qu'une augmentation de la température se traduit par une accélération significative de la cinétique du retrait endogène des matrices cimentaires, notamment pendant la première phase de retrait, lorsque la contraction Le Chatelier est prédominante par rapport aux déformations engendrées par l'autodessiccation.

I.3.6.3 Influence sur l'amplitude du retrait endogène en conditions isothermes.

Turcry et Loukili (Turcry et al., 2002) ont montré que le principe de maturité permettait de prévoir assez correctement l'évolution du retrait endogène de pâtes de ciment (ciment de type I, E/C= 0.25) en conditions isothermes entre 10 et 40°C (voir Figure I.8). Les auteurs utilisent un doublet d'énergies d'activation définies avant et après la prise des pâtes.

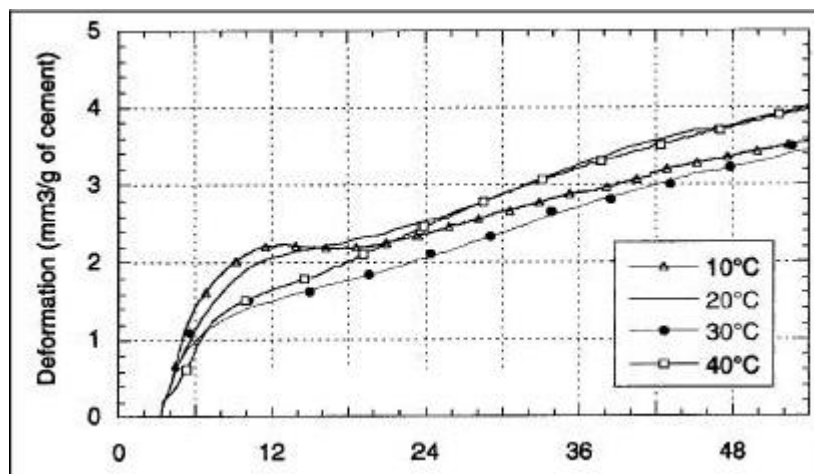


Figure I-8 Retraits endogènes de pâtes de ciment à E/C= 0.25 pour différentes températures en fonction de leur maturité (déformations initialisées à 3.25 h). (Turcry et al., 2002).

Jensen et al (Hasholt et al., 2012), ont également appliqué le principe de maturité au retrait endogène de pâtes de ciment contenant de la fumée de silice (E/C= 0.30, 20% de fumée de silice, T= 15, 20, 30 et 40°C) en considérant deux énergies d'activation : l'une prenant en compte l'effet de la température sur l'hydratation du ciment et la seconde l'effet de la température sur les réactions Pouzzolaniques.

I.3.6.4 Influence sur l'amplitude du retrait endogène en conditions « réalistes ».

Même s'ils permettent de mettre en évidence directement la dépendance des déformations endogènes vis-à-vis de la température, les essais en conditions isothermes ont une application pratique limitée : une pièce de béton, coulé à température ambiante, subit au cours de son hydratation et principalement de son jeune âge, une élévation parfois importante de sa température, due à l'exothermie des réactions d'hydratation. Loukili et al. et Turcry et al. (Bouasker et al., 2008) ; (Turcry et al., 2002) a travaillé sur mortier (E/C= 0.35) et sur pâte de ciment (E/C= 0.25) en utilisant une méthode d'essai de type « volumétrique ». La température

du bain de pesée est imposée par un régulateur qui suit en permanence la température d'un échantillon de matériau maintenu en conditions quasi adiabatiques. Sur pâte de ciment, les résultats obtenus pour des historiques de température « réalistes » compris entre 10°C et 40°C montrent une bonne concordance avec les essais isothermes à 10°C (Figure I.9). En revanche, au-delà de cette plage de température (entre 20 et 60°C), la cinétique et l'amplitude finale des déformations calculées diffèrent sensiblement du retrait endogène isotherme à 20°C. Sur mortier, les amplitudes de retrait endogène atteintes augmentent sensiblement avec la température de conservation, mettant en défaut l'application du principe de maturité.

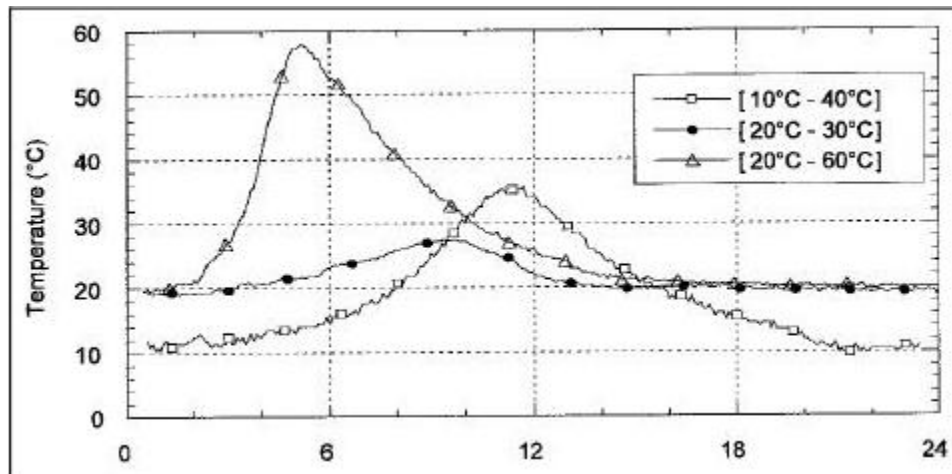


Figure I-9 Historiques de température imposés aux pâtes de ciment ($E/C= 0.25$) lors de la mesure de leurs déformations endogènes. (Turcry et al., 2002).

I.3.7 Réseau poreux des matériaux cimentaires

Tous les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux (c'est ce qui permet essentiellement l'avancée des agents agressifs dans la matrice cimentaire). Cette porosité a plusieurs origines :

- ✓ des bulles d'airs incorporées lors du gâchage,
- ✓ des pores de C-S-H,
- ✓ les espaces intergrains des anhydres partiellement hydratés,
- ✓ des capillaires remplis ou partiellement remplis de la solution interstitielle.

La porosité est de l'ordre de 50 % pour les pâtes de ciment et de 10 à 20 % pour les bétons. Cette différence s'explique par la faible porosité des granulats dans les bétons inférieure à 5 % (XING 2011). La connectivité et la taille de ces pores varient en fonction du liant utilisé. Les liants avec additions minérales et surtout les laitiers sont réputés pour donner des pores plus

petits que ceux d'un CEM I et des réseaux plus tortueux ce qui freine la diffusion d'espèces comme les chlorures ou les sulfates (Lammertijn and De Belie, 2008) (Saillio, 2012).

La porosité conditionne en grande partie ses propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires. Elle est structurée à plusieurs échelles comme des intra-espaces et inter-espèces, les tailles de pores s'étendent du nm à la centaine de microns, et les géométries sont très diverses (tube, plan, polyèdre, bulles). Les plus grosses cavités millimétriques proviennent de l'élaboration, où de l'air a été emprisonné dans le matériau frais (figure I.10). Entre 30 et 1000 μm , nous retrouvons le réseau de bulles d'air (ou de pores sphériques) formé par les éthers de cellulose et les latex. Les espaces intra Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et intra agrégats de CSH sont de l'ordre du micron. La porosité capillaire formée par le départ de l'eau s'étend de 10 nm à 1 μm . Ces capillaires dépendent fortement du rapport E/C et des conditions thermohydriques dans lesquelles l'hydratation s'est déroulée. Pour des rapports $\text{E/C} > 0.7$, la porosité par capillarité est continue (Regourd, 1982). Les espaces nanométriques formés par les CSH représentent la plus petite porosité des matériaux cimentaires. La porosimétrie par intrusion de mercure permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives, la tomographie et les traitements numériques associés sont des techniques émergentes pour sa caractérisation.

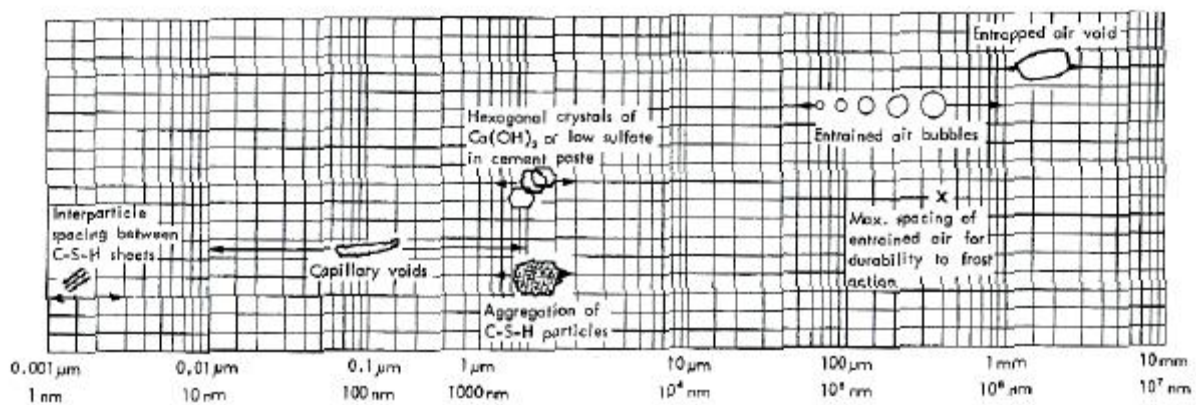


Figure I-10 Échelles de porosité dans les matériaux cimentaires (Mehta, 1986).

I.3.8 L'évolution de la porosité

Les matrices cimentaires sont des matériaux poreux à tous les stades de l'hydratation. L'évolution de cette porosité au cours de l'hydratation est la résultante de trois mécanismes : - L'apparition d'espaces gazeux généralement aux environs des microbulles d'air occlus (Acker, 1988). La contraction Le Chatelier provoque une diminution du volume initial du matériau ; au fur et à mesure de l'hydratation et du durcissement de la matrice, le squelette solide s'oppose à cette déformation macroscopique et il se développe alors une porosité

interne. - La création d'une nanoporosité au sein du gel d'hydrates - Le remplissage progressif de la porosité intergranulaire par les hydrates : le volume des amas d'hydrates (nanopores compris) est 2,2 fois supérieur à celui de l'anhydre initial (valeur obtenue par Powers (Powers and Brownyard, 1946)) et confirmée par Aïtcin (Aïtcin, 2016). D'où une augmentation importante du volume de la phase « solide ». Comme le volume total reste relativement constant, il en résulte un remplissage progressif de la porosité par les hydrates. La diminution de la porosité se fait surtout au détriment des pores les plus larges, c'est-à-dire des capillaires. Ce dernier mécanisme se manifeste par une chute brutale de la perméabilité (Mechti and Mnif). Celle-ci peut-être interprétée comme le résultat d'une transformation de la structure :

- ✓ Avant cette transformation, le réseau capillaire est continu ; on peut aller d'un endroit à l'autre du réseau sans avoir à traverser un amas d'hydrates.
- ✓ Après cette transformation, ce n'est plus possible ; pour aller d'un point à un autre du réseau, il faut absolument passer à travers les pores 100 à 1000 fois plus petits des amas d'hydrates.

Il est important à noter que le degré d'hydratation nécessaire pour briser la continuité du réseau capillaire dépend du rapport E/C initial. Le Tableau I.4 donne l'âge de la pâte de ciment au moment où cette interruption se produit ; pour un E/C supérieur à 0.70, le réseau des capillaires reste continu, quel que soit l'âge de la pâte de ciment.

Tableau I-5 Effets de remplissage progressif de la porosité capillaire d'une pâte de ciment (Mechti and Mnif).

E/C	Temps nécessaire à l'interruption du réseau capillaire
0.40	3 jours
0.45	7 jours
0.50	14 jours
0.60	6 mois
0.70	1 an
plus de 0.70	impossible

I.3.9 Influence Des Ajouts Cimentaires Sur La Porosité

Les ajouts cimentaires interviennent au niveau de la microstructure de la pâte de ciment Portland tout en raffinant encore plus la distribution poreuse. La porosité totale est plus ou moins intacte.

Les ajouts cimentaires réduisent la perméabilité et les coefficients de diffusion. Feldman et Cheng-Hy (1985) ont montré que la substitution partielle du ciment par du laitier de haut-

fourneau (au moins 50% du poids de ciment) et pour un même rapport eau/liant conduit à une réduction de la perméabilité et de la diffusivité par un facteur de l'ordre de 10, par comparaison avec un CPA ordinaire pour une cure de 28 jours.

De même, la substitution partielle du ciment par environ 30% de cendres volantes conduit, pour un même rapport eau/liant, à une réduction de la perméabilité et de la diffusivité par un facteur de l'ordre de 2 à 5, après 28 jours (Feldman, 1983).

Les fumées de silice réduisent très fortement la porosité (Baron et al., 1992). L'effet des fumées de silice touche également les autres paramètres de la texture des bétons : elles réduisent les dimensions des pores capillaires et densifient l'auréole de transition au voisinage des granulats (Feldman and Cheng-Yi, 1985). (Sellevold, 1987) ont expliqué le raffinement de la porosité par la finesse des particules de fumées de silice.

Ces pouzzolanes très fines influencent la structure des pores, non seulement en raison de la réaction Pouzzolanique, mais aussi parce qu'elles peuvent s'infiltrer entre les grains de ciment et servir de points de nucléation pour la formation des hydrates. L'ensemble des points de nucléation va donner naissance à une distribution plus homogène des hydrates et par la suite à une structure plus fine et plus dense (Baron et al., 1992). (Mehta and Manmohan, 1980) ont montré que l'addition des composés ayant des propriétés Pouzzolaniques ou hydrauliques, telles que les ajouts cimentaires, au ciment portland permet de modifier la structure de la pâte de ciment durcie par une redistribution des larges pores en pores de plus petits diamètres.

I.4 Travaux récents sur les ciments innovants (ciments ternaires)

Récemment, beaucoup de chercheurs ont abordé le sujet des ciments ternaire, l'objectif s'est d'avoir un nouveau liant ternaire à caractéristiques physiques et mécaniques comparable aux ciments sans ajouts, et de durabilité meilleure, Jalal et al. (Jalal et al., 2015) ont étudié l'effet des fumées de silice en combinaison avec les cendres volantes sur la compacité des pâtes de ciments ternaires, les pores deviennent plus petits et il peut en résulter en moins d'eau absorbée, l'absorption capillaire et pénétration d'ions Cl^- est minime. Concernant l'effet de microstructure sur les propriétés de transport (Xie et al., 2004) ont mentionné que la réduction de la pénétration des ions chlorure est en raison de l'activité élevée de nanosilice qui facilite la réaction entre la nanosilice et l'hydroxyde de calcium (avec une faible résistance contre les attaques chimiques) qui le compacte en silicate de calcium hydrate.

Par rapport au retrait des pâtes cimentaires (Itim et al., 2011) ont étudié l'effet des ajouts cimentaires dans les ciments ternaires sur cette propriété physique, ils ont constaté que la

présence d'ajouts minéraux à des taux de remplacement appropriés fait une amélioration de la résistance à la compression et une diminution de retrait de séchage.

La poudre de calcaire génère un retrait total similaire à celui de ciment ordinaire. En outre, le laitier réduit la valeur finale du retrait proportionnellement aux taux de remplacement.

La pouzzolane naturelle fait une augmentation de retrait avec 10% taux de remplacement et au-delà de ce taux, le retrait est réduit. Au jeune âge, la substitution du ciment par de la poudre de calcaire ou pouzzolane naturelle augmente le retrait endogène par une accélération de l'hydratation du ciment. Le retrait augmente de 10%, 8% et 6% lorsque le ciment est remplacé par 15%, 10% et 10% de poudre de calcaire, naturelle pouzzolane et laitier respectivement (Itim et al., 2011).

E.R. Grist et al (Grist et al., 2013) ont étudié l'effet des ciments ternaires (chaux-pouzzolane) sur les résistances mécaniques, ce travail a montré que tracer l'index Pozzolanique, PI (%) contre le temps est une méthode graphique puissante pour décrire la contribution relative de l'addition Pouzzolanique au processus de développement de la force dans les systèmes cimentaires de chaux-pouzzolane (Yu et al., 2003).

Des effets synergiques se produisant dans des systèmes cimentaires ternaires contenant des cendres volantes et de la fumée de silice ont été étudiés par Radlinski et al (Radlinski and Olek, 2012). La synergie observée pour le système ternaire OPC / FA / SF a été attribuée aux effets chimiques et physiques. L'effet chimique s'est manifesté sous la forme d'une quantité accrue de produits d'hydratation par rapport aux prédictions basées sur les effets individuels des cendres volantes et de la fumée de silice dans les systèmes binaires.

Pour ce qui est de durabilité des ciments ternaires, M. Ghrici et S. Kenai (Ghrici et al., 2006) ont conclu que la Pouzzolane naturelle peut être utilisée pour améliorer la résistance mécanique à la compression (figure I-11), aussi ils ont corrélés entre les résistances à la flexion et à la compression (figure I-12), à travers les tests de durabilité ils montrés la résistivité à l'acide chlorhydrique (HCl) et que les Fillers calcaires peuvent être utilisés pour améliorer la résistance contre l'acide sulfurique (H₂SO₄) (figure I-13).

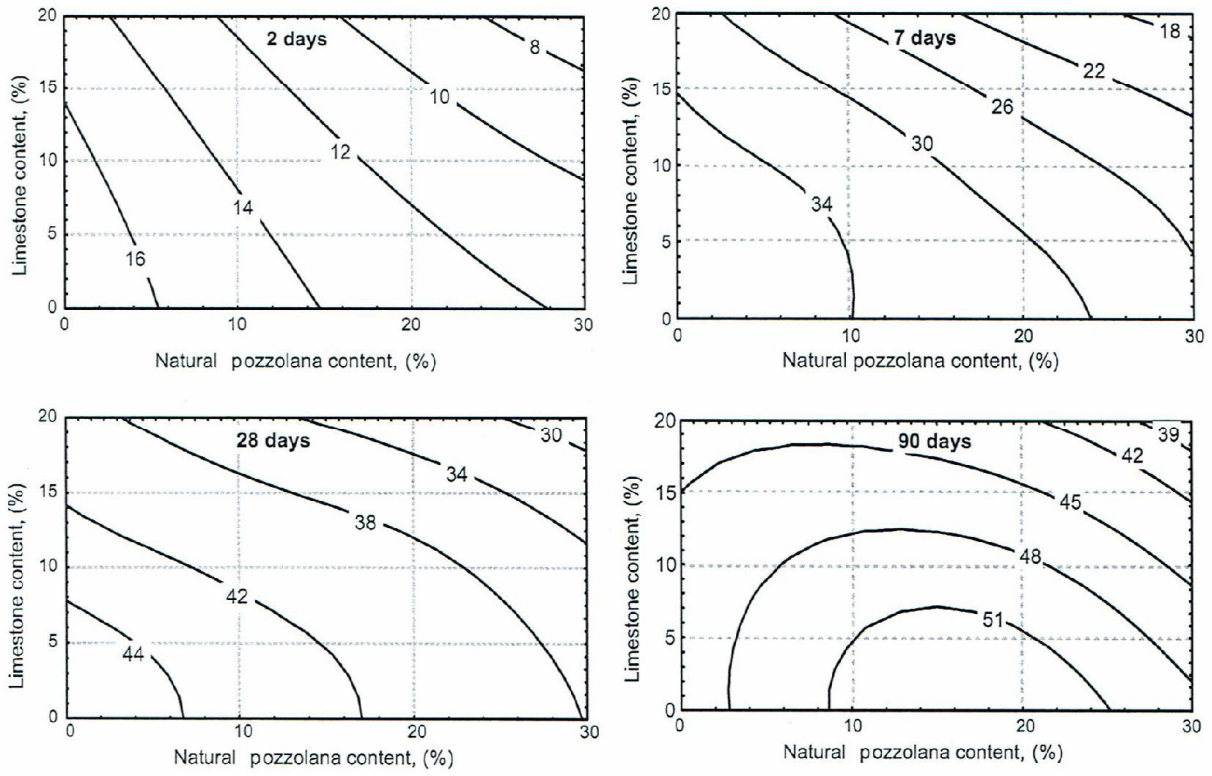


Figure I-11 courbe d'isoresponce mécanique (en MPa) des ciments ternaires à différents âges (Ghrici et al., 2006)

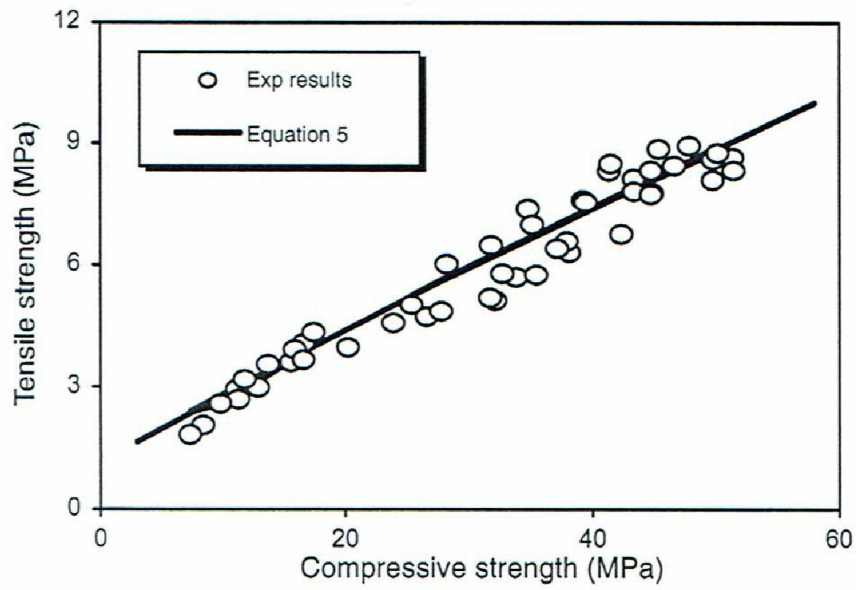


Figure I-12 Corrélations entre les résistances en flexion et les résistances en compression (Ghrici et al., 2006)

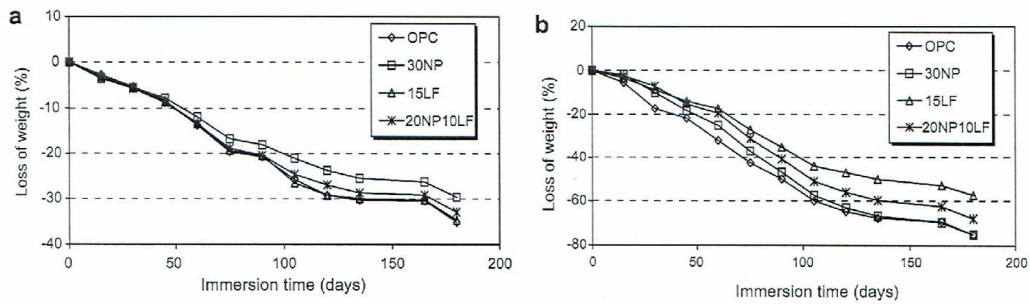


Figure I-13 la perte de masse des mortiers due à l'attaque des acides (a) 1% HCl et (b) 3% H₂SO₄ (Ghrici et al., 2006)

G.C.Isaia et all ont étudiés le com portement des ciments binaires et ternaires dans les bétons sur le comportement mécanique ou ils ont constatés que pour les mélanges contenant 50% de pouzzolane atteignant 65 MPa de résistance, les valeurs obtenues pour l'effet physique ont dépassé celles de l'effet pouzzolane, à 28 et 91 jours (figure I-14).

Les mélanges binaires de laitiers ont présenté des performances supérieures à celles à base de cendre volante, bien que les mélanges ternaires aient atteint les résultats les plus favorables.

Les valeurs unitaires de résistance du mélange ternaire montrent que la combinaison d'une pouzzolane moins active, telle que la cendre volante, avec un ajout plus réactive, telle que le laitier, produit un effet de synergie par rapport aux mélanges binaires respectifs. Cet effet est supérieur à celui de la pouzzolane dans le mélange et le béton devient plus solide. Les résultats de cette étude ont démontré l'existence d'une action mixte, combinée et synergique entre l'effet d'hydratation du ciment Portland (béton de référence), l'action pouzzolanique (chimique / effets physiques) et principalement le filler calcaire (effet physique) sur le comportement de la résistance unitaire à la compression (Isaia et all., 2003).

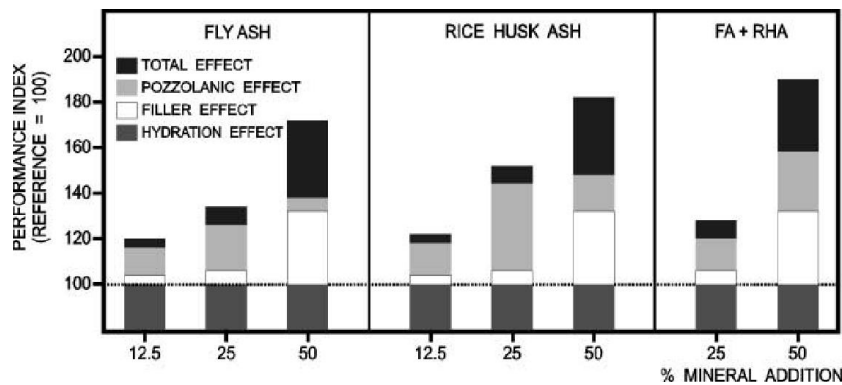


Figure I-14 total, les indices de performance des charges et des pouzzolanes liés aux mélanges de béton de référence, binaires et ternaires (Isaia et all., 2003).

S.Kandasamy et M.H.Shehata ont conclu que l'essai de lixiviation alcaline utilisé s'est avéré efficace, ce qui a eu pour effet d'inonder la capacité des mélanges binaires et ternaires de

laitier et de cendres volantes à haute teneur en calcium de lier/retenir les alcalis et d'atténuer les RAS.

Pour les cendres volantes et les laitiers étudiés, la capacité du mélange acétique à lier et à retenir les alcalins était liée à sa capacité à consommer Ca(OH)_2 , plus la consommation de Ca(OH)_2 est élevée, plus les alcalis liés sont gros (S.Kandasamy et M.H.Shehata., 2014) (figure I-15).

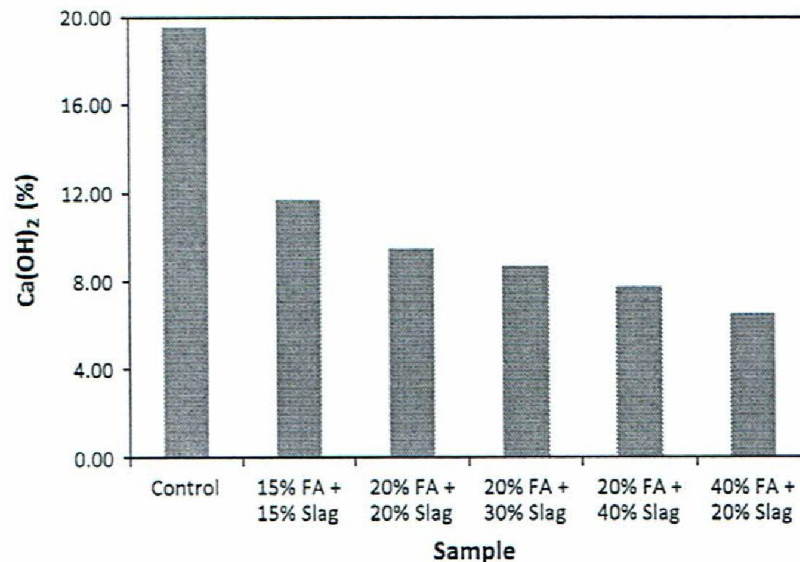


Figure I-15 la quantité de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) dans les pattes des ciments ternaires à haute teneur en calcaire et laitier (S.Kandasamy et M.H.Shehata., 2014)

P.Chindaprasirt et all ont démontrés que l'utilisation d'un mélange ternaire améliore significativement le mortier en termes de résistance au faible niveau de remplacement et à un âge plus avancé. La résistance à la corrosion induite par le chlorure du mortier contenant des pouzzolanes est significativement améliorée par rapport à celle du mortier OPC.

La résistance à la corrosion du mortier de mélange ternaire est toujours plus élevée que celle du mortier contenant une seule pouzzolane. Au remplacement important de 40% de pouzzolane, bien que la porosité du mortier soit augmentée à l'âge de 28 jours par rapport au mortier à base d'OPC, la résistance à la corrosion est significativement améliorée. Ceci suggère que le raffinement et la réduction des pores dans l'hydroxyde de calcium jouent des rôles importants dans la résistance à la corrosion du mélange ternaire (P.Chindaprasirt et all.,2008)

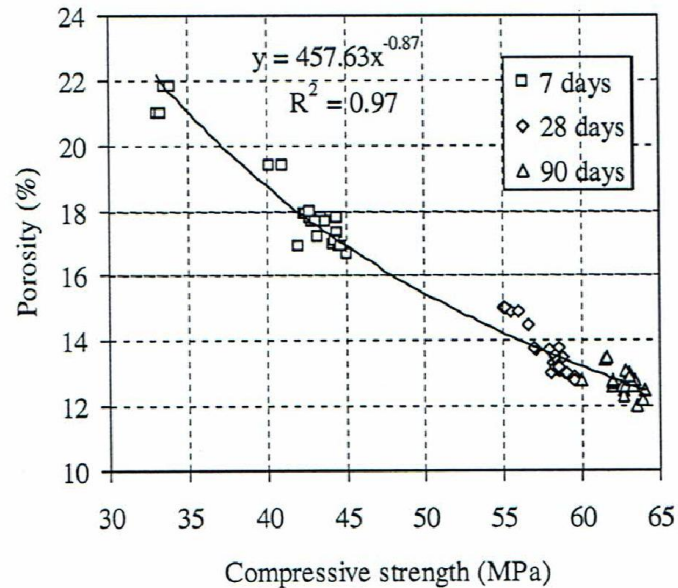


Figure I-16 Relations entre la porosité et la résistance mécanique.(P.Chindaprasirt et all.,2008)

Une autre recherche réalisés par Amjad Tariq et all ou ils constates, que l'effet bénéfique de l'incorporation de pouzzolanes naturelles et artificielles sur la résistance et la stabilité globales du ciment peut être attribué principalement à la consommation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libérée lors de l'hydratation par des réactions pouzzolaniques à produire secondaire C-S-H. L'utilisation d'additifs pouzzolaniques remplit diverses fonctions qui peuvent améliorer les propriétés matérielles des matrices résultantes, y compris le raffinement de la structure des pores et la densification des grains de résidus de la zone de transition interfaciale (figure I-16). La plage normale de remplacement du ciment est de 30 à 50% par des cendres volantes, de 20 à 60% par les laitiers et de 15 à 35% par des déchets de verre basés sur la masse sèche de ciment.

le clinker riche en chaux (CaO) peut pousser les laitiers vers une zone plus efficace lorsqu'elles sont mélangées à celle-ci. Puisque les matériaux pouzzolaniques tels que le laitier et les cendres volantes ont besoin d'un excès de portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] comme activateur dans les réactions pouzzolaniques pour présenter leurs propriétés cimentaires.Ces réactions peuvent augmenter la résistance à long terme des matrices solidifiées, réduire la perméabilité, augmentant ainsi la résistance et la durabilité (Amjad et all., 2013) (figures I-17 et I-18)

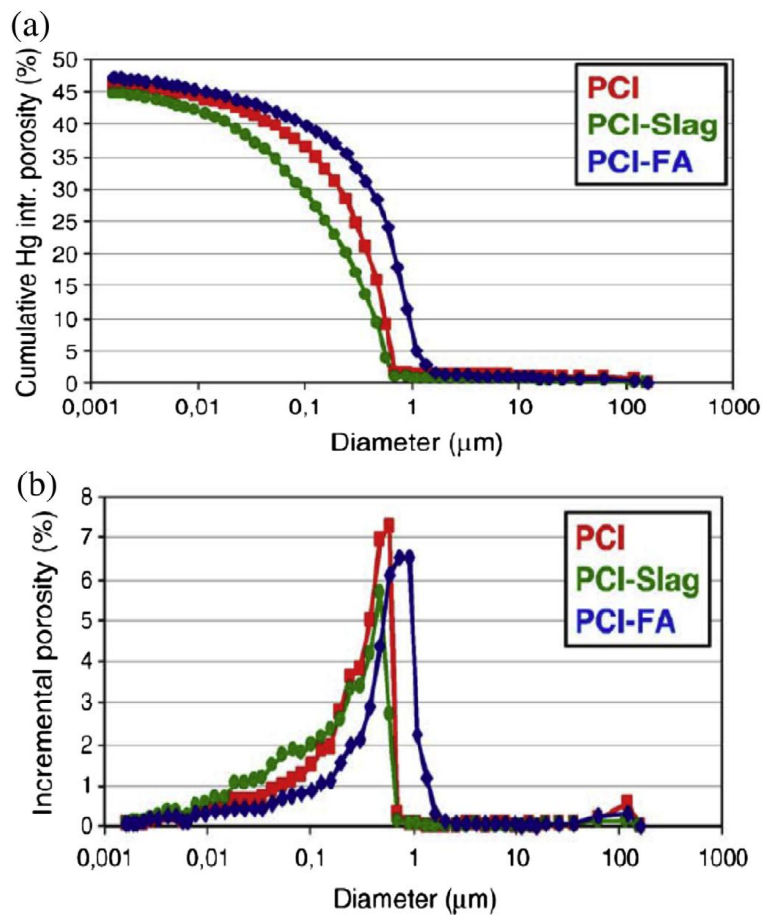


Figure I-17 (a) Porosité cumulée d'intrusion de mercure de pâte cimentaire de 28 jours faite de ciment Portland (100% PCI), de ciment Portland (50% PCIe50% Slag) et de cendres Portland (50% PCIe50% FA) (d'après Fall et al. , 2010). (b) Distributions de la taille des pores d'intrusion de mercure (porosité incrémentale) de pâte cimentaire de 28 jours faite de ciment Portland (100% PCI), de ciment Portland (50% PCI e50% Slag) et de cendres Portland (50% PCIe50% FA) (après Fall et al., 2010) ; (Amjad et all., 2013).

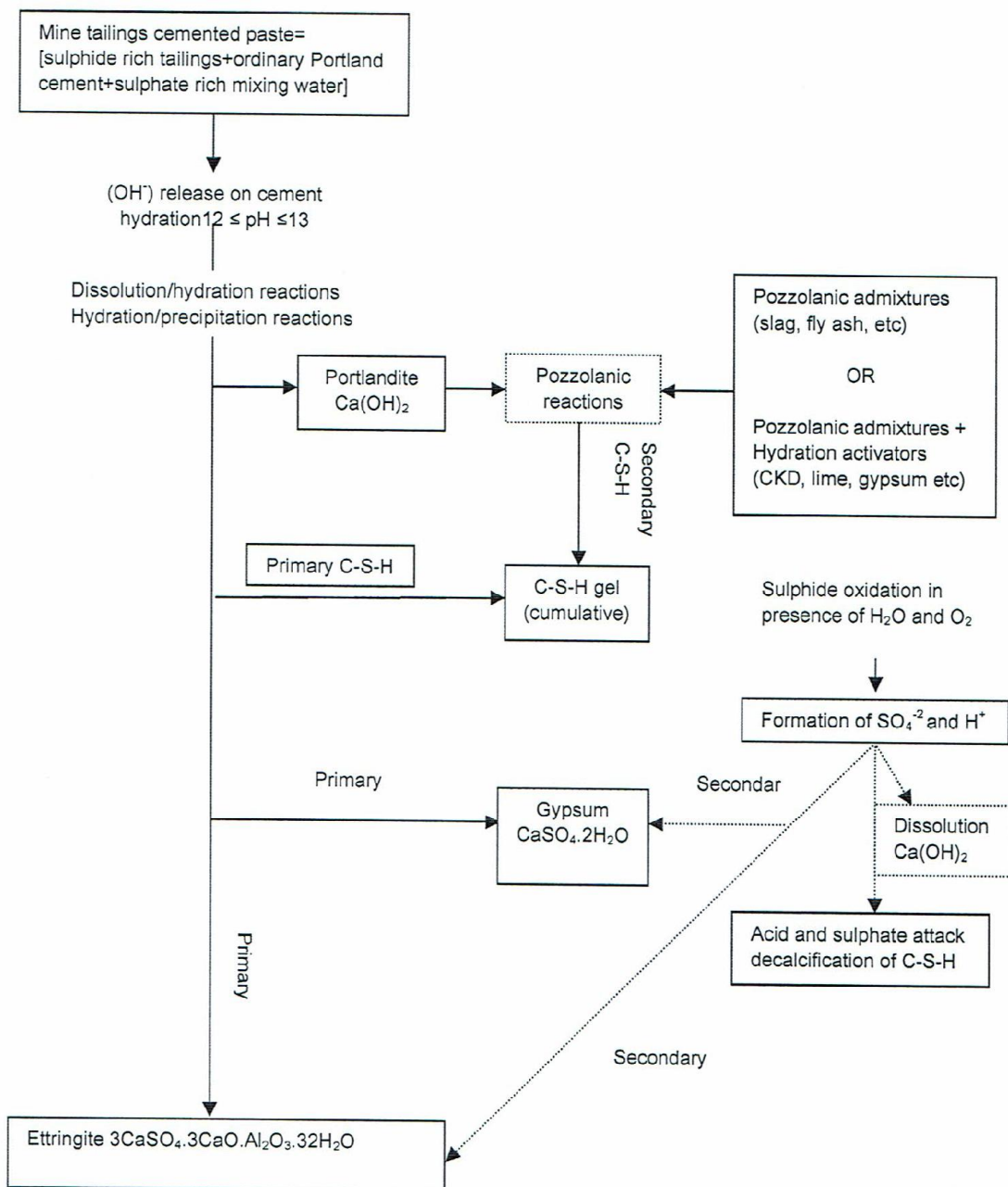


Figure I-18 Diagrammes schématiques permettant d'élucider les stades d'hydratation des résidus de pâte cimentée à base de ciment Portland et les interactions potentielles avec les sulfates ainsi que le rôle ajout de matériaux pouzzolaniques (modifié après Belem et Benzaazoua, 2008; Ercikdi et al., 2009) ; (Amjad Tariq et all.,2013)

I.5 L'industrie Du Ciment Et Ses Effets Sur La Pollution

Le principal type de pollution perçu par les personnes vivant à proximité d'une cimenterie est la poussière, dont l'émission n'est pas toujours parfaitement maîtrisée (Nkinamubanzi et al., 1998).

Les nuisances acoustiques sont également à prendre en compte, notamment lorsque des zones résidentielles se trouvent près des cimenteries. L'autre pollution visible est l'impact sur le paysage. Mais les pollutions primordiales ne sont détectables que par des méthodes de mesure:

- ✓ l'émission des gaz de combustion (NO_x , SO_x , CO_x , etc.) reliée à la cuisson du clinker et au séchage de la matière première,
- ✓ la pollution indirecte due à la consommation d'énergie (chaque fois qu'on doit consommer de l'énergie, il faut la générer, et sa production entraîne un certain niveau de pollution, comme les émissions de CO_2 et de SO_x dans les centrales thermiques alimentées au charbon),
- ✓ l'émission de CO_2 résultant de la transformation de CaCO_3 en $\text{CaO} + \text{CO}_2$.

I.5.1 Comment Limiter La Pollution Résultant De La Cuisson Du Clinker

Les lignes de fours modernes comprennent des brûleurs à faible émission de NO_x et des unités de précalcination limitant l'émission de NO_x .

La réduction des SO_x peut être obtenue en choisissant une matière première et un combustible ne contenant pas de soufre. Cependant, lorsque cela n'est pas possible, on peut utiliser des systèmes de captation du soufre dans les fours du type que l'on emploie dans les centrales thermiques (Nkinamubanzi et al., 1998).

L'émission directe de CO_2 entraînée par la cuisson du clinker est liée au choix du combustible: si l'on emploie le gaz naturel, l'émission est très faible, alors qu'en utilisant des combustibles fossiles solides, l'émission est élevée. De toute façon, une manière simple pour éviter toutes ces émissions consiste à réduire la cuisson (bien sûr, lorsque c'est possible!)

L'émission de CO_2 entraîne l'élévation de la température de la terre par effet de serre. En outre, le processus de fabrication du ciment est grand consommateur d'énergie lors des broyages et de la cuisson. Les améliorations techniques de l'industrie cimentière pour abaisser les incidences de la production de ciment sur l'environnement atteignent des limites. Le potentiel restant pour réduire les incidences sur l'environnement est la réduction du taux de clinker dans le ciment. D'autres constituants principaux du ciment tels que le laitier granulé de

haut-fourneau (le « label vert » lui est acquis en termes d'émissions de CO₂), les cendres volantes, les pouzzolanes naturelles et artificielles ou le calcaire peuvent être employés. La production des ciments composés a comme conséquence, la réduction de la consommation d'énergie et la réduction de l'émission de CO₂, puisqu'une quantité moindre de clinker (grand consommateur d'énergie), est nécessaire pour le processus de fabrication de tels ciments (CEMBUREAU) (Pipilikaki and Katsioti, 2009).

I.6 Conclusion

Ce premier chapitre a rappelé les principaux mécanismes et phénomènes physicochimiques liés à l'hydratation du ciment, principalement aux jeunes et très jeune âges. L'objectif de cette synthèse bibliographique est de passer en revue les connaissances actuelles les plus pertinentes sur l'action des additions dans les matériaux cimentaires afin d'éclaircir en particulier comment elles contribuent à l'activité liante du ciment.

Notre recherche bibliographique s'appuie sur les études les plus récentes dans le domaine des ciments avec ajouts, ce qui nous a permis de dégager les principaux arguments sur lesquels nous appuyons notre approche méthodologique pour la formulation des mortiers incorporant des additions minérales.

Dans le prochain chapitre, nous allons nous intéresser à deux aspects plus spécifiques du comportement des matrices cimentaires : la carbonatation et la résistivité à différentes conditions de cure agressives.

Chapitre II Durabilité Des Matériaux Cimentaire

II.1 Perméabilité et Carbonatation atmosphérique des bétons

II.1.1 Introduction

Le matériau sain n'existe pas dans les conditions naturelles. Il y a toujours une contamination provenant de l'extérieur ou de l'intérieur des matériaux cimentaires. En effet, cette contamination commence dès le gâchage par l'ajout de l'eau ou des granulats qui peuvent apporter des ions (comme les chlorures ou les sulfates) qui contaminent la matrice cimentaire. Cette partie, qui a été très étudiée dans la littérature (Chen and Brouwers, 2007) (Fen-Chong, 2008) se concentre sur les mécanismes nécessaires à une bonne compréhension générale du matériau avant dégradation et notamment à son hydratation (Saillio, 2012).

Le phénomène de carbonatation, risque de mettre en péril des structures entières en favorisant la corrosion des aciers du béton armé, a ainsi été choisi dans ce travail pour étudier l'équivalence de performances des mortiers vis-à-vis de la durabilité. Le processus de carbonatation est donc décrit dans ce chapitre tout en passant en revue les principaux paramètres l'influençant ainsi que ses principales conséquences. Eu égard à la particularité des mortiers faisant l'objet de cette étude, la carbonatation des mortiers contenant des ciments à additions minérales, en particulier de la pouzzolane, calcaire et des laitiers de haut-fourneau, est abordée dans ce chapitre, où quelques méthodes usuelles de caractérisation expérimentale de la carbonatation sont ensuite exposées (Chapitre III).

II.1.2 Perméabilité des bétons

II.1.2.1 Facteurs contrôlant la perméabilité du béton

L'un des phénomènes critiques à l'origine de la corrosion est la carbonatation, mais elle n'est pas gênante si la corrosion ne peut progresser. Tout béton qui présente une forte porosité ouverte laissera migrer facilement en son sein des agents indésirables et présentera plus ou moins vite une carbonatation. Les paramètres fondamentaux qui contrôlent la durabilité des structures sont donc les propriétés de transfert au sein du béton. Parmi elles, la perméabilité du béton, fréquemment mesurée, peut être considérée comme un bon indicateur de la durabilité des structures armées : "La perméabilité du béton est le paramètre le plus important qui conditionne la durabilité dans les environnements corrosifs" (De Larrard, 2000).

La perméabilité est théoriquement une propriété intrinsèque d'un matériau poreux, indépendante de la nature du fluide migrant et de la géométrie de l'échantillon. Cependant, la microstructure du béton évolue avec l'avancement de l'hydratation, elle-même tributaire du

mode de conservation. De plus, la phase gazeuse de ce matériau triphasique ne disparaît jamais totalement. Si l'on tente d'éliminer la phase liquide, des microfissures apparaissent et modifient grandement la microstructure, affectant par la suite les phénomènes de transfert. Il n'est donc pas possible de définir ni de mesurer sur le béton une valeur unique de perméabilité. Il n'existe d'ailleurs pas de méthodes universellement acceptées dans ce domaine. Nous étudierons donc quelques jeux de données de perméabilité mesurées chacune selon une technique différente (De Larrard, 2000).

II.1.2.2 Perméabilité et porosité

Une idée naturelle est de faire correspondre perméabilité et porosité finale du béton durci. Cette approche donne une très bonne concordance pour deux des quatre jeux de données précédents (Figure II.1), quels que soient la nature et l'âge du béton. Dans ce cas, on peut alors envisager de prévoir l'ordre de grandeur de la perméabilité à partir de la composition du béton, car on peut calculer la porosité du béton en connaissant le degré d'hydratation des liants (De Larrard, 2000).

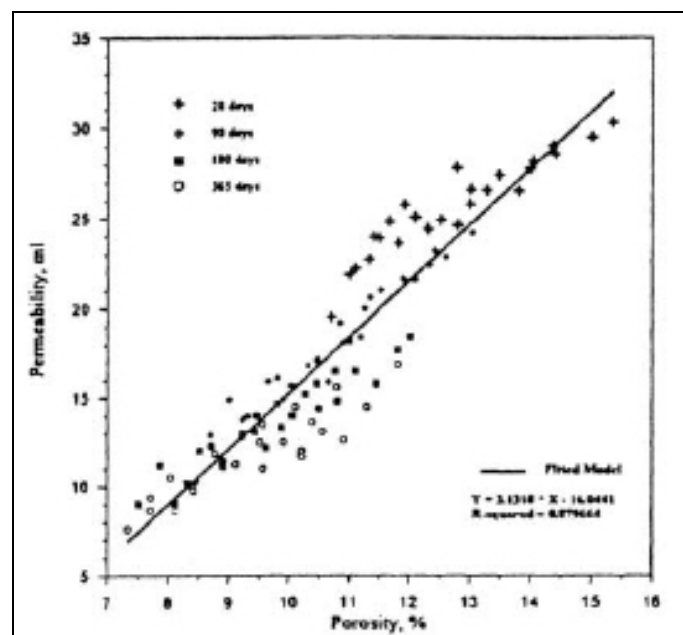


Figure II-1 Relation entre perméabilité et porosité (Al-Amoudi et al., 1996).

II.1.2.3 Perméabilité et résistance à la compression

Il est incontestable qu'il existe une relation directe entre perméabilité et résistance à la compression, pour les plus fortes résistances, il semble que les microfissures internes contrarient la densification de la matrice, de sorte que la perméabilité ne diminue plus. Cet effet reste cependant mineur et ne nuit pas à la durabilité du matériau [Yssorche et Ollivier 1996].

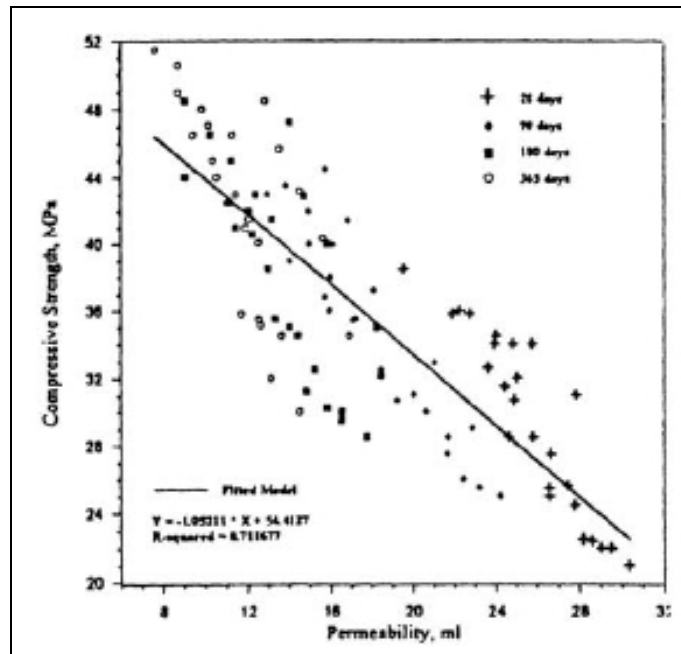


Figure II-2 Rapports entre perméabilité et résistance à la compression (Al-Amoudi et al., 1996).

Il semble, dans la gamme des bétons qui contiennent des granulats courants, du ciment Portland et des pouzzolanes, que la qualité de la matrice ou de l'interface matrice/granat affecte à la fois et de façon comparable la perméabilité et la résistance. Il n'existe toutefois pas suffisamment de données disponibles pour affirmer qu'il existe une relation simple entre les deux propriétés, indépendamment du type de matériau utilisé. Cependant, du point de vue des données de Yssorche et d'Ollivier, tous les mélanges étudiés se classent de façon similaire, tant pour la résistance que pour la perméabilité (figures II-2). Cet argument montre l'intérêt de spécifier une résistance minimale pour assurer la durabilité. Cette disposition est d'ailleurs présente dans les normes françaises (Norme, 1996) et européennes (ENV 206).

L'effet marginal des pouzzolanes sur la perméabilité et la résistance n'est pas évident, car les bétons de ciment Portland pur et les bétons qui contiennent des pouzzolanes s'ajustent sur la même courbe. On peut cependant imaginer que l'amélioration apparente, obtenue entre 0 et 10% de cendres volantes, est due à un gain de maniabilité qui a conduit à une baisse de la teneur en air des mélanges.

II.1.3 Phénomène de carbonatation

La norme (NF X 50-501) définit la durabilité comme l'aptitude d'une entité à accomplir une fonction dans des conditions données d'utilisation et de maintenance, jusqu'à ce qu'un état limite soit atteint. Selon la norme NF EN 206-1 (EN, 2000), la durée de vie d'un béton est la période durant laquelle son comportement dans la structure demeurera à un niveau compatible avec les exigences de performance de la structure si celle-ci est correctement entretenue.

Les qualités du béton en compression, alliées à la bonne résistance des armatures à la traction, ont fait du béton armé un matériau de prédilection. Mais au cours de son utilisation, celui-ci connaît plus ou moins rapidement des altérations. Le point faible du béton armé en environnement agressif est son armature dont la corrosion constitue un danger potentiel pour la conservation et la stabilité des ouvrages. L'armature enrobée de béton bénéficie naturellement d'une haute protection contre la corrosion. En effet, le caractère fortement basique de ce milieu (pH \approx 12 à 13) est à l'origine de la formation d'un film protecteur enveloppant l'armature : la couche passivante. Cependant, certains agents agressifs peuvent traverser le béton d'enrobage et dépassiver l'armature. La carbonatation du béton par le dioxyde de carbone atmosphérique (CO₂) est l'une des principales causes de ce phénomène.

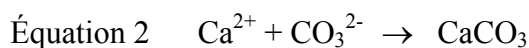
II.1.3.1 Carbonatation des matériaux cimentaires

II.1.3.1.1 Processus et réactions chimiques associées à la carbonatation

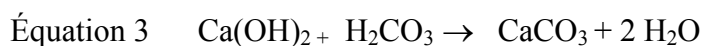
Dans les conditions normales de température et d'humidité (Figure II.3), le CO₂ se dissout dans la solution interstitielle sous la forme de H₂CO₃. Ce diacide va se dissoudre et libérer des ions H⁺ dans le milieu ce qui provoque une diminution du pH (pouvant aller jusqu'à des valeurs de 9). La Portlandite réagit en tant que tampon et se dissout pour rétablir le pH (12,5) dans cette solution interstitielle :



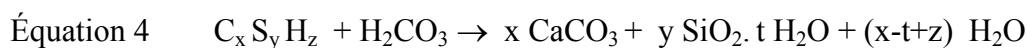
Les quantités de Portlandite n'étant pas infinies le pH de la solution interstitielle s'acidifie in fine. Parallèlement à ces réactions, les ions carbonates vont réagir avec les ions calciums libérés par la Portlandite pour former de la calcite (carbonate de calcium) :



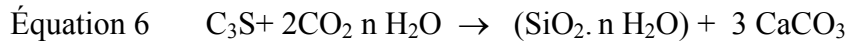
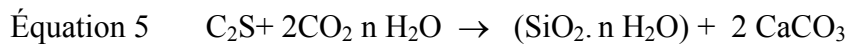
La réaction globale du processus de carbonatation de la Portlandite est la suivante :



D'autres réactions chimiques ont lieu (Peter et al., 2008), (Castellote et al., 2009), les CSH peuvent se transformer en un gel de silice amorphe en équilibre avec des ions silicates et du CaCO₃ (sous forme de vaterite ou d'aragonite) (Dunster, 1989). Cette réaction est considérée sous une forme topochimique (sans transport de matière ou phénomènes de dissolution-précipitation) entre phases hétérogènes:



Le C₂S et le C₃S résiduels ont aussi la possibilité de se carbonater :



Mais ces réactions ont lieu à un degré moindre que la dissolution de la Portlandite d'après les auteurs (Ollivier and Torrenti, 2008) (Borges et al., 2010). En effet, ces phases anhydres sont entourées par un C-S-H de haute densité qui les rend très peu accessibles à la carbonatation.

Le processus de carbonatation peut aussi dégrader les phases aluminates. Les phases AFt et AFm se décomposent en gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, gel d'alumine $Al(OH)_3$ et en carbonate de calcium (Castellote et al., 2009). Les ions carbonates dissous dans la solution interstitielle ont aussi la possibilité de se fixer aux phases AFm pour former des monocarboaluminates (Saillio, 2012).

Enfin, les ions Na^+ et le K^+ (présents initialement dans le ciment ou les additions minérales) se carbonatent rapidement en des composés solides comme Na_2CO_3 et K_2CO_3 en présence d'ions carbonates. (Castellote et al., 2009) (figures II-3).

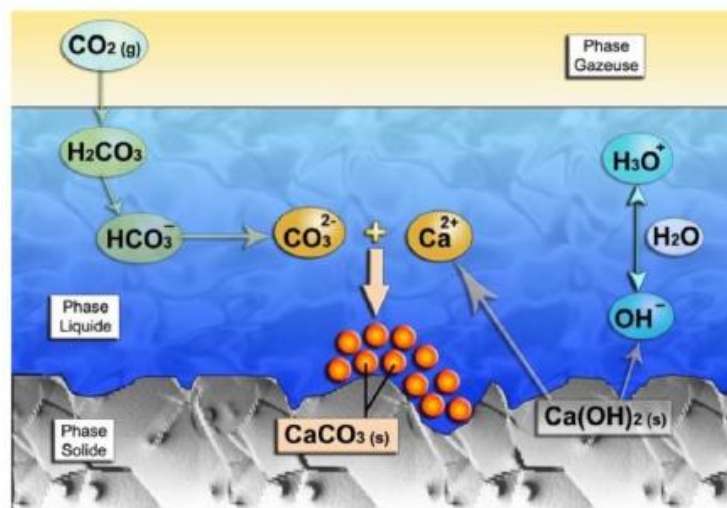


Figure II-3 Schémas de la carbonatation de la matrice cimentaire (DAÏAN, 2005).

II.1.3.2 Principaux paramètres influençant la carbonatation des bétons

La cinétique de carbonatation des bétons est influencée par une multitude de paramètres liés aux caractéristiques des bétons et à leur milieu environnant.

II.1.3.2.1 Paramètres intrinsèques aux bétons

✓ Rapport eau/ciment (E/C)

Toutes les études réalisées pour déterminer l'influence du rapport E/C sur la cinétique de carbonatation s'accorde à conclure que plus ce rapport est bas, plus la vitesse de carbonatation est faible (Venuat and Alexandre, 1968);(Song and Kwon, 2009). En effet, la porosité d'un

béton dépend en grande partie du rapport E/C. Plus il est élevé, plus la quantité d'eau libre évaporable est grande. En s'évaporant, cette eau laisse des vides qui favorisent la diffusion du CO₂.

✓ **Dosage en ciment**

Un dosage en ciment élevé diminue la profondeur de carbonatation (PAROTT, 1987), car il réduit la porosité du béton, améliore sa compacité et augmente la quantité de produits carbonatables.

✓ **Additions minérales**

Des travaux réalisés sur divers matériaux cimentaires, avec des protocoles expérimentaux différents, montrent que la présence dans le ciment (ciments avec ajouts) ou le béton de cendres volantes, laitiers de haut-fourneau ou pouzzolanes augmente la profondeur carbonatée (Sulapha et al., 2003).; (Khunthongkeaw et al., 2006). Ces additions minérales génèrent des bétons à faible teneur en Portlandite (produit carbonatable). Toutefois, elles permettent de diminuer la porosité et l'effet négatif peut être annulé (Houst, 1996).

✓ **Résistance à la compression**

La profondeur de carbonatation diminue lorsque la résistance en compression à 28 jours s'accroît (PAROTT, 1987). Cependant, deux bétons de même résistance mécanique peuvent avoir deux rapports E/C distincts et donc deux comportements différents vis-à-vis de la carbonatation.

✓ **Perméabilité au gaz**

La profondeur de carbonatation diminue avec la diminution de la perméabilité (Younsi, 2011).

✓ **Degré de saturation des pores en eau liquide**

Si le béton est totalement saturé en eau liquide, la diffusion du CO₂ n'est possible qu'à travers la solution interstitielle, ceci freine considérablement la progression de la carbonatation dans la mesure où les coefficients de diffusion du CO₂ dans l'air et dans l'eau sont respectivement de l'ordre de 10⁻⁵ m²/s et 10⁻⁹ m²/s. En revanche, si le degré de saturation est trop faible, la dissolution du CO₂ est fortement limitée et la cinétique de carbonatation des hydrates est alors ralentie (Thiery, 2006).

II.1.3.2.2 Paramètres extrinsèques aux bétons

✓ **Cure**

Une bonne cure, qui consiste à maintenir le béton dans des conditions de température et d'humidité relative propices à une meilleure hydratation (Delmi, 2004), diminue la vitesse de

carbonatation (Atiș, 2003) . Contrairement à une conservation à l'air libre, une cure dans l'eau favorise l'hydratation du ciment et réduit ainsi la porosité du béton ce qui conduit à un béton plus résistant à la carbonatation. Cette résistance à la carbonatation est d'autant plus importante que la durée de la cure est longue.

✓ **Humidité relative**

La vitesse de carbonatation est considérablement influencée par l'humidité relative du milieu environnant (Roy et al., 1999). Pour que la carbonatation soit maximale, l'humidité relative doit être suffisamment faible pour qu'une phase gazeuse connectée permette la diffusion du CO₂ gazeux et suffisamment élevé pour que la réaction de carbonatation proprement dite puisse avoir lieu en phase aqueuse (Guide, 2004). Selon les bétons, il est souvent admis que la vitesse de carbonatation est maximale entre 50 et 70 % d'humidité relative. En dessous de 50 % et au-dessus de 90 à 95 %, la vitesse est très faible ou nulle (Houst, 1992).

✓ **Concentration en CO₂**

Des études montrent qu'une augmentation de la concentration en CO₂ accroît la vitesse de carbonatation (Sanjuán and del Olmo, 2001). En fournissant le gaz du CO₂ en quantités continuellement suffisantes, les produits carbonatables à une profondeur donnée se carbonatent rapidement et se consomment donc d'autant. Ainsi, le front de carbonatation avance plus vite.

✓ **Température**

L'augmentation de température a deux effets opposés sur la vitesse de carbonatation : d'une part, elle accélère les réactions chimiques (Van Balen and Van Gemert, 1994), favorise le séchage des pores et ainsi l'accès du CO₂ dans le réseau poral. D'autre part, elle diminue la solubilité du CO₂ et réduit sa concentration dans la phase gazeuse (Chaussadent, 1999).

II.1.4 Principales conséquences de la carbonatation

II.1.4.1 Diminution du pH et amorçage de la corrosion

La principale conséquence de la carbonatation est évidemment la baisse du pH due à la dissolution de la Portlandite dans la solution interstitielle. Cette diminution de pH détruit la couche passivée et amorce ainsi la corrosion des armatures du béton armé ou précontraint lorsque le pH chute à une valeur d'environ 9 à leur profondeur d'enrobage. Le modèle conceptuel de corrosion par carbonatation (ou pénétration des chlorures) des aciers dans le béton armé (Figure 2.1) montre que les processus liés à la corrosion se développent selon deux périodes (BAROGHEL-BOUNY, 2005). Dans le cas de la carbonatation, il est possible de résumer : – Période d'incubation, elle correspond à la phase où le CO₂ transite dans le

béton et où des processus physico-chimiques à l'origine de la corrosion des armatures peuvent avoir lieu à l'échelle microscopique, mais où aucune dégradation n'est encore visible à l'échelle macroscopique d'observation. Elle peut donc être définie comme le temps requis pour que les aciers soient dépassivés par la carbonatation ; – Période de propagation, la phase où la corrosion s'amorce et des dégradations se développent.

II.1.4.2 Modification de la porosité

La réaction de carbonatation des hydrates entraîne une augmentation du volume de la phase solide. Cette augmentation, de 3 à 19 % selon que le produit de réaction est de l'aragonite ou de la vaterite, se traduit par une notable réduction de porosité modifiant ainsi la distribution des tailles de pores (Omikrine Metalssi and Aït-Mokhtar, 2009).

II.1.4.3 Retrait de carbonatation

Bien que la carbonatation entraîne une augmentation du volume de la phase solide, celle-ci induit un retrait et non un gonflement (Bentz, 2007) émet l'hypothèse selon laquelle ce retrait est dû à la dissolution des cristaux de Portlandite alors que ceux-ci sont soumis à des contraintes de compression, ce qui provoque une contraction dimensionnelle.

Hunt et Tomes (Hunt and Tomes, 1962) indiquent que c'est la diminution de la quantité d'eau chimiquement liée, faisant partie des CSH, qui provoque un retrait du matériau. Selon Swenson et Sereda (Swenson and Sereda, 1967), le retrait de carbonatation ne serait pas uniquement dû à la carbonatation de la Portlandite, mais s'expliquerait également par la déshydratation et par la polymérisation du gel de silice formé après carbonatation des CSH.

II.1.4.4 Modification des propriétés mécaniques

Les microcristaux de carbonate de calcium qui se forment à partir de la carbonatation des hydrates colmatent en partie les pores du béton et augmentent ses résistances mécaniques. En effet, il est bien connu que le CaCO_3 qui se forme par carbonatation de la Portlandite est un excellent liant. C'est lui qui d'ailleurs assure l'essentiel de la résistance mécanique des mortiers de chaux (Houst, 1989). La résistance à la compression et à la flexion de bétons au ciment CEM I conservés dans une atmosphère de CO_2 peut augmenter au maximum jusqu'à 30 % par rapport aux mêmes bétons conservés en atmosphère exempte de CO_2 (Lea, 1970). La résistance à la compression et à la flexion de mortiers modifiés polymères augmente d'environ 48 % après 5 jours de carbonatation accélérée (Omikrine Metalssi, 2007). La résistance à la traction est également augmentée par la carbonatation, notamment dans le cas de mortiers médiocres et relativement poreux. Cette augmentation est marquée par un accroissement du module d'Young (Meyers, 1949). En revanche, la résistance mécanique

après carbonatation diminue lorsque la teneur en clinker des ciments est inférieure à 40 % (Houst, 1992).

II.1.4.5 Modification des propriétés de transfert

La réaction de carbonatation diminue le coefficient de diffusion effectif des gaz, toutefois la carbonatation naturelle ne semble pas affecter la perméabilité au gaz (Daimon et al., 1971) ni la perméabilité à l'eau liquide (Meyer, 1968).

II.1.4.6 Modification de la teneur en eau

La réaction de carbonatation libère de l'eau de structure dans la solution interstitielle. Cette eau libérée, qui augmente la teneur en eau évaporable dans le réseau poreux du béton (Swenson and Sereda, 1967), peut participer à la composition de la solution interstitielle et contribuer au transport d'agents agressifs (Thiery, 2006). Elle peut aussi augmenter le degré de saturation et ralentir ainsi la progression de la carbonatation.

II.1.4.7 Ralentissement de la carbonatation

Le processus de carbonatation nécessite que le matériau ne soit ni totalement saturé afin que le CO_2 puisse diffuser ni totalement sec auquel cas le CO_2 ne pourra pas se dissoudre dans la solution interstitielle (Thiery, 2006).

Le CaCO_3 produit par la carbonatation comble les pores. En effet, le volume molaire de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est 33,2 cm^3/mol alors que celui de CaCO_3 est de 36,9 cm^3/mol soit une augmentation de 11 %. Le volume molaire passe de 12 à 16 cm^3/mol entre un C-S-H sain et un C-S-H carbonaté (30 % d'augmentation) (Thiery, 2006). Les carbonates formés occupent donc une partie des vides capillaires initiaux et limitent par conséquent la diffusion du CO_2 dans le matériau (autofreinage) ainsi que d'autres espèces chimiques. Le carbonate de calcium se formant à la surface des phases solides (Figure II.4) (GROVES et RODWAY 1990), il peut freiner la dissolution des phases dans la solution interstitielle (Thiery, 2006). ; (Castellote et al., 2009).

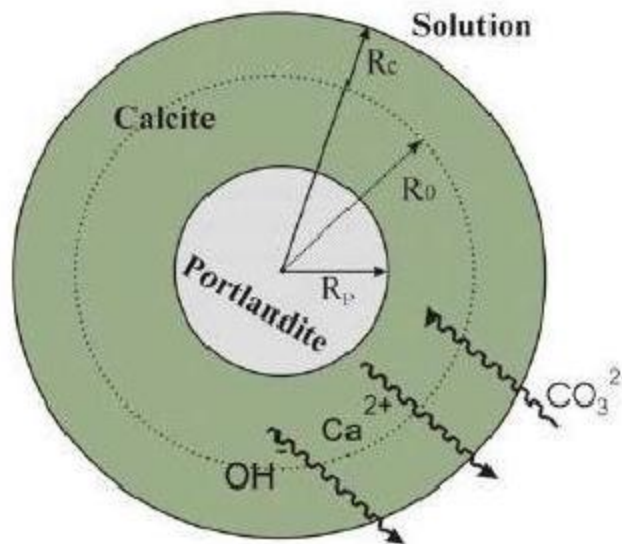


Figure II-4 Schémas de la limitation de l'accessibilité de la Portlandite (Thiery, 2006).

L'effet de certaines additions minérales ajoutées au ciment peut augmenter la compacité des bétons et donc diminuer la diffusivité des espèces agressives.

II.1.5 Carbonatation des bétons contenant des additions minérales

Dans les paragraphes suivants sont présentés quelques résultats de travaux expérimentaux sur la carbonatation de bétons aux cendres volantes et au laitier de haut fourneau, les deux additions minérales entrant dans la composition des bétons étudiés dans ces travaux de thèse.

II.1.5.1 Bétons contenant des cendres volantes

Selon les travaux de Thomas et Matthews (Thomas and Matthews, 1992), bien que des bétons à 15 et 30 % de substitution massique du ciment Portland par des cendres volantes se carbonatent relativement plus que des bétons au ciment Portland de mêmes résistances, la différence est très mineure. En revanche, elle est plus importante lorsque les bétons contiennent 50 % de cendres volantes ; ces essais de carbonatation ayant été menés en conditions aussi bien naturelles qu'accéléérées. D'après Khan et Lynsdale (Khan and Lynsdale, 2002), la profondeur de carbonatation naturelle, mesurée sur des bétons de 2 ans, augmente linéairement avec l'augmentation du taux de substitution massique du ciment Portland par des cendres volantes. Pour chaque augmentation de 10 % du taux de substitution, la profondeur de carbonatation augmente d'environ 0,3 mm. Atiş (Atiş, 2003), montre qu'un béton à 70 % de substitution massique du ciment Portland par des cendres volantes se carbonate, en conditions accélérées, plus qu'un béton au seul ciment Portland.

Selon Sisomphon et Franke (Sisomphon and Franke, 2007), des bétons à 25 et 50 % de substitution massique du ciment Portland par des cendres volantes se carbonatent, en

conditions accélérées et naturelles, plus qu'un béton au ciment Portland. Les auteurs montrent aussi que la différence est plus importante dans le cas de 50 % de cendres volantes. D'autres travaux concluent que la résistance à la carbonatation est d'autant plus faible que le taux de substitution du ciment Portland par des cendres volantes est plus élevé (Sulapha et al., 2003).

II.1.5.2 Bétons contenant du laitier de haut-fourneau

Litvan et Mayer (Litvan and Meyer, 1986) montrent que des bétons à base de ciment au laitier de haut-fourneau se carbonatent, après dix-huit années d'exposition en conditions naturelles, d'environ 70 % plus que des bétons au ciment Portland. Selon Osborne (Osborne, 1986) [Osborne, 1986], des bétons à 70 et 80 % de substitution massique du ciment Portland par du laitier de haut-fourneau se carbonatent, en conditions naturelles, beaucoup plus que des bétons au seul ciment Portland. L'auteur conclut dans d'autres de ses travaux (Osborne, 1989) ; (Osborne, 1999) que des bétons à 50 % de substitution du ciment Portland par du laitier de haut-fourneau montrent la même résistance à la carbonatation naturelle que des bétons au ciment Portland. Thomas et al (Thomas et al., 1990) sont arrivés à la même conclusion qu'Osborne concernant des bétons à 50 % de substitution par du laitier de haut-fourneau. Sisomphon et Franke (Sisomphon and Franke, 2007) trouvent qu'un béton à base de ciment au laitier de haut-fourneau (CEM III/B) se carbonate, en conditions accélérées et naturelles, d'environ 65 % plus que des bétons au ciment Portland. D'après Bouikni et al (Bouikni et al., 2009) , des bétons à 65 % de substitution massique du ciment Portland par du laitier de haut-fourneau se carbonatent, en conditions naturelles, entre 15 et 30 % plus que des bétons à 50 % de substitution.

II.2 Durabilité Des Bétons Dans Des Milieux Agressives

II.2.1 Action des acides

II.2.1.1 Introduction

L'acide sulfurique est un acide inorganique. Ces acides sont plus nuisibles pour le béton que les acides organiques. Les milieux acides les plus fréquents sont :

- ✓ Les eaux naturelles dans les tourbières et les marécages, où le pH peut s'abaisser jusqu'à 4.
- ✓ Les milieux industriels : dans les industries chimiques ainsi que les industries agro – alimentaires
- ✓ Les réseaux d'égouts.

II.2.1.2 Sources des acides

La décomposition des matières organiques dans les égouts, les silos ou dans les réservoirs d'entreposage peut conduire à la formation de H_2S (gaz) qui peut être transformé en acide sulfurique par l'activité bactérienne.

De façon générale, l'attaque chimique du béton prend la forme d'une décomposition des produits de l'hydratation et de la formation de nouveaux composés qui, s'ils sont solubles peuvent être lessivés et qui, s'ils sont insolubles, peuvent être préjudiciables in situ. Le $Ca(OH)_2$ est l'hydrate le plus fragile, mais les CSH peuvent aussi être attaqués.

Les pluies acides, qui contiennent principalement de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, ayant un pH entre 4.0 et 4.5, peuvent provoquer de la dégradation de la surface exposée du béton.

L'acide sulfurique est un acide très agressif qui réagit avec la chaux libre $Ca(OH)_2$ dans le béton et forme un gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Cette réaction est associée à une augmentation du volume du béton par un facteur de 2.2. Une action bien plus destructive est la réaction entre l'aluminate de calcium et les cristaux formés de gypse. Ces deux produits forment l'ettringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) moins soluble de produit de réaction. Ces composés très expansifs causent la pression interne dans le béton, qui mène à la formation aux fissures (Neville et al., 2000).

II.2.2 Milieux d'Acide sulfatique

Pour assurer la durabilité des bétons, il faut non seulement s'intéresser aux méthodes de formulation, de fabrication et de mise en œuvre, mais aussi aux conditions d'environnement dans lesquelles ils vont être exposés durant leur durée de vie. Tous les milieux extérieurs sont considérés comme agressifs pour les bétons ou mortiers. Certains ions, dans un environnement aqueux, peuvent être néfastes pour le ciment hydraté, et par conséquent, pour l'intégrité du matériau (Guillon, 2004). Parmi ces ions agressifs figurent les sulfates.

Une grande variété de sulfates, provenant le plus souvent des sols, des eaux souterraines, de certaines nappes aquifères, des eaux d'infiltration ou des eaux de mer, peut entrer en contact avec le béton et réagir chimiquement avec les hydrates. La réaction se fait en particulier avec les aluminates, et peut induire la fissuration et l'éclatement des structures. Les sulfates représentent un risque majeur d'agression chimique pour le béton, ils sont la deuxième cause de la dégradation des ponts dans le monde après la corrosion des armatures (Baroghel-Bouny et al., 2002).

En effet, la détérioration du béton due à l'attaque par les sulfates a suscité beaucoup plus d'attention comparée à toute autre attaque (Duval and Hornain, 1992) (Al-Amoudi, 2002). La nature de la solution sulfatique est importante, puisque l'influence d'autres produits chimiques peut affecter le mécanisme de la réaction. C'est particulièrement vrai avec l'eau de mer, où la présence d'une concentration très élevée de chlorures peut affecter l'action des sulfates. Les chlorures ont une tendance à réagir avec les C_3AH_6 dans le ciment pour produire les composés de chloroaluminate, tels que le sel de Friedel qui ne cause aucune expansion (Santhanam et al., 2006). L'attaque du béton par les sulfates est un processus très complexe et plusieurs facteurs tels que, le type de ciment (Mehta, 1973) (Al-Dulaijan et al., 2003), le type de cation lié au sulfate (Figg, 1979, Al-Abideen, 1998), la concentration en sulfate (Neville, 2004) et le rapport eau/ciment (Ben-Yair, 1974) (Al-Amoudi and Maslehuddin, 1993) peuvent affecter la résistance des bétons.

L'agression chimique comporte en général une première étape de dissolution des hydrates de surface et ensuite une étape de précipitation de nouveaux composés (Baron and Ollivier, 1992).

Les phénomènes à l'origine de l'attaque sulfatique peuvent être décrits selon trois processus permettant d'évaluer l'agression (Baron and Ollivier, 1992, De Belie et al., 1997) :

- ✓ le transfert dans le milieu poreux des ions sulfates qui est contrôlé par la perméabilité et la diffusivité du matériau ;
- ✓ les réactions chimiques entre les composants de la pâte de ciment, qui dépendent du ciment utilisé, et les ions SO_4^{2-} ;
- ✓ le phénomène d'expansion, résultant de l'apparition de nouvelles phases cristallines, conséquence des deux premiers processus.

En effet, d'autres travaux (Jauberthie et al., 1998b) ont étudié la détérioration du béton dans des environnements de sulfate, des solutions de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$. La modification de la structure des pores, due à la dissolution chimique ou à la précipitation (Camps et al., 1999), joue un rôle principal dans la cinétique de la détérioration. La réaction entre certains sels d'ammonium et le béton a longtemps été reconnue comme plus ou moins agressive : chlorure et sulfate d'ammonium étant considérés comme les plus nocifs, tandis que les carbonates, oxalate et fluorure d'ammonium étant inoffensifs (Biczok and Blasovszky, 1964).

Rendell et Jauberthie (Rendell and Jauberthie, 1999) (Jauberthie and Rendell, 2003) ont démontré que la peau du béton joue un rôle important dans la durabilité des matériaux cimentaires. Ils ont trouvé que lorsqu'un mortier de ciment est exposé à l'acide sulfurique, une couche dense de gypse est formée. Cette couche est donc capable de retarder le processus de dégradation en agissant en tant que couche extérieure de protection. Le gypse existe également dans les pores et les fissures proches de la zone extérieure, indiquant que l'attaque est due à une cristallisation expansive (Figure II.5). En présence d'une solution de sulfate d'ammonium, le dépôt extérieur est formé de gypse clairsemé, mais les dommages au béton se produisent à une profondeur plus grande (Figure II.6).

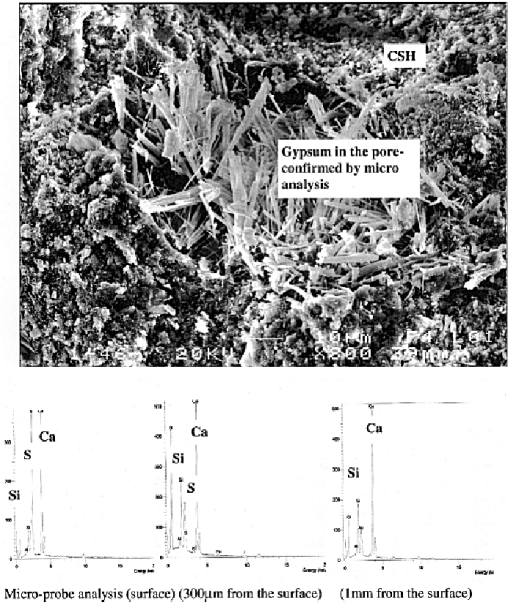


Figure II-5 : Surface attaquée par l'acide sulfurique (Jauberthie and Rendell, 2003)

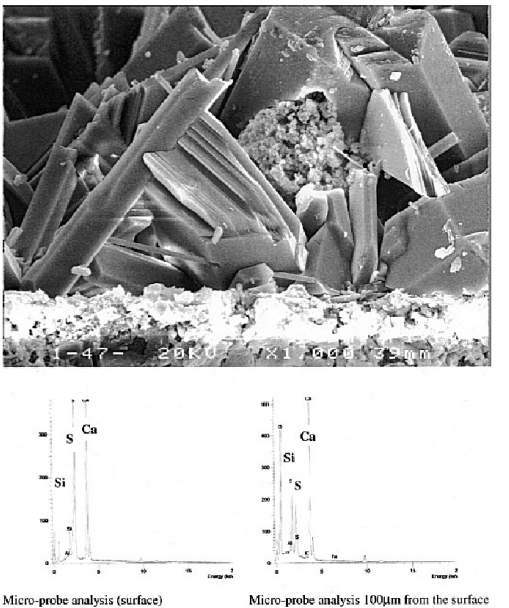
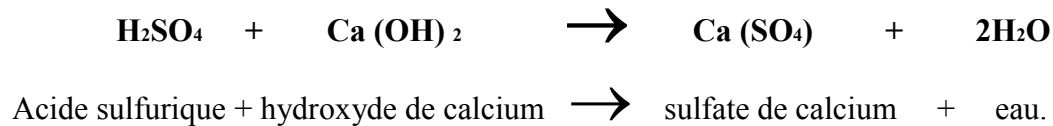


Figure II-6 : Surface attaquée par le sulfate d'ammonium (Jauberthie and Rendell, 2003)

II.2.2.1 Mécanisme d'attaque

Un cas plus agressif et plus destructif d'attaque par l'acide se produit lorsque le béton est exposé à l'acide sulfurique. Le sel de calcium produit par la réaction de l'acide sulfurique et de l'hydroxyde de calcium est un sulfate de calcium qui cause alternativement une dégradation accrue due à l'attaque de sulfate. Ce processus est illustré ci-dessous:



La dissolution de l'hydroxyde de calcium provoquée par l'attaque acide procède en deux phases. La première phase étant la réaction acide hydroxyde de calcium dans la pâte de ciment. La deuxième phase étant la réaction acide silicate de calcium hydraté. Cette phase ne commencera pas jusqu'à ce que tout l'hydroxyde de calcium soit consommé. La dissolution de silicate de calcium hydraté, dans les cas les plus avancés de l'attaque par l'acide, peut endommager considérablement le béton.

Les attaques acides sont, dans leur principe, similaires au phénomène de lixiviation. En effet, l'acide réagit avec la Portlandite qui est dissoute, puis avec les autres hydrates qui sont décalcifiés (Le Roux and Orsetti, 2000).

II.2.2.2 Techniques De Caractérisation Des Dégradations

Les principales techniques de caractérisation de la dégradation sont au nombre de cinq : la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse à la microsonde (EDS), la diffraction aux rayons X (DRX), la mesure de l'allongement (expansion) et la mesure de la résistance en compression (Planel, 2002). Ainsi, la qualité du béton conservé dans des milieux agressifs devrait être spécifiée en termes de durabilité, en plus de la maniabilité et de la résistance mécanique (Al-Amoudi et al., 2003).

II.2.3 Milieux d'Acide chlorhydrique

II.2.3.1 Introduction

La durabilité est la résistance que présente un matériau sous des actions agressives provenant de processus interne, externe, chimique, physique, et physico-chimique. La durabilité du béton par rapport aux attaques exogènes s'explique en grande partie par la difficulté qu'ont les agents agressifs à pénétrer dans le réseau poreux des bétons (Baron and Ollivier, 1992).

Le béton de ciment Portland est durable dans la plupart des milieux naturels. Cependant, en contact avec les milieux acides, les structures de béton exposées peuvent être légèrement à

fortement attaquer. Une pluie acide ou une eau fortement acide peuvent justifier des dégradations importantes et même conduire à la ruine de l'ouvrage. De même, le stockage de produits chimiques dans le béton présente souvent des problèmes de durabilité dus aux attaques chimiques (Perlot, 2005).

Pendant ces dernières décennies, une attention particulière a été accordée aux aspects de durabilité vis-à-vis les milieux acides tels que l'eau de mer, les milieux agricoles et les milieux nucléaires.

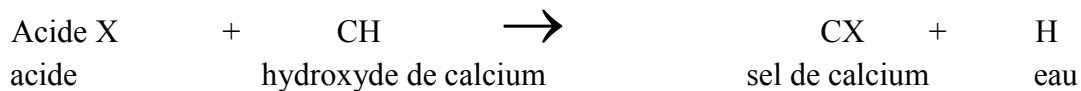
Les paramètres représentant la durabilité peuvent être mesurés et les matériaux doivent être performants dans des limites spécifiques de ces paramètres. La durabilité du béton dépend de la nature chimique, du rapport e/c et de sa relation avec la porosité et la distribution poreuse (Hearn and Young, 1999) (Taylor, 1997). Néanmoins (De Belie et al., 1997) ont nommé d'autres paramètres qui ont une importance considérable sur la durabilité du béton face aux milieux acides tels que:

- ✓ Type de ciment, composition, degré de pouzzolanicité...Etc.
- ✓ Type de granulats : gravier, calcaire...;
- ✓ Utilisation des ajouts cimentaires: cendre volante, fumées de silice...;
- ✓ Application de produits étanches;
- ✓ Durées et conditions des cures.

II.2.3.2 Mécanismes d'attaque

Le béton est très alcalin en nature. Il est extrêmement susceptible à l'attaque par l'acide. Le mécanisme pour ce processus est très simple. Lorsqu'il y a suffisamment d'eau en qualité de fluide de transport, les composants de la pâte de ciment sont détachés de la surface par l'eau douce ou les substances chimiques nuisibles qu'elle contient. Les granulats non solubles et des parties de la pâte de ciment durcie sont alors mis à nu, ils se forment une surface en forme de « béton lavé » et la porosité augmente. L'attaque par l'acide est provoquée par la réaction de ce dernier et la partie d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de la pâte de ciment qui produit un sous-produit de sel de calcium fortement soluble. Ces sels de calcium solubles sont facilement enlevés de la pâte de ciment affaiblissant de ce fait la structure de la pâte dans l'ensemble. Cette réaction de base est montrée ci-dessous :

Équation 7

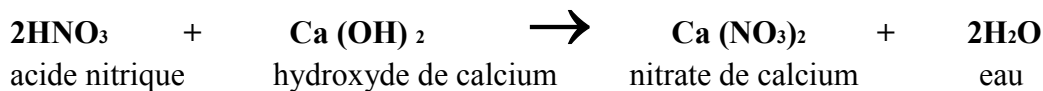


Par exemple :

Équation 8



Équation 9



Des acides plus agressifs tels que les acides chlorhydriques, acétiques, nitriques, et sulfuriques produisent les sels de calcium qui sont très solubles. Les acides moins agressifs tels que les acides phosphoriques et humiques produisent des sels de calcium avec une faible solubilité. Ces sels de basse solubilité peuvent agir en tant qu'inhibiteur partiel au processus global en bloquant les pores dans la pâte de ciment par lesquels l'eau passe. Ceci réduit la quantité de sels de calcium qui entrent dans la solution et retardent le processus global.

II.2.3.3 Réactivité du béton face à une attaque acide

Le béton est un milieu fortement basique avec un pH de 13. En contact avec un milieu acide de pH inférieur à 7, l'équilibre chimique des hydrates se déstabilise. Une variation de pH signifie un changement dans la solubilité des différents éléments, ce qui peut influencer la stabilité de la matrice cimentaire (Baron and Ollivier, 1992).

L'équilibre des hydrates va se déplacer afin de tenter un nouvel état d'équilibre s'effectuant dans les phases aqueuses des pores capillaires, ceci va se traduire par un certain nombre d'échanges et de transferts de matière par diffusion. La diffusion sera plus lente lorsque la tortuosité sera plus grande (Baron and Ollivier, 1992).

La stabilité des différents hydrates est variable. La Portlandite, élément de forte solubilité, est le plus sensible à une attaque agressive. La dissolution de la Portlandite s'initie pour un pH en dessous de 12.5 (Mehta and Monteiro, 1993).

Le flux d'ions transportés va engendrer d'une part la dissolution des hydrates déjà formés et d'autre part la précipitation des nouveaux composés menant à la dégradation progressive du béton. La réaction acido-basique produite conduit à la formation des sels de calcium, aluminium, fer, magnésium...solubles à très solubles dans l'eau. L'agressivité de l'attaque dépend de la solubilité des sels formés, c'est-à-dire de l'espèce acide et du pH de la solution d'attaque (Weast et al., 1989) (Wiener and Politzer, 1998).

La lixiviation du béton des ouvrages peut se faire selon différents processus :

- ✓ lessivage superficiel;
- ✓ dissolution des phases solides;
- ✓ transport des espèces dissoutes sous l'effet d'un gradient de concentration.

La lixiviation de la matrice cimentaire est une réaction lente qui se manifeste par la dissolution de la Portlandite et des C-S-H conduisant à des dégradations du béton et des pathologies de corrosion des armatures. Parmi les facteurs essentiels influençant la cinétique de pénétration des agents agressifs, on note principalement la perméabilité du béton. Pour cela, l'utilisation d'une formulation adéquate du mélange (faible rapport e/c) accompagnée d'une cure suffisante est primordiale. L'influence des conditions et des durées de cure sur la quantité et la stabilité des hydrates est critique (Baron and Ollivier, 1992).

II.2.3.4 La pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires

II.2.3.4.1 Origines de la contamination par les chlorures

Les ions chlorures sont souvent présents dans la solution au contact de l'ouvrage (origine externe). Dans des conditions saturées (par exemple pour les ouvrages situés au contact de l'eau de mer Figure II.7), ils pénètrent dans le béton par diffusion sous gradient de concentration. Si la structure en béton est soumise à des cycles d'humidification-séchage en présence de chlorures (zone de marnage sur figure II.7), ces ions pénètrent dans le béton par absorption capillaire et progressent avec la phase liquide par convection. Ensuite, ces chlorures peuvent diffuser par gradient de concentration. La convection est un phénomène rapide par rapport à la diffusion simple (Roelfstra, 2001).

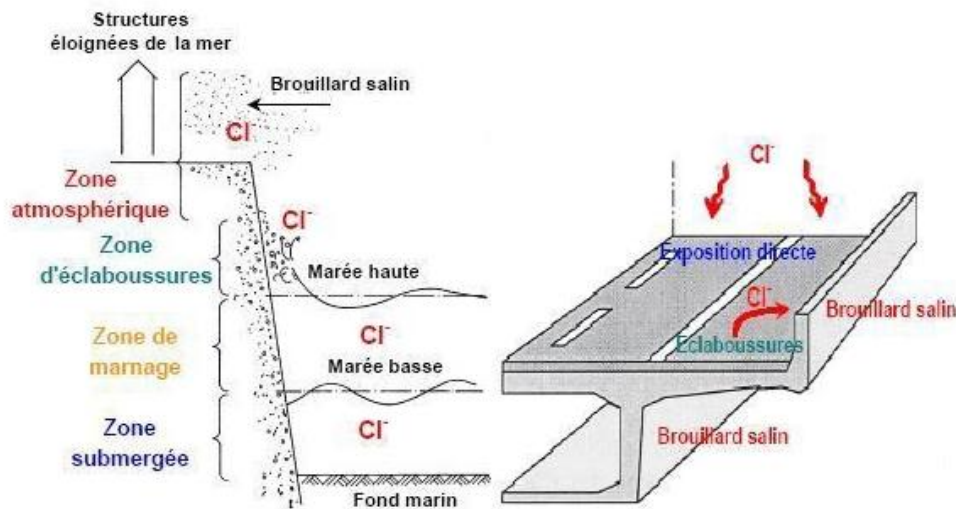


Figure II-7 différents environnements pour la pénétration des ions chlorures (Roelfstra, 2001).

Les chlorures peuvent aussi avoir des origines internes. En effet, les granulats, les adjuvants chlorés ou l'eau de gâchage contiennent des quantités non négligeables d'ions chlorures qui ont la possibilité de diffuser dans le réseau poreux des matériaux cimentaires.

II.2.3.4.2 Interactions physico-chimiques entre le chlore et la matrice cimentaire

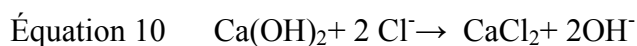
Trois types de chlores se distinguent dans le béton :

Le chlore libre sous forme d'ions chlorure Cl^- :

Ce type de chlore diffuse dans la solution interstitielle. Il est responsable de l'attaque des armatures métalliques par rupture de la couche de passivation.

Le chlore fixé chimiquement :

Il n'est pas dangereux pour les armatures s'il reste lié. Il provient des réactions chimiques entre les chlorures et les phases solides du matériau. Les chlorures réagissent principalement avec les phases aluminates pour former des composés appelés sels de Friedel (figure II.8) selon le mécanisme suivant (RAMACHANDRAN 1984) :



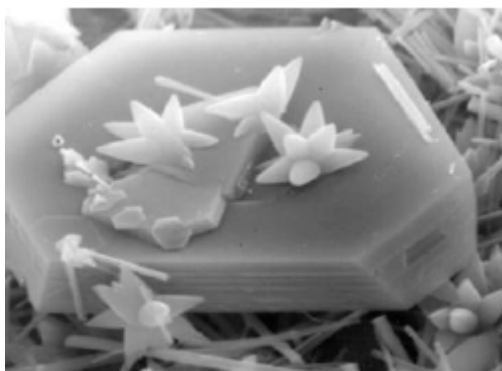
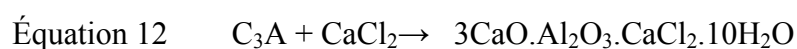


Figure II-8 Sels de Friedel (C) et C-S-H observés au MEB (Saillio, 2012).

Le mécanisme est ici présenté de manière générale, car plusieurs théories existent.

Selon THEISSING et HEST-WARDDENIER (Theissing et al., 1978), la formation de sels de Friedel se fait par la réaction chimique entre le C_3A n'ayant pas réagi avec le gypse et les chlorures dès lors l'équation (9) devient :



Mais selon SURYAVANSHI et SCANTLEBURY (Suryavanshi et al., 1996), les sels de Friedel se forment selon deux autres mécanismes : adsorption ou échange ionique. Dans ce dernier cas, les ions chlorures libres prennent la place des OH^- intercalés dans les feuillets d'AFm (C_4AH_{13} et ses dérivés). Dans le cas de l'adsorption, les chlorures libres de la solution interstitielle se fixent à la structure des phases AFm pour rééquilibrer les charges du système qui ont été modifiées par le remplacement d'un ion calcium, Ca^{2+} par un aluminium, Al^{3+} ce qui entraîne la formation des sels de Friedel. Ce mécanisme provoque aussi un déséquilibre dans la solution interstitielle du fait du départ du chlorure. Pour compenser, un sodium de la solution interstitielle s'incorpore dans le réseau de C-S-H pour rétablir l'électroneutralité du système.

Une étude récente (Talero et al., 2011) suggère que l'aluminium provenant des additions minérales de type pouzzolane peut également participer à la formation de sels de Friedel.

Enfin, les sels de Friedel sont sensibles à l'évolution du pH (Arya et al., 1990), lorsque le pH diminue la stabilité des sels de Friedel diminue également.

Les phases aluminates peuvent aussi fixer des ions chlorures sous forme de sel de Kuzel ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2CaCl_2$) même si dans le cadre de notre étude ces composés n'ont pas été observés (Mesbah et al., 2011).

Le chlore adsorbé physiquement sur les C-S-H :

Il peut par la suite réagir chimiquement avec la matrice cimentaire ou passer en solution. Lors de leur pénétration, les chlorures peuvent s'intercaler entre les feuillettes de C-S-H. Comme il a été dit précédemment (équation 12), la surface des C-S-H est chargée négativement. Pour conserver l'électroneutralité, les contre ions comme Na^+ migrent vers les C-S-H. L'une des hypothèses possibles sur leur mode de fixation est le modèle de la double ou triple couche de Stern. La première couche composée de silicates chargés négativement adsorberait à sa surface des contre ions chargés positivement. Cette deuxième couche adsorberait également des ions hydroxydes. Ceux-ci étant faiblement liés, ils s'échangeraient facilement avec les ions chlorures présents dans le milieu. Ce mode de fixation a fait l'objet de bons nombres d'études (Beaudoin et al., 1990). Certains auteurs comme BEAUDOIN et al affirment que plus de 40 % des chlorures ajoutés à l'eau de gâchage peuvent être fixés dans les C-S-H. En revanche, LAMBERT et al (Lambert et al., 1985) ont montré dans leur étude que ces chlorures fixés ne représentaient qu'une infime partie de tous les chlorures liés. Il est donc important de pouvoir quantifier le mode de fixation chimique par rapport au mode physique c'est ce qui a été fait par (Saillio, 2012).

II.2.3.5 Durabilité Du Béton Au Laitier De Haut Fourneau Face Aux Milieux Acides

En Europe, les ciments aux laitiers de hauts fourneaux tels que les ciments CHF et CLK sont les plus utilisés d'une part, à cause de la production excessive du laitier et d'autre part, à cause des propriétés du laitier qui sont les plus homogènes par rapport aux autres sous-produits industriels (Roy et al., 1984). Par ailleurs, les laitiers apportent au liant une résistance accrue aux environnements chimiquement agressifs.

Afin de mettre en évidence l'influence du laitier de haut fourneau sur la résistance mécanique du béton (Achoura et al., 2004) ont étudié les changements de phases qui apparaissent dans des échantillons de mortiers qui ont été immergés pour une durée de trois mois dans différentes solutions acides (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 et CH_3COOH) et dont 30% de la masse du ciment est substituée par du laitier de haut fourneau. À la fin de l'immersion, la solution d'acide sulfurique conduit à une formation de gypse en surface et d'ettringite au contact de la matrice cimentaire. Avec l'acide acétique, il y a formation d'acétate de calcium hydraté sous forme spongieuse tandis qu'avec l'acide phosphorique, la formation de phosphate de calcium hydraté est très superficielle. Enfin, avec l'acide chlorhydrique, la surface du mortier est recouverte de chlorure de calcium hydrate, et d'hydroxyde de fer. La résistance mécanique est plus ou moins affectée par la concentration des solutions acides, mais, et surtout, par la nature chimique de l'acide (figure II.9).

L'ordre croissant de chute de résistance en compression suivant la solution acide d'immersion est le suivant: CH₃COOH, H₃PO₄, HCl, H₂SO₄ (Achoura et al., 2004).

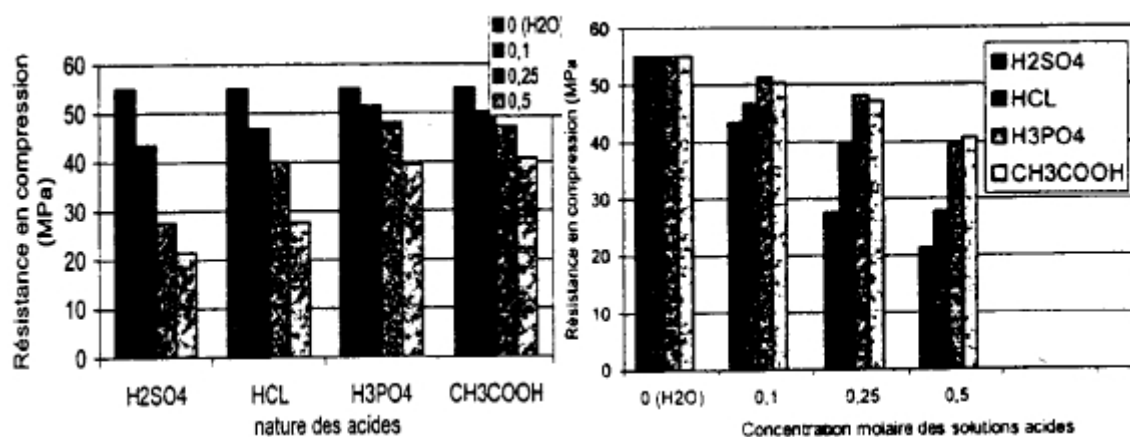


Figure II-9 Influences de la nature et de la concentration des solutions sur les résistances mécaniques des mortiers (Achoura et al., 2004)

Comme les acides chlorhydrique et sulfurique sont deux acides forts et les acides phosphatique et acétique sont deux acides faibles, les diminutions de résistance par rapport à la conservation dans l'eau, pour des concentrations de 0.1M, restent dans l'ordre de 20% pour les acides chlorhydrique et sulfurique et de 7% pour les deux autres acides. Les chutes de résistance sont importantes avec les fortes concentrations en acide. Les mêmes essais réalisés sur des mortiers (sans ajouts cimentaires) présentent systématiquement des résistances initiales plus importantes, mais les diminutions relatives constatées après immersion dans les solutions acides sont plus élevées (Achoura et al., 2004).

Au cours de ces essais, ACHOURA et al. (2004) ont pu constater que les acides forts en faible concentration réagissent comme les acides faibles en provoquant des dégradations essentiellement superficielles. Les résistances à la compression ne sont pas gravement affectées, elles sont comparables à celles des échantillons témoins conservés dans l'eau.

En comparant les échantillons de mortiers dont le rapport laitier/ciment = 0.3 avec ceux où aucun ajout minéral n'est utilisé, ils ont pu remarquer que les dégradations sont localement atténuées en présence du laitier de haut fourneau.

BERTRON et al. (Bertron et al., 2005a) ont étudié la résistance de monolithes de pâtes cimentaires fabriquées avec différents ajouts cimentaires, en immersion dans l'acide acétique de pH =4. Dans ces conditions, les échantillons ont subi une zonation minéralogique et chimique suite à une dissolution progressive de l'ensemble des phases hydratées et des anhydres.

Les résultats montrent que les ciments au laitier ont amélioré les pertes de masse contrairement aux ciments ordinaires.

Selon BERTRON et al. (2005c), l'origine de la durabilité du laitier de haut fourneau pourrait être due aux grains anhydres résiduels largement présents dans la zone dégradée des pâtes avec du laitier. De même, les analyses quantitatives à la microsonde montrent que la teneur en calcium de la pâte est le premier paramètre défavorable, puisque cet élément est le plus majoritairement éliminé de la matrice. La teneur en calcium des liants doit être limitée dans les matériaux soumis aux environnements acides contrairement aux teneurs en silicium, aluminium et fer qui sont les premiers paramètres favorables puisque ces éléments sont les constituants majoritaires de la zone dégradée (Bertron et al., 2004) (Bertron et al., 2005c).

Les recherches menées par BERTRON et al (Bertron et al., 2005b). ont montré que l'ajout des fumées de silice ayant un degré de Pouzzolanité très élevé par rapport à ceux contenant du laitier de haut fourneau, n'a pas amélioré les résistances des échantillons dans les conditions testées.

Ceci permet de conclure que l'effet Pouzzolanique n'a pas d'effet considérable sur l'amélioration de la résistance du béton vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. D'où, la réaction Pouzzolanique n'est pas un facteur important dans la résistance du béton en milieu acide. Nous pensons que la mauvaise tenue de la pouzzolane peut être due à la composition chimique des produits de la réaction d'hydratation (Bertron et al., 2005a).

II.2.3.6 Durabilité Du Béton Au Métakaolin Face Aux Milieux Acides

Les recherches actuelles sont axées sur l'étude du comportement du métakaolin vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs puisqu'il permet de réduire très fortement la porosité, paramètre de durabilité de premier ordre.

L'ajout du métakaolin permet d'améliorer suffisamment la distribution poreuse d'une pâte de ciment ainsi que de diminuer la teneur en hydroxyde de calcium (CH) (Figure II.10), phase susceptible à la lixiviation en milieu acide. En comparaison avec d'autres ajouts moins réactifs, le métakaolin présente une réactivité assez forte permettant d'accélérer l'hydratation initiale du ciment même à des cures de courtes durées. Il consomme rapidement la chaux hydratée produite lors de la réaction d'hydratation afin de produire des hydrates additionnels beaucoup plus stables (Wild et al., 1996, Wild and Khatib, 1997, Zhang and Gerbrands, 1992).

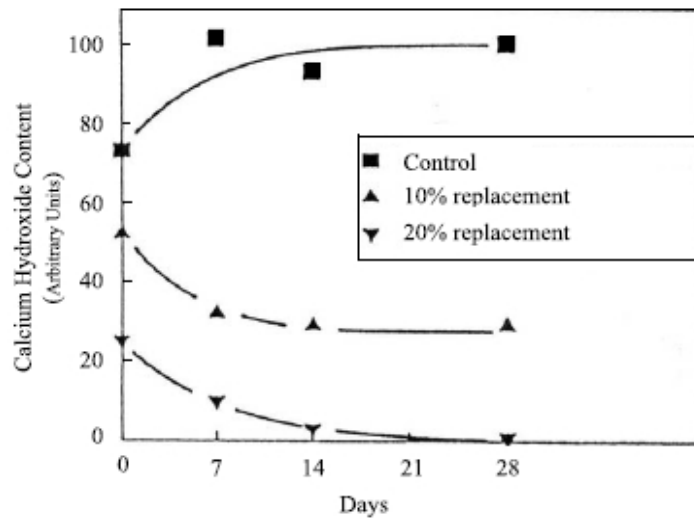


Figure II-10 Pouzzolanité du métakaolin en fonction de la durée de cure (Kostuch et al., 2000)

Le métakaolin est un matériau qui réagit rapidement avec l'hydroxyde de calcium, à travers la réaction Pouzzolanique pour produire des silicates de calcium hydratés (Kjellsen and Lagerblad, 1995), les produits de réaction sont beaucoup plus stables chimiquement (Silverlock, 1999) et l'ITZ (Zone de Transition Interfaciale) est encore plus dense (Larbi, 1991).

L'ajout du métakaolin permet d'augmenter la résistance à la compression du béton (Sabir et al., 1999) et d'y améliorer la résistance chimique face à l'attaque acide (Erndt et al., 1993, Jones et al., 1992) qui dépend entre autres des caractéristiques de l'acide : pH et concentration.

Ainsi, l'analyse des travaux présentés montre que le métakaolin améliore suffisamment les propriétés chimiques ainsi que la résistance mécanique. La résistance initiale est liée au raffinement des pores (Khatib and Wild, 1996).

II.2.3.7 Durabilité Du Béton Aux Fumée De Silices Face Aux Milieux Acides

L'ajout des fumées de silice dans un mélange ternaire ou binaire est comparable à celui du métakaolin. Ainsi, à cause de l'effet filler très important, les fumées de silice permet d'améliorer la distribution poreuse en raffinant la taille des pores. Par la suite, la résistance chimique sera améliorée.

ROY et al. (2001) (Roy et al., 2001) ont étudié les effets des environnements chimiquement agressifs sur des échantillons de mortiers incorporant des fumées de silice en substitution partielle du ciment ordinaire. Ces échantillons ont été immergés dans différentes solutions acides : acide chlorhydrique, acide acétique, acide nitrique et acide phosphorique. Les échantillons testés montrent une bonne résistance à la compression, mais une faible résistance

chimique. À long terme, les performances mécaniques des bétons contenant 20% de la fumée de silice sont toutefois analogues à celles du béton témoin (Belaribi et al., 2003).

La résistance à la compression des pâtes de ciment est affectée par la quantité de C-S-H formé lors des réactions d'hydratation, puisque ces hydrates donnent aux mélanges des caractéristiques liantes offrant une bonne consistance. De plus, la nature de l'acide et l'agressivité de la solution jouent un rôle primordial dans la durabilité du mélange. Par exemple, l'ajout des fumées de silice, fortement réactives n'a apporté aucune amélioration face à une solution d'acide acétique (pH = 4) (Bertron et al., 2007). D'où, la résistance chimique et/ou mécanique dépend fortement de l'acidité de la solution d'immersion.

II.2.3.8 Durabilité Du Béton Aux Cendres Volantes Face Aux Milieux Acides

Les cendres volantes type F permettent entre autres d'améliorer les qualités de transport et les propriétés intrinsèques du béton à cause de la nature de ses particules sphériques et aussi de l'adhérence de ces particules fines sur les grains du ciment. (De Belie et al., 1997) DE BELIE et al. (1997) ont testé l'ajout des cendres volantes vis-à-vis des milieux acides tout en appliquant des cycles d'immersion/séchage dans des solutions agressives dont le pH varie de 2 à 5. L'introduction de cendres volantes, avec un taux de substitution de 10%, a permis de diminuer les pertes de masse.

Les performances des cendres volantes peuvent être expliquées d'une part, par la réaction Pouzzolanique permettant de diminuer la quantité de Portlandite et d'autre part, par la porosité capillaire homogène (Diamond, 1981). (O'Donnell et al., 1995) ont conclu que l'addition de 30% de cendres volantes a réduit suffisamment les dégradations induites par les effluents d'élevages, alors que 20% n'avaient eu aucun effet significatif.

ROY et al. (2001) ont étudié les effets des environnements acides (acide chlorhydrique, acide acétique, acide nitrique, acide phosphorique) sur des échantillons de mortiers incorporant des cendres volantes en substitution partielle du ciment ordinaire. Les résultats montrent, pour un même taux de substitution et un même rapport E/L, des faibles résistances à la compression qui diminuent avec l'augmentation du taux de substitution en cendres volantes. Les échantillons montrent une bonne résistance chimique qui diminue avec l'augmentation du taux de substitution en cendre volante.

À court terme, l'ajout de cendre volante n'apporte pas d'amélioration notable, en ce qui concerne de résistance face aux environnements acides. Comme la surface spécifique de la cendre volante est très faible, on peut dire que la faible résistance de celle-ci peut être attribuée à sa faible réactivité. Le remplacement partiel du ciment par de la cendre volante

implique une augmentation de la taille des pores (Roy et al., 2001). La réactivité de la cendre volante est assez faible, les pores de faibles tailles seront présents de 1 à 3 mois (Jawed et al., 1991).

II.2.3.9 Étude Comparative De La Durabilité Des Ajouts Cimentaires En Milieu Acide

a) Paramètres prépondérants

Afin de mener à bien une étude comparative sur l'amélioration de la durabilité des bétons contenant des ajouts cimentaires, lorsque soumis aux agressions des acides, on doit tenir compte de la nature de l'acide (acide fort, acide faible) et de ses caractéristiques. (Živica, 2006) à étudier les détériorations susceptibles de se produire sur une structure en béton en considérant des solutions de différentes agressivités. Les résultats obtenus montrent l'importance du degré d'agressivité de la solution dans la mise au point d'un béton résistant.

Le métakaolin est une pouzzolane très fine ayant des propriétés Pouzzolaniques semblables à celles des fumées de silice condensée (Caldarone et al., 1994). Une comparaison de la résistance de ces deux pouzzolanes en milieu acide a été faite par ROY et al. (2001). Les résultats prouvent que pour les acides forts tels que l'acide chlorhydrique, ou les acides faibles à forte concentration tels que l'acide acétique, le métakaolin présente toujours des résultats satisfaisants tant au niveau chimique que mécanique.

Par contre, les fumées de silice contribuent peu ou pas à l'amélioration de la résistance face aux acides. De ce fait, nous pensons que l'effet Pouzzolanique de l'ajout n'a pas une grande importance face aux acides forts contrairement à la composition chimique.

b) Mécanismes responsables de La Durabilité

Dans le cas des acides faibles ou des solutions acides faiblement concentrées, la réaction Pouzzolanique devient un paramètre important de la résistance des mélanges de béton, mais cette dernière dépend de la réactivité de la pouzzolane elle-même.

La réaction Pouzzolanique est régie par la dissolution de la silice amorphe produisant de la silice en solution dans l'eau, qui réagit avec la Portlandite pour former le gel de C-S-H. Le taux de dissolution dépend de la surface spécifique, ce qui permet de classer la réactivité des pouzzolanes.

(Sabir et al., 2001) ont comparé la réactivité des différentes pouzzolanes en s'intéressant à la surface spécifique des grains comme étant le facteur principal régissant la réactivité Pouzzolanique. Ainsi, le remplacement du ciment par de la cendre volante diminue les résistances mécaniques à court terme. Ceci est dû à la dissolution lente de la silice affectée par

la surface spécifique assez faible de la cendre volante (300-400 m²/kg). À long terme, l'augmentation de la teneur en silice de la solution permet la formation du gel de C-S-H additionnel, ce qui entraîne une amélioration des résistances au cours du temps.

En contrepartie, les fumées de silice et le métakaolin se caractérisent par une surface spécifique à peu près 50 fois plus importante que celle de la cendre volante. Ceci leur confère une réactivité très importante conduisant à l'augmentation des résistances du béton à court terme.

Pour un rapport Eau/Liant donné, l'ajout de métakaolin augmente la demande en eau contrairement aux fumées de silice qui demandent un plus fort dosage en superplastifiant réducteur d'eau (Gleize et al., 2007).

L'augmentation du taux de substitution du ciment par des fumées de silice engendre une augmentation du retrait hétérogène, ce qui n'est pas observé avec le métakaolin (Gleize et al., 2007).

Néanmoins, dans le cas des acides forts et/ou des solutions d'acide faible fortement concentrées, l'effet Pouzzolanique devient négligeable, les silicates de calcium étant solubles à partir d'un pH de 9 (Figure II.11). À titre d'exemple, avec les acides acétique et lactique, la réaction Pouzzolanique n'offre aucun gain de performance par rapport au ciment ordinaire (Lea, 1956).

Face à une attaque acide, les mécanismes responsables de la durabilité semblent liés à la nature des grains anhydres résiduels et à la composition chimique de l'ajout minéral. Les essais de lixiviation menés par (Bertron et al., 2005b) BERTRON et al. (2005b) ont prouvé que les phases riches en silicium, aluminium et fer sont plus stables face à une attaque acide puisque ces éléments sont faiblement lixiviés et largement présents dans la zone dégradée, contrairement aux teneurs en calcium et en magnésium. De même, les phases anhydres du laitier de haut fourneau, ajout minéral le plus durable par rapport aux fumées de silice et aux cendres volantes, présentent une bonne stabilité au cours de l'agression. Les phases anhydres sont largement préservées dans l'ensemble de la zone dégradée.

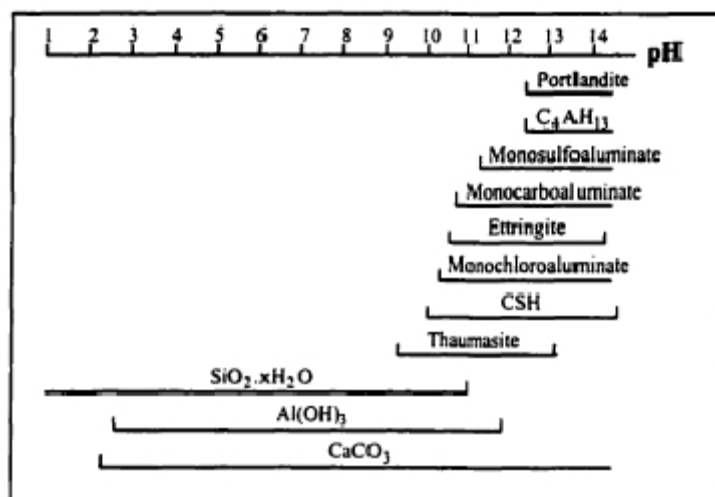


Figure II-11 Plages de stabilité des phases d'une matrice cimentaire (Benzaazoua, 1996)

Cette discussion montre que, face aux acides faibles, le métakaolin permet d'améliorer les résistances mécaniques et chimiques. De plus, pour tous les types d'acides évoqués précédemment, le laitier de haut fourneau a aussi présenté des résultats satisfaisants.

Finalement, si on s'intéresse séparément à la résistance chimique régie par le coefficient de diffusion des ions chlorures et la porosité, on remarque que plus le taux de substitution du ciment par un ajout cimentaire augmente, plus la résistance chimique augmente. Ceci revient à dire que l'augmentation de la quantité d'ajouts dans le béton conduit à l'augmentation de sa résistance chimique, face aux environnements agressifs.

En contrepartie, l'augmentation de la résistance mécanique du béton est limitée par un taux de substitution du ciment par un ajout cimentaire précis, dépendant de la nature de l'ajout lui-même. Afin de mettre en évidence le dosage adéquat en ajout, la majorité des auteurs teste les propriétés mécaniques ainsi que chimiques aux mêmes dosages.

II.3 Effet Des Additions Minérales Sur La Durabilité Des Bétons

Dès les années 1950, un peu partout dans le monde, les premières réglementations en matière de protection des ouvrages contre l'attaque sulfatique recommandaient l'utilisation de ciment à faible rapport E/C, à taux de C_3A limité et à ajouts Pouzzolaniques accrus. Ces mesures visaient à limiter la quantité d'aluminates réactifs et à ralentir la diffusion des espèces ioniques agressives depuis le milieu externe vers le milieu interne (Planel, 2002).

Les additions minérales de laitier de haut fourneau, de cendre volante et de fumée de silice améliorent la résistance des bétons aux sulfates. D'autres minéraux tels que l'hydroxyde de baryum peuvent être utilisés pour fixer les ions sulfates, bloquer leur diffusion et par conséquent, réduire le taux de dégradation des bétons (Karatasios et al., 2008). L'effet du pH

des mélanges cimentaires est considéré comme un facteur important dans l'étude de l'agressivité des sulfates (Cao et al., 1997).

L'introduction du laitier de haut fourneau granulé broyé peut consommer une grande partie de Portlandite fournie par le ciment Portland lors de son hydratation. Il réduit le pH du mélange et par conséquent améliore les résistances dans les milieux agressifs acides (Achoura et al., 2008).

De même, l'introduction de la pouzzolane naturelle d'origine volcanique, ajout minéral actif jouant un double rôle : il y a d'abord l'effet filler (ou de remplissage) caractérisé par une mouture poussée qui facilite leur pénétration entre les grains de ciment et la diminution du rapport E/C, ensuite l'effet Pouzzolanique correspondant à l'association partielle ou totale des fines avec l'eau et la chaux libérée par l'hydratation du ciment pour former d'autres hydrosilicates de calcium (Achoura et al., 2008). Ainsi, les bétons confectionnés à partir de ciments avec ajout de pouzzolane naturelle ultrafine, ont une compacité très élevée : réduction supplémentaire de la porosité et, par voie de conséquence, augmentation des caractéristiques mécaniques, frein à la pénétration des produits agressifs (Chaid et al., 2004).

Par contre, l'addition de calcaire dans le béton augmente la diffusion d'ions chlorures selon le taux de l'addition (Cochet and Sorrentino, 1993) (Bonavetti et al., 2000). En outre, le problème grave lié à l'utilisation de calcaire dans le mortier de ciment ou dans le béton est la formation de thaumasite résultant de l'attaque des sulfates aux basses températures (en dessous de 15°C)(Hartshorn et al., 1999). Dans les pays arides et chauds comme l'Afrique du Nord et le Moyen-Orient, la température moyenne dépasse les 20°C, et la production du ciment Portland contenant jusqu'à 20% de filler calcaire s'est développée pendant les dernières années.

II.4 Conclusion

Cette revue de la documentation n'est pas parfaite, bien au contraire, elle a juste permis de faire le point sur les récents travaux sur les ciments et bétons composés de ciment portland en combinaison avec un ou plusieurs ajouts minéraux, naturels ou artificiels, inerte ou actifs.

Les ajouts cimentaires permettent la fabrication de bétons de hautes performances tout en améliorant les caractéristiques de durabilité. Les ajouts cimentaires peuvent modifier la nature et la texture des hydrates formés. C'est le cas des laitiers, des cendres volantes et des fumées de silice : un de leurs effets les plus notables est de réduire la proportion de Portlandite dans les hydrates. Cette réduction s'accompagne en général d'un raffinement des pores donc d'une réduction de la perméabilité, ceci peut apporter un gain important vis-à-vis de la durabilité. Cette action peut prendre un temps plus ou moins long : quelques jours pour les fumées de silice, quelques semaines pour les laitiers, quelques mois pour les cendres volantes. Plus le temps nécessaire est long, plus le résultat est subordonné à la qualité de la cure du béton, par son maintien en milieu humide et de sa protection contre la dessiccation.(Oueslati, 2011)

Certains auteurs ont montré que l'utilisation des ajouts présente une problématique majeure qui est la mauvaise résistance à court terme. Pour cela, il est très important de tenir compte de plusieurs facteurs afin de garantir la résistance du mélange en milieu acide : le type de ciment, le module de finesse des pouzzolanes, la surface spécifique et la durée de cure (Fattuni and Hughes, 1983) (Calleja, 1980),(Mehta, 1985); spécialement la composition chimique et la résistance des grains anhydres résiduels de l'ajout en question.

Chapitre III PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE EXPÉRIMENTALE (MATERIAUX ET METHODES)

III.1 Introduction

Dans le précédent chapitre, était évoquée la nécessité d'obtenir un certain nombre de paramètres dont certains sont appelés indicateurs de durabilité. Ces paramètres essentiels permettent la comparaison entre les matériaux, et permettent de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les interactions. Certaines de ces valeurs décrivent le matériau de manière macroscopique et d'autres de manière microscopique. L'objectif est de corréler les évolutions (qui seront quantifiées) de la microstructure et de la matrice cimentaire avec les évolutions macroscopiques telles que les résistances mécaniques.

La section III.2 s'intéresse à la description du programme expérimental. Ensuite, l'exposition des matériaux utilisés et leurs différentes caractéristiques sont décrites de manière détaillée (section III.3). Ainsi la préparation des mélanges est exposée par la suite (section III.4). Enfin, la dernière section (section III.5) liste les mesures expérimentales nécessaires pour comprendre et quantifier les évolutions de point de vue de la macro et microstructure et présente les techniques d'obtention de ces valeurs.

Le principal objectif de la démarche expérimentale de ce travail de thèse est d'étudier le comportement mécanique ainsi vis-à-vis de la résistance aux milieux agressifs des mortiers à teneur importante en ajouts. Une importante partie du clinker est substituée par des ajouts minéraux (35%), une comparaison entre mortiers s'avère donc nécessaire pour confirmer ou infirmer ce a priori. La comparaison se fait évidemment à travers des essais mécaniques, mais aussi par des essais de caractérisation de la microstructure ainsi que de l'hydratation des différents mortiers. De plus, ces essais qui fournissent des indicateurs de durabilité servent à déterminer des propriétés considérées comme influençant la cinétique d'hydratation et d'autre part de carbonatation. Avant de décrire les essais menés dans le présent travail, ce premier chapitre de l'étude expérimentale commence par la présentation du programme expérimental et des constituants entrant dans la composition des pâtes de ciment et des mortiers étudiés. Il décrit ensuite toutes les compositions étudiées et la démarche aboutissant à leur formulation.

Les caractéristiques structurelles et les propriétés des mortiers à base des ciments ternaires sont déterminées au moyen de nombreux essais. Ce chapitre sera consacré aussi à la présentation de différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matières premières utilisées, liants et mortiers préparés.

III.2 DESCRIPTION DE LA COMPAGNE EXPÉRIMENTALE

III.2.1 Introduction

La présente section a pour objet d'exposer la méthode et l'approche que nous avons utilisées pour mener notre recherche, pour atteindre les objectifs fixés au début de cette étude.

Dans cette partie, nous précisons les différentes méthodes d'essais utilisés ainsi que leurs modes opératoires et les références de leurs normes correspondantes.

III.2.2 Programme Experimental.

Dans la panoplie des essais qui peuvent être effectués sur les pâtes ou sur les mortiers, nous avons fait un choix en fonction des caractéristiques essentielles, mais aussi en fonction du matériel de mesure disponible.

Comme dans toute tentative d'explication de phénomènes physico-chimiques ou mécaniques, il est indispensable de préciser les conditions environnementales à savoir l'appareillage utilisé et la méthodologie empruntée.

Le programme expérimental a été réalisé comme suit :

Campagne 1 :

Dans un premier temps, en plus d'un ciment de référence (OPC) et trois ciments témoins (binaire), vingt-six ciments composés (ternaire) ont été fabriqués à base du clinker et des ajouts cimentaires disponibles localement, naturels ou sous-produits artificiels (pouzzolane naturelle, laitier granulé de haut fourneau et le calcaire). Les essais de pointe comme diffraction X, microscope électronique à balayage MEB et microanalyse EDS ont été utilisés pour la caractérisation de ces matériaux. Des essais sur ciments anhydres (densité absolue, surface spécifique Blaine et granulométrie laser) et sur ajouts ont été réalisés conformément aux normes.

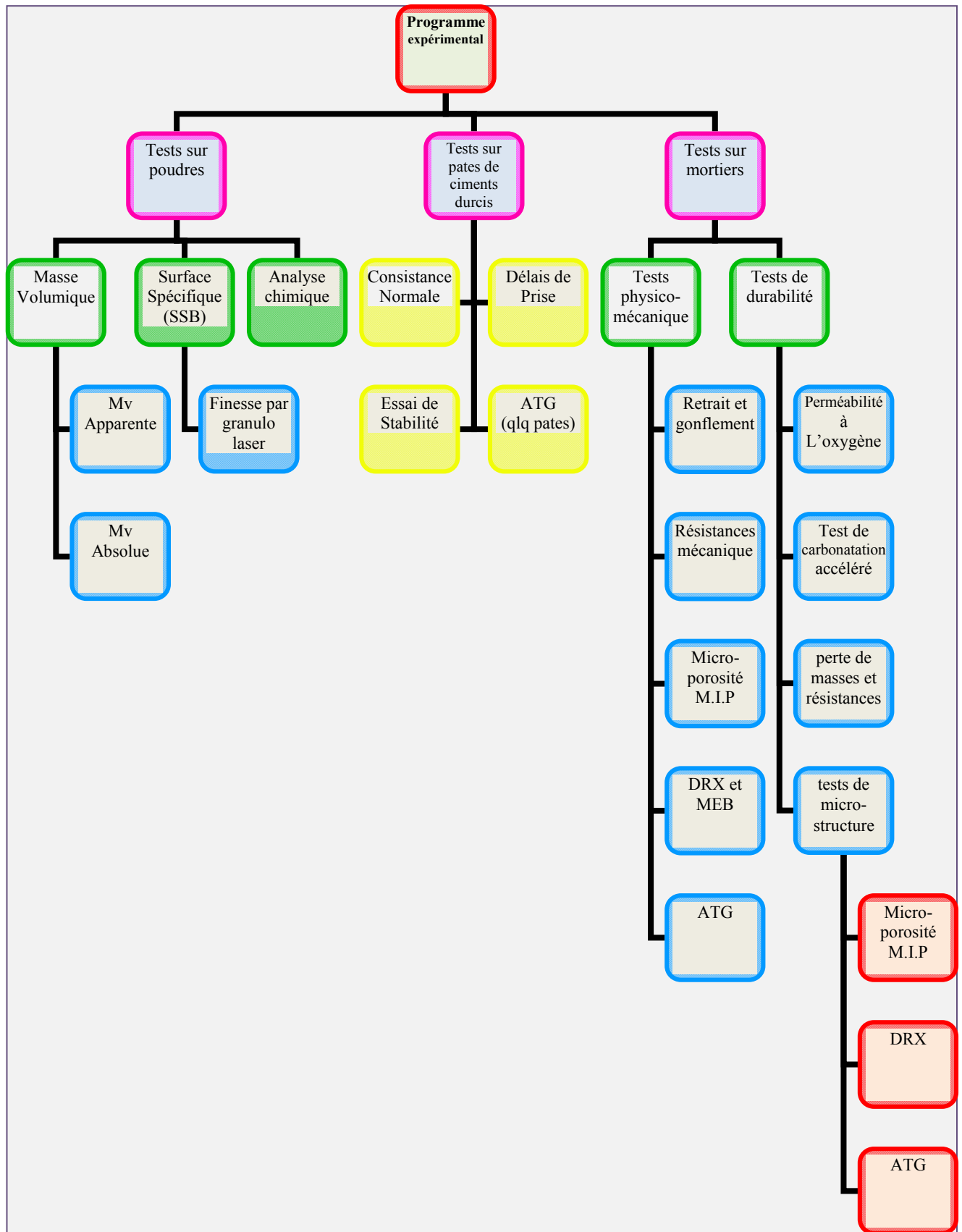
Campagne 2 :

Dans une seconde période, une étude conséquente a été réalisée en confectionnant un mortier à base de sable normalisé (CEN, EN 196-1), la finesse de moutures du clinker est fixe à 3500 cm^2/g , par contre la finesse des ajouts préparés varie entre 3500 et 5500 cm^2/g . Des éprouvettes de mortiers ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) ont été confectionnées et conservées dans l'eau soumise par la suite à des essais de traction par flexion et de compression 2, 7 et 28 jours, 1 et 3 ans, et sur les mêmes mortiers normalisés, nous avons pu effectuer des mesures dimensionnelles afin d'évaluer le retrait à l'air libre et le gonflement sous l'eau.

Campagne 3 :

Afin d'apprécier le comportement mécanique et la durabilité dans des milieux agressifs (l'acide sulfurique - H_2SO_4 - de concentration « 3,5% » et le HCl d'une concentration « 1% »). Les dégradations des mortiers ont été caractérisées à 56 et à 200 jours (la perte de masse, perte de résistance et de porosité). Les analyses thermiques gravimétriques et différentielles (ATG) jumelées à d'autres techniques telles que la technique d'injection du mercure permet d'évaluer les dégradations par la quantification de la Portlandite et la microporosité avant et après immersion.

Organigramme du programme expérimental



III.3 MATERIAUX UTILISE

Dans cette partie nous définissons la composition des matériaux pour la réalisation de ce travail. Enfin, nous listons les différents mélanges étudiés. L'objectif de notre étude est d'évaluer expérimentalement les performances des mortiers élaborés.

III.3.1 Le clinker Portland

Afin que cette étude couvre nos objectifs, nous avons voulu d'utilisé le clinker portland et ne pas le ciment CEMI, ceci permet d'analyser l'effet de la nature de chaque ajout indépendamment sur les performances des mortiers ainsi d'évaluer leurs influences sur le comportement des mortiers vis-à-vis de la durabilité.

Le clinker utilisé dans notre étude est fabriqué par la cimenterie d'Ain-El-Kébira (Sétif-Algérie); la composition chimique des matières premières est rappelée au tableau III.1, les compositions, chimiques (Fluorescence X, EDX) et minéralogiques (Bogue) du clinker, sont présentées dans les Tableaux III.2, III.3 et III.4 successivement. Le clinker est broyé à une seule finesse, celle utilisée par la cimenterie qui est de 3500 cm²/g, de masse volumique apparente (ρ app) de 1300 kg/m³ et de masse volumique réelle (ρ abs) de 3200 kg/m³.

Tableau III-1 Composition chimique des matières premières entre dans la fabrication du clinker – farine crue-

Type de ciment	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CL-	PAF
Calcaire	0.60	0.20	0.20	54.90	0.20	0.03	0.07	0.06	0,00	43.40
Argile	52.70	17.00	7.60	6.50	2.00	0.32	1.40	0.60	0,00	10.20
Minerie de fer	20.92	9.00	50.00	0.90	0.48	0.12	1.00	0.30	0,00	7.30

Tableau III-2 Compositions chimiques du clinker

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P.A.F	Σ
Clinker	21,42	4,58	4,96	63,73	1,43	0,72	0,24	0,32	2,62	100

Tableau III-3 Compositions chimiques EDX du clinker (%).

	Oxygen	Magnesium	Aluminium	Silicon	Sulfur	Potassium	Calcium	Iron	Phosphorus	Sodium
Clinker	34	0,98	2,23	7,7	0,31	0,43	50,42	4	0,05	0,39

Tableau III-4 Compositions minéralogiques du clinker Ain-El-Kébira « formules de Bogue ».

C3S	β C2S	C3A	C4AF
58.11	17.03	3.75	15.09

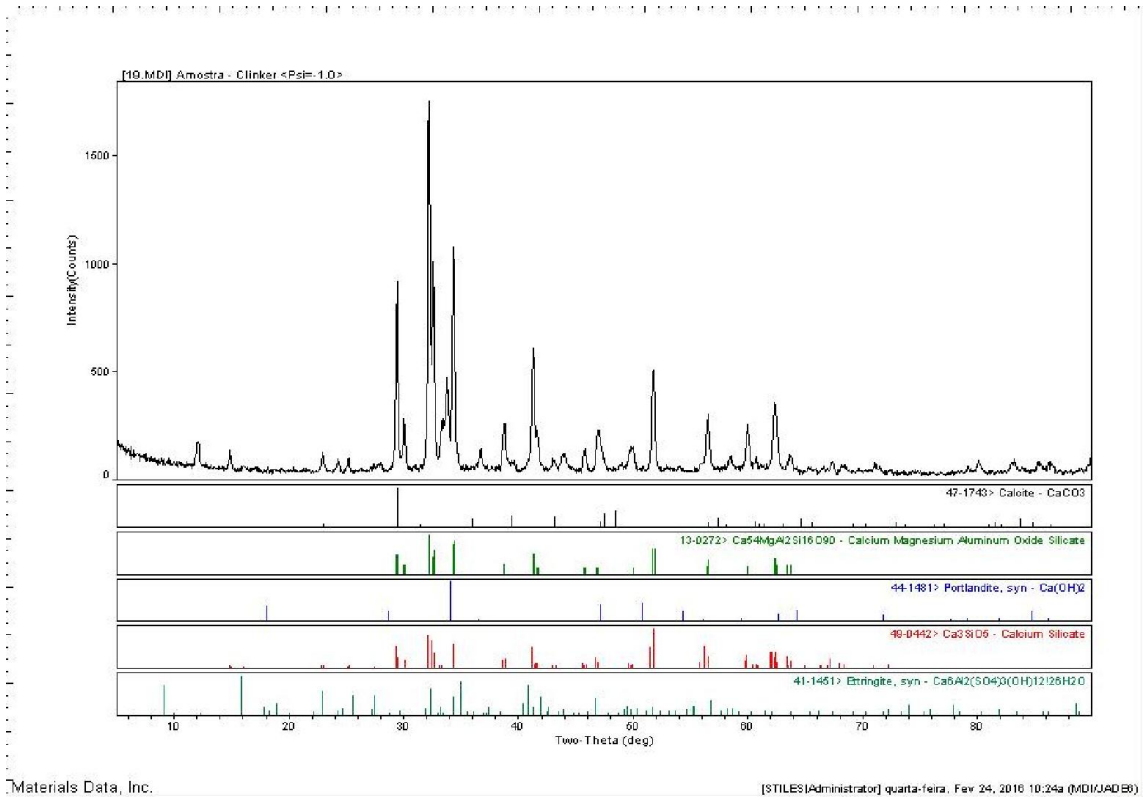


Figure III-1 Diagramme de diffraction X du clinker Ain-El-Kébira (rayonnement α Cu)

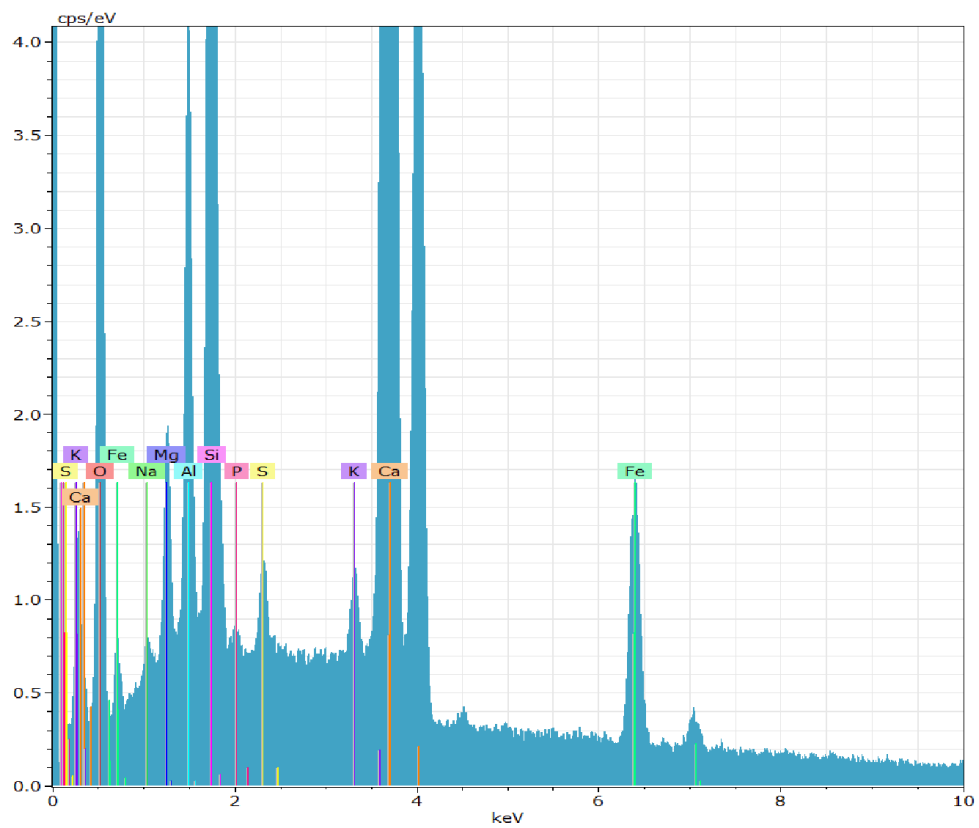


Figure III-2 Compositions chimiques EDS du Clinker Ain-El-Kébira

III.3.2 Le gypse

Le gypse utilisé est une roche naturelle provenant des carrières d'Ain M'lila, et pris à la cimenterie d'Ain-El-Kébira. Le taux de sulfate de calcium hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans le gypse est de 76.4 %. Les compositions, chimiques (Fluorescence X), sont présentées dans le Tableau III.5, sa masse volumique apparente (ρ_{app}) de 980 kg/m^3 et la masse volumique réelle (ρ_{abs}) de 2340 kg/m^3 .

Tableau III-5 Compositions chimiques du gypse « Fluorescence X » (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	P.A.F	Σ
Gypse	3,8	0,5	0,1	22,5	0,58	32,84	0	39,09	99,41

III.3.3 Le laitier granulé

Le laitier granulé d'El HADJAR se présente sous forme de grains sphériques de classe granulométrique 0/5 mm (la courbe granulométrique est donnée au chapitre II) de couleur jaune clair, de structure poreuse, de masse volumique apparente (ρ_{app}) de 1000 kg/m^3 et de masse volumique réelle (ρ_{abs}) de 2800 kg/m^3 . Les compositions, chimiques (Fluorescence X, EDX), sont présentées dans les Tableaux III.6 et III.7 et les figures III.3 et III.4 successivement. Elle révèle une quantité de silice un peu forte et une quantité d'alumine inférieure à la moyenne des laitiers granulés. L'exploitation quantitative du diagramme de diffraction des rayons X montre que le laitier d'El HADJAR est vitreux à 97 %, ce qui est un indice de bonne réactivité, mais pas nécessairement optimal. Le laitier granulé sera broyé séparément avant d'être mélangé au clinker.

Tableau III-6 Compositions chimiques du Laitier de haut fourneau utilisé (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P.A.F	Σ
Laitier	41,1	7	2,8	43,2	4,7	0,25	0,6	0,32	0	99,97

Tableau III-7 Compositions chimiques EDX du laitier de haut fourneau utilisé (%)

	Oxygen	Magnesium	Aluminium	Silicon	Sulfur	Potassium	Calcium	Iron	Titanium	Sodium	Chlorine
Laitier	36,1	4,59	5,63	11,38	0,74	0,37	32,82	0,89	0,3	0,67	0,31

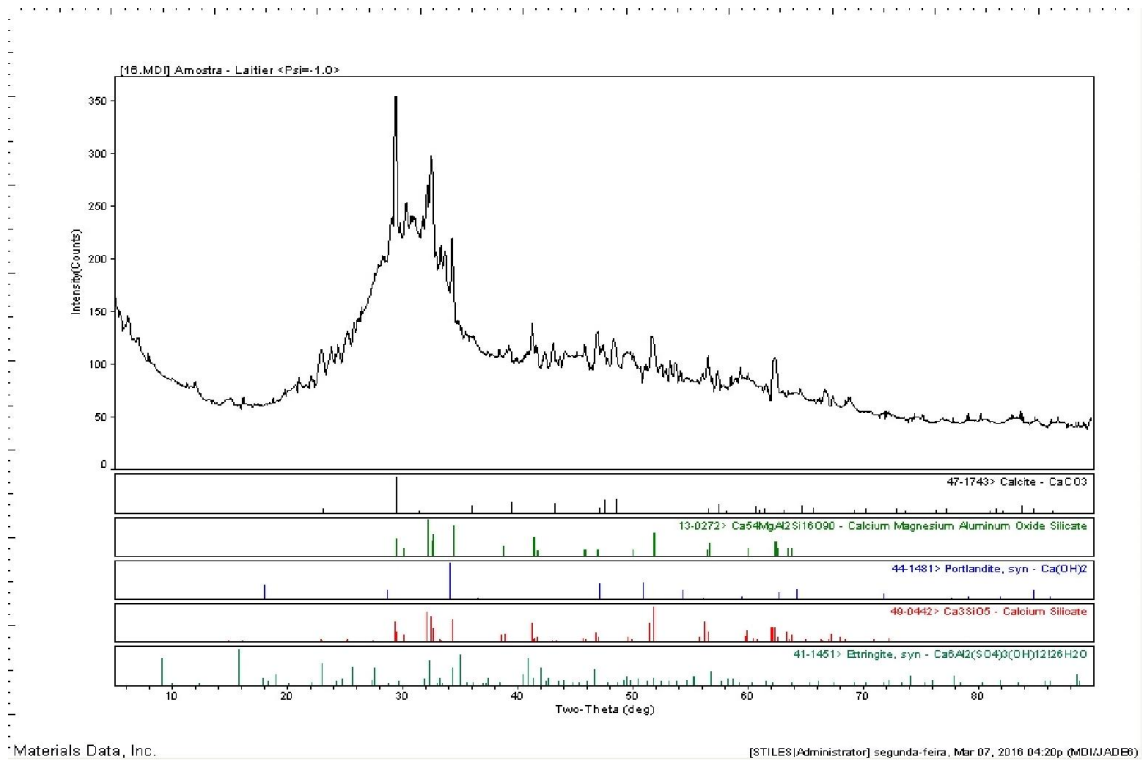


Figure III-3 Diagrammes de diffraction X du laitier (rayonnement α Cu)

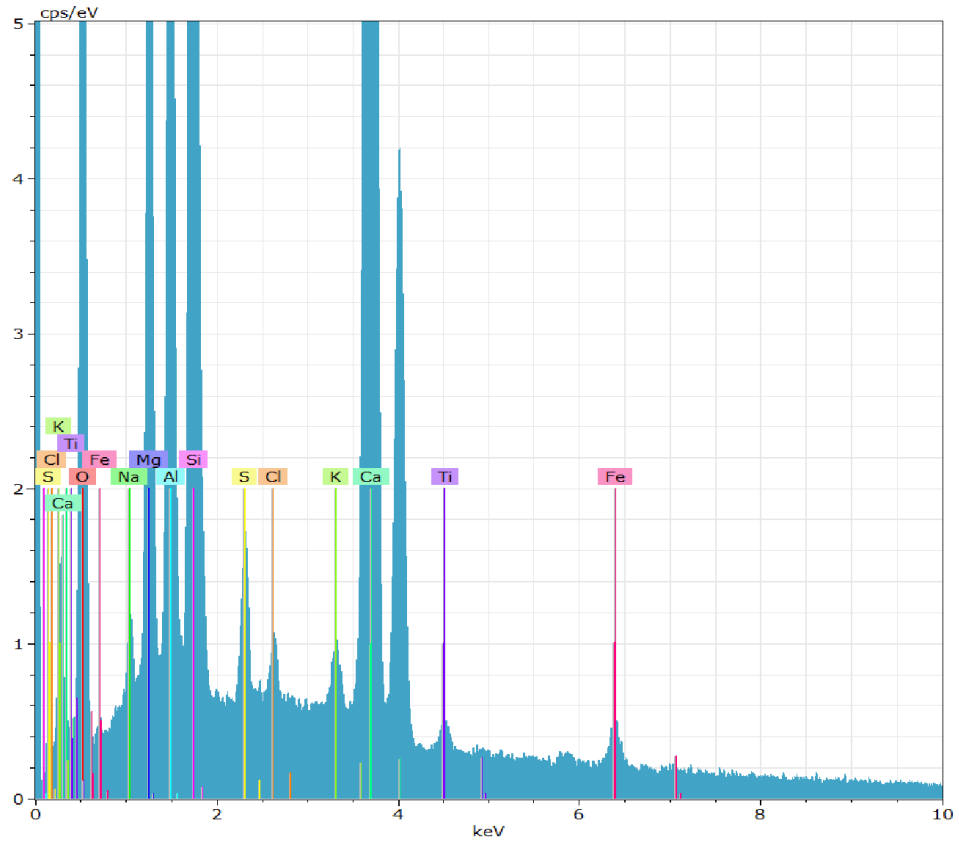


Figure III-4 Compositions chimiques EDS du laitier

Les indices de basicité « Ib » indiquent si ce laitier est basique ou acide.

L'indice d'activité hydraulique (méthode Keil) est calculé de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{S_p \cdot F}{1000} \quad \text{avec :}$$

S_p : surface spécifique de blaine des fines du laitier ($S_p = 3500$ et $5500 \text{cm}^2/\text{g}$),

F : pourcentage des fines du laitier (Friabilité : $< 80\mu$ dans notre cas : $F = 100\%$).

Les valeurs des indices les plus utilisés sont inscrit dans le tableau suivant :

Tableau III-8 Les indices de basicité « Ib » et d'activité du laitier d'EL-Hadjar

Modules	Ib ₁	Ib ₂	Ib ₃	α_1	α_2
Rapport	1,17	1,05	1,00	350	550

Les valeurs obtenues de l'indice de basicité (activité) du laitier : $Ib > 1$: donc le laitier est basique. Le laitier granulé d'EL-Hadjar à des coefficients (α_1 et α_2) très élevé (tableau III.8) ce qui le classe en laitier très actif.

III.3.4 La pouzzolane naturelle

La pouzzolane utilisée au cours de notre campagne expérimental est une pouzzolane d'origine volcanique extraite du gisement de Bouhamidi situé à 2 Km 500 de Béni-Saf. Le gisement est représenté par une montagne de forme conique appelée El-Kalcoul dont la côte absolue est de 236 m.

L'exploitation de cette pouzzolane a montré que le cône est essentiellement formé de scories et de pierres ponce bien stratifiées, englobant de nombreuses enclaves.

Les compositions, chimiques (Fluorescence X, EDS), sont présentées dans les Tableaux III.9 et III.10 et les Figures III.5 et III.6 successivement. Sa masse volumique apparente (ρ_{app}) de 1050kg/m^3 et de masse volumique réelle (ρ_{abs}) de 2700kg/m^3 .

Tableau III-9 Compositions chimiques de la pouzzolane utilisée (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P.A.F	Σ
Pouzzolane	45,59	17,81	9,04	10,71	3,48	0,21	5,12	2,32	4,04	98,32

Tableau III-10 Compositions chimiques EDX de la pouzzolane utilisée (%)

	Oxygen	Magnesium	Aluminium	Silicon	Sulfur	Potassium	Calcium	Iron	Phosphorus	Titanium	Sodium
Pouzz	38,33	2,79	8,8	16,53	0,71	1,66	10,03	5,56	0,27	1,34	2,34

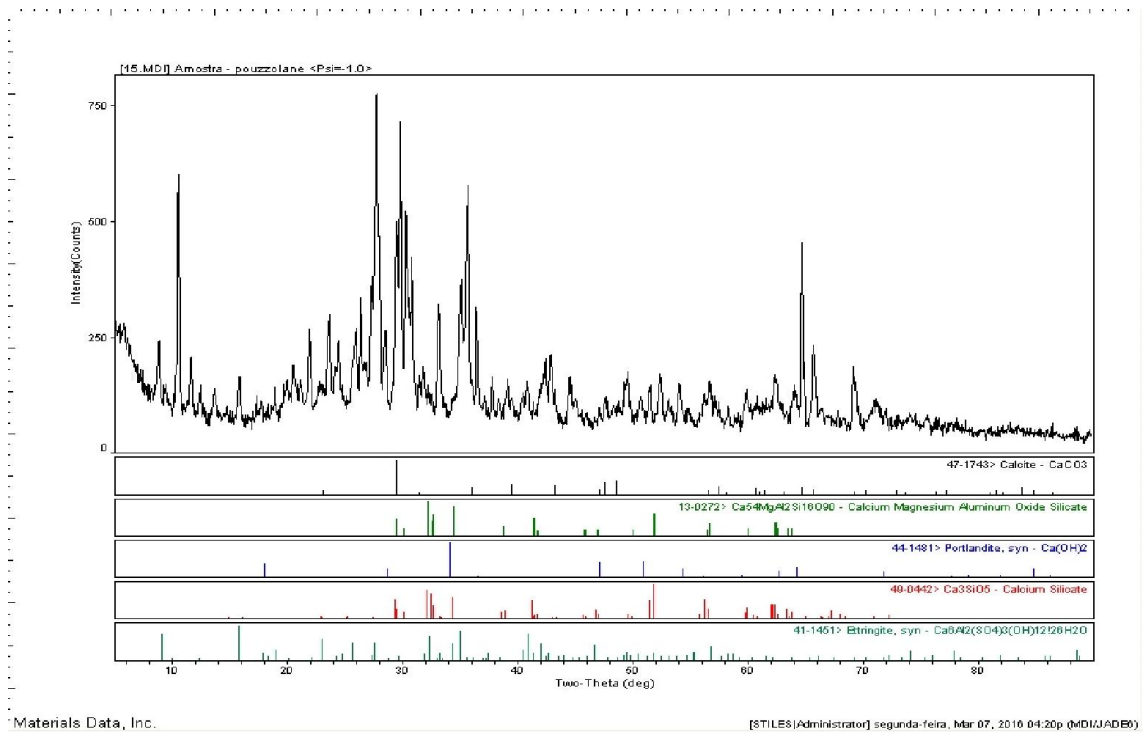


Figure III-5 Diagrammes de diffraction X de la pouzzolane (rayonnement α Cu)

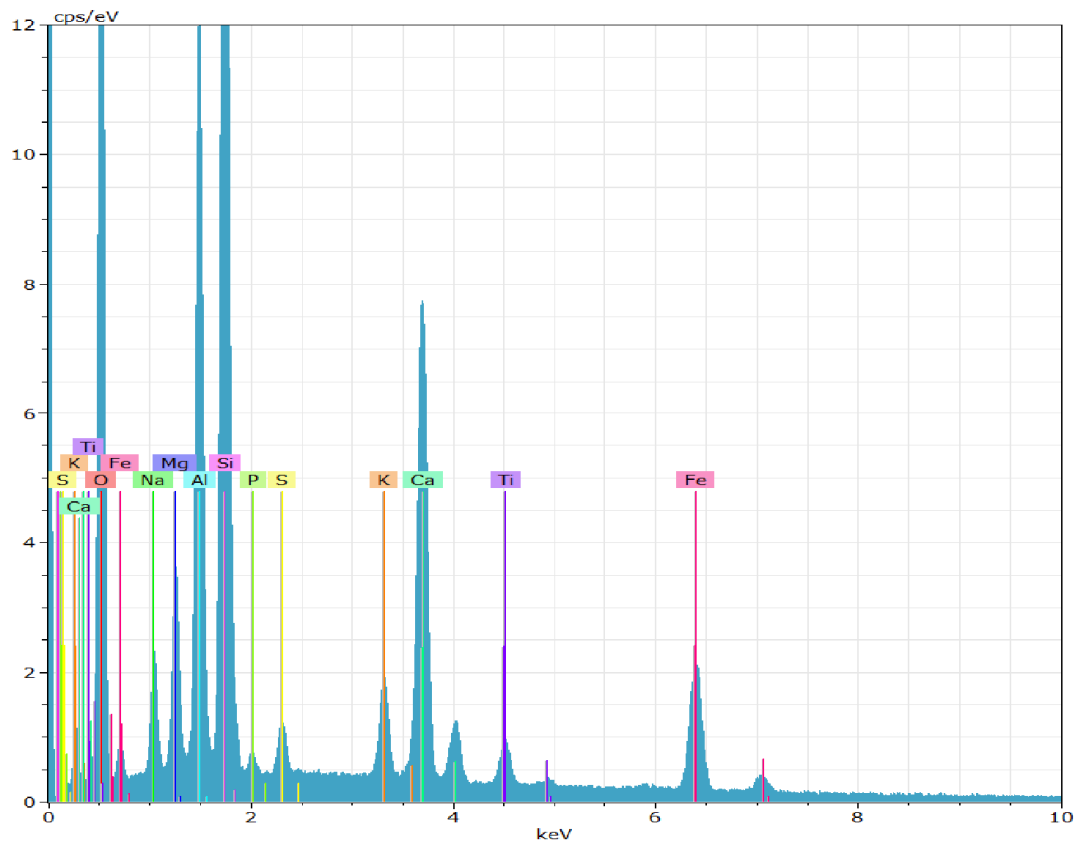


Figure III-6 Compositions chimiques EDS de la pouzzolane

III.3.5 Le Calcaire

Les fillers calcaires sont soumis à la norme NFP 18-508 qui les définit comme des « produits secs finement divisés, obtenus par broyage et/ou sélection, provenant de gisements de roches calcaires pouvant être dolomitiques, massiques ou meubles »

Les fillers calcaires cumulent trois propriétés intéressantes : une certaine activité hydraulique, des éléments de faible dimension (diamètre médian de l'ordre de 15 μm) qui permettent un remplissage granulaire efficace et un faible coût.

Le calcaire utilisé au cours de notre étude expérimentale provient de la même région où se trouve la cimenterie d'Ain Kebira –Sétif-, l'addition calcaire est obtenue par broyage poussé d'une même roche calcaire. Sa masse volumique apparente (ρ_{app}) de 1030 kg/m^3 , sa masse volumique réelle est de 2600 kg/m^3 et sa surface spécifique de Blaine varie de 3500, 5500 et 11000 cm^2/g . Les compositions chimiques (Fluorescence X, EDX) sont présentées dans les Tableaux III .11 et III .12 et les Figures III.7 et III.8 successivement.

Tableau III-11 Compositions chimiques de la calcaire utilisée (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	P.A.F	Σ
Calcaire	12,74	1,65	0,58	45,85	0,73	0,11	0,24	37,54	99,43

Tableau III-12 Compositions chimiques EDX de la pouzzolane utilisée (%)

	Oxygen	Magnesium	Aluminium	Silicon	Sulfur	Potassium	Calcium	Iron
Calcaire	26,41	0,5	0,99	5,71	0,18	0,21	44,99	0,97

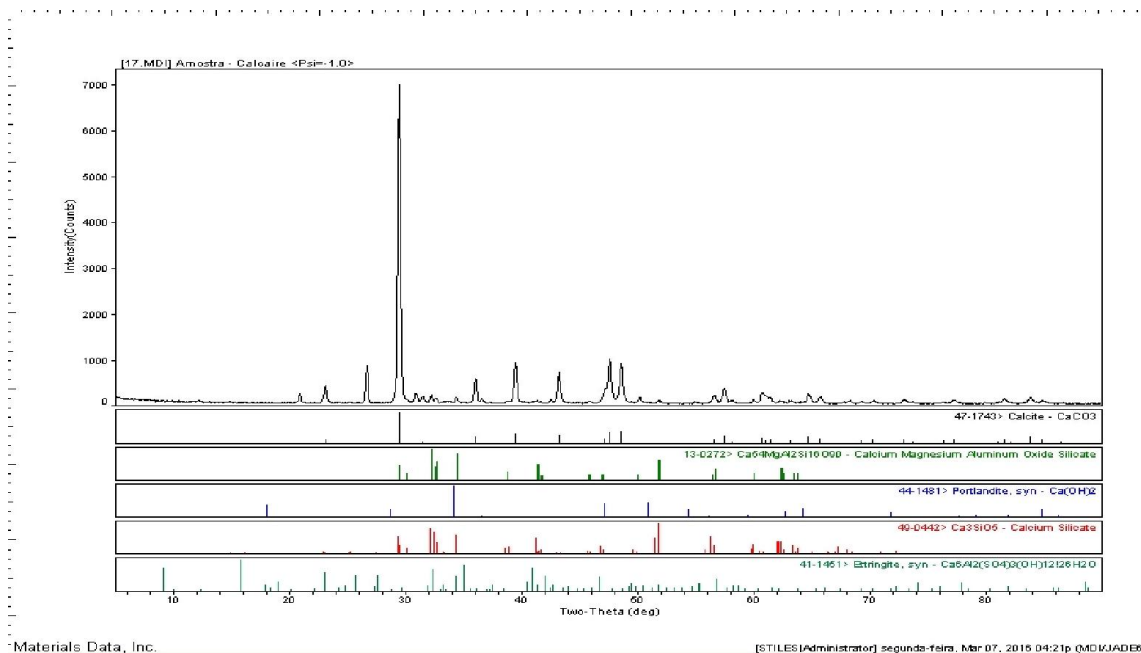


Figure III-7 Diagrammes de diffraction X du calcaire (rayonnement $\text{K}\alpha$ Cu)

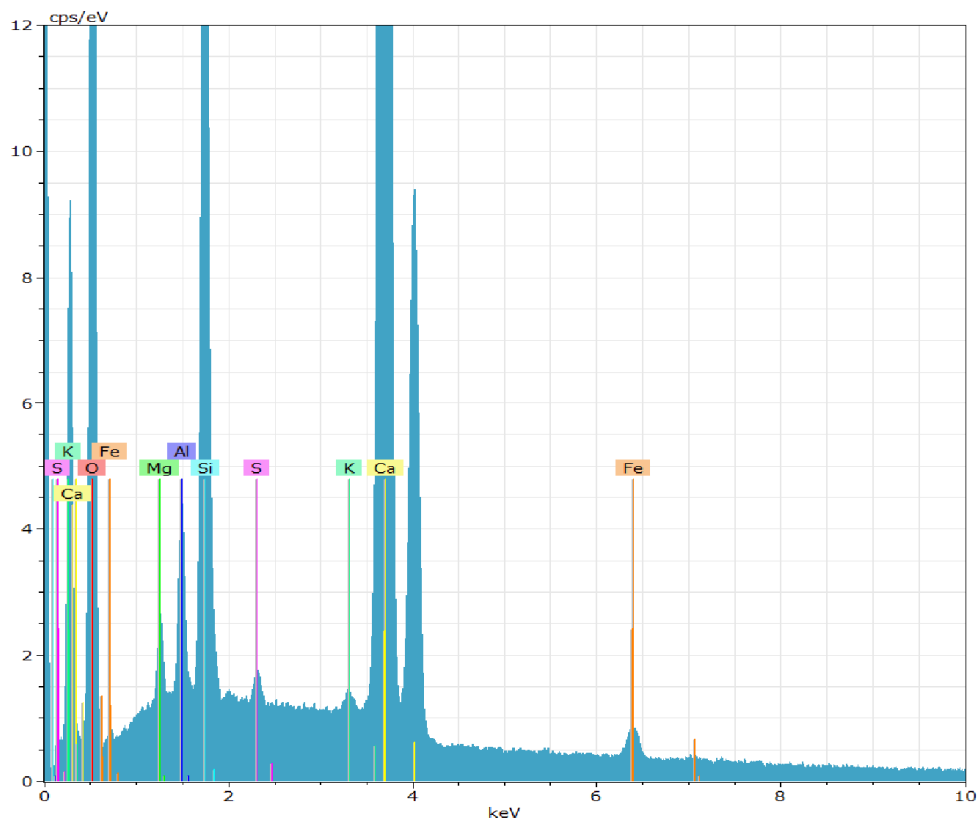


Figure III-8 Compositions chimiques EDS du calcaire

III.4 Le Rapport C/S

Les analyses chimiques des liants préparés montrent la présence de l’anhydride sulfurique (SO_3) à des teneurs inférieures à 4 % et l’absence totale des ions chlore, conformément à la norme (Norme, 2004). Les rapports chimique C/S des liants préparés sont calculés et représentés sur la figure III.9.

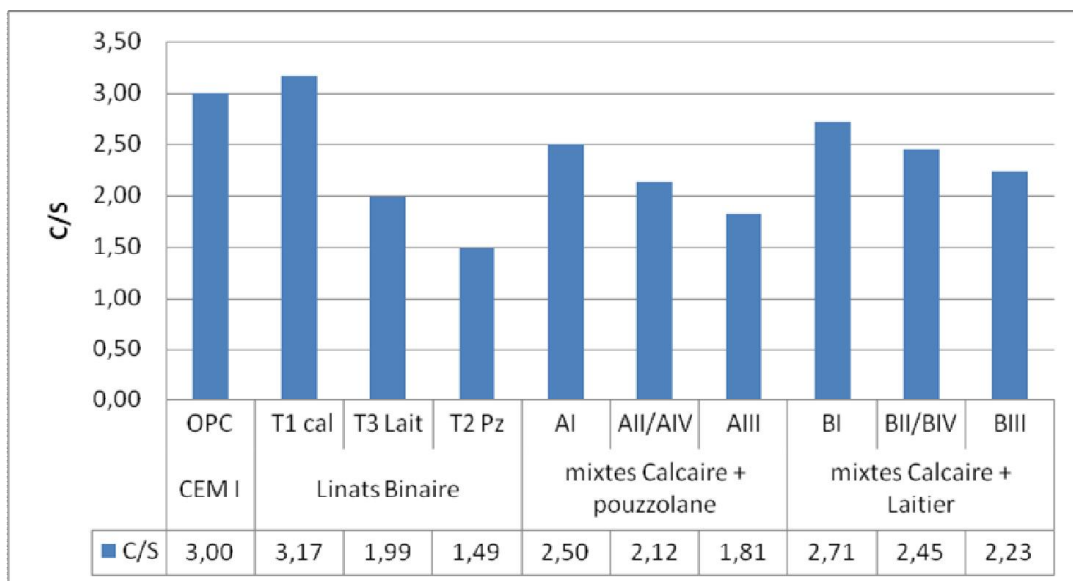


Figure III-9 Variation du rapport CaO/SiO₂ en fonction des types de liants

On remarque que l'incorporation d'ajouts actifs (laitier ou pouzzolane) dans le ciment diminue le rapport CaO/SiO_2 (Figure III.16) mais augmente les oxydes Al_2O_3 et Fe_2O_3 (avec un effet significatif de la pouzzolane), d'autre part l'effet du calcaire (ajout minéral inerte) est totalement le contraire.

III.5 Préparation des Mélanges et Confection des éprouvettes

III.5.1 Introduction

Dans ce travail expérimental, nous avons cherché à développer de nouveaux types de liants hydrauliques en combinant le clinker, avec des ajouts minéraux naturels (pouzzolane naturelle, le calcaire) et de sous produit industriel (laitier granulé de haut fourneau).

III.5.2 Classification

Les liants formulés sont classé dans la catégorie des ciments Portland composé CPJ - CEMII/B 32.5 (Tableau III-13).

Tableau III-13 Taux des constituants minéraux introduisent dans la formulation des ciments étudiés

Ciment préparé	Clinker (%)	"Gypse" (%)	Ajout (%)
CEM II/B	62	3	35

III.5.3 Préparation des mélanges

Afin de faciliter l'opération de broyage, un concassage préliminaire a l'aide d'un concasseur à mouchoirs a été effectué a un diamètre proche de 1 mm. Plusieurs tentatives de broyage ont été effectuées afin d'optimiser le temps de broyage pour arriver à une surface spécifique bien précise pour chaque matériau. Reste à noter que le laitier nécessite un peu plus d'énergie de broyage vu sa dureté.

La deuxième étape après concassage est le broyage des matériaux au moyen d'un broyeur à boulets. La granulométrie des matériaux broyée (Figure III.10) dépend pratiquement de la surface spécifique Blaine désirée: elle est inférieure à $30\mu\text{m}$, avec une fréquence maximale autour de $05\mu\text{m}$.

Les liants ainsi obtenus ont été utilisés aussi dans la confection des mortiers à base de sable normalisé, objet des chapitres IV et V. Leurs densités dépendent du type et du taux de remplacement du clinker par les ajouts préparés. La densité absolue des matériaux préparés a été mesurée au moyen du densimètre Le Chatelier (Tableau III.14).

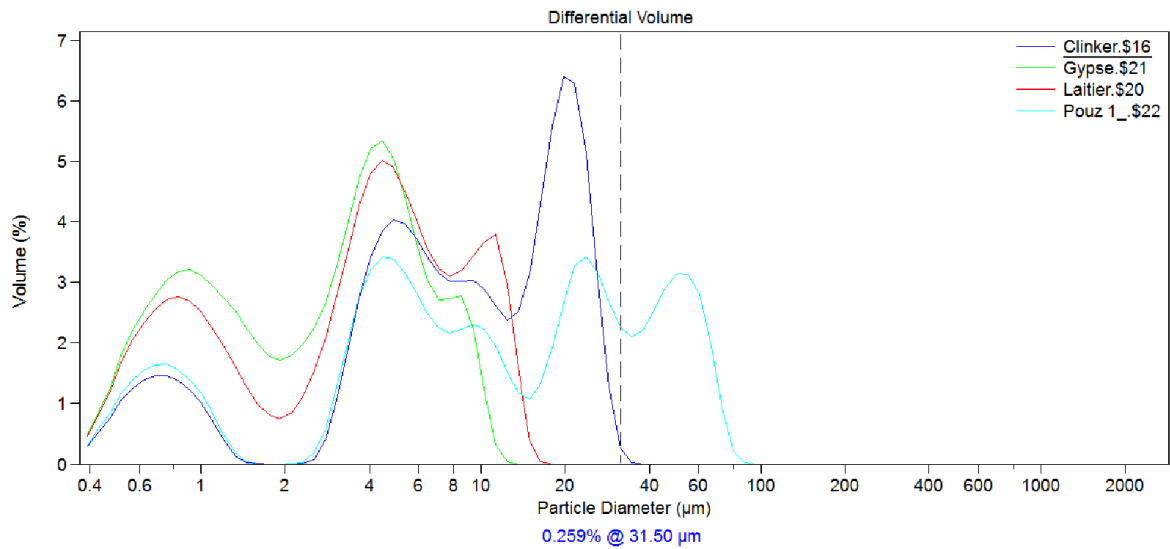


Figure III-10 granulométries des matériaux broyés

Un ciment CEM I (OPC) témoin, est préparé à base du même clinker que nous allons utiliser durant tout notre travail expérimental et qui a une surface spécifique fixe ($3500 \text{ cm}^2/\text{g}$). Trois mélanges (CT_c , CT_{pz} , CT_{lt}) composés de 62% de clinker, 3% de gypse et 35% de laitier ou de pouzzolane et de calcaire respectivement; constituent les ciments de référence (ciments binaires témoins), dont leur composition pondérale est mentionnée sur le Tableau III.15.

Pour élaborer les ciments ternaires objet de ce travail expérimental nous avons basé sur le principe de remplacement du clinker par le même taux indiqué pour les ciments de référence et qui se compose à chaque fois de deux ajouts à la fois soit pour le premier type noté Type A (mélange pouzzolane / calcaire) et (mélange laitier / calcaire) pour le deuxième type dit type B, dont le pourcentage de substitution pour chaque ajout prend trois niveaux (10, 17.5 et 25 %) avec une autre variable qui est la surface spécifique et qui prend aussi deux niveaux pour chaque ajout (3500 et $5500 \text{ cm}^2/\text{g}$). Donc les mélanges obtenus pour les ciments ternaires sont notés comme suit :

Ciments type A : A_{jk} .

Ciments type B : B_{jk} . ou j (teneur de l'addition) varie entre I et III et k (Surface spécifique) varie entre 1 et 4.

Tableau III-14 les densités des ciments étudiés

	CEM I	Ciments binaires			Ciments ternaires Type A			Ciments ternaires Type B		
	OPC	CT_{lt}	CT_{pz}	CT_c	AI	AII/AIV	AIII	BI	BII/BIV	BIII
Densité absolue	3,16	3,02	2,98	2,97	2,98	2,98	2,98	2,99	2,99	2,99

Une autre tentative est engagée durant notre action expérimentale, ou nous avons élevé la surface spécifique de l'ajout calcaire jusqu'à $11000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Avec une SSB fixe ($3500 \text{ cm}^2/\text{g}$)

pour les deux ajouts laitiers et pouzzolane, on les a notés AIV et BIV successivement. Le nombre total de mélanges préparés s'élève à (01+03+24+02=30 types de ciment), dont leurs compositions pondérales ainsi que leurs surfaces spécifiques sont mentionnées sur les Tableaux III.15, III.16 et III.17.

Tableau III-15 : Composition des différents mélanges – ciments binaires- (% massique)

	Mix	CL K	G	Lait (1)	PZ (1)	Cal (2)	SSB(1) (cm ² /g)	SSB(2) (cm ² /g)	SSB Liants (cm ² /g)
CEM I	CT	97	3	0	0	0	/	/	3500
	CT _{lt}	62	3	35	0	0	3500	/	3500
Ciments binaires	CT _{pz}	62	3	0	35	0	3500	/	3500
	CT _c	62	3	0	0	35	/	3500	3500

Tableau III-16 Compositions des différents mélanges - ciments ternaires type A- (% massique)

	Mix	CLK	G	Lait (1)	PZ (1)	Cal (2)	SSB(1) (cm ² /g)	SSB(2) (cm ² /g)	SSB liant (cm ² /g)
Ciment type AI	AI ₁	62	3	0	10	25	3500	3500	3500
	AI ₂	62	3	0	10	25	3500	5500	4000
	AI ₃	62	3	0	10	25	5500	3500	3700
	AI ₄	62	3	0	10	25	5500	5500	4200
Ciment type AII	AII ₁	62	3	0	17.5	17.5	3500	3500	3500
	AII ₂	62	3	0	17.5	17.5	3500	5500	3850
	AII ₃	62	3	0	17.5	17.5	5500	3500	3850
	AII ₄	62	3	0	17.5	17.5	5500	5500	4200
Ciment type AIII	AIII ₁	62	3	0	25	10	3500	3500	3500
	AIII ₂	62	3	0	25	10	3500	5500	3700
	AIII ₃	62	3	0	25	10	5500	3500	4000
	AIII ₄	62	3	0	25	10	5500	5500	4200
type AIV	AIV	62	3	0	17.5	17.5	3500	11000	4812,5

Tableau III-17 Compositions des différents mélanges - ciments ternaires type B- (% massique)

	Mix	CLK	G	Lait (1)	PZ (1)	Cal (2)	SSB(1) (cm ² /g)	SSB(2) (cm ² /g)	SSB liant (cm ² /g)
Ciment type BI	BI ₁	62	3	10	0	25	3500	3500	3500
	BI ₂	62	3	10	0	25	3500	5500	4000
	BI ₃	62	3	10	0	25	5500	3500	3700
	BI ₄	62	3	10	0	25	5500	5500	4200
Ciment type BII	BII ₁	62	3	17.5	0	17.5	3500	3500	3500
	BII ₂	62	3	17.5	0	17.5	3500	5500	3850
	BII ₃	62	3	17.5	0	17.5	5500	3500	3850
	BII ₄	62	3	17.5	0	17.5	5500	5500	4200
Ciment type BIII	BIII ₁	62	3	25	0	10	3500	3500	3500
	BIII ₂	62	3	25	0	10	3500	5500	3700
	BIII ₃	62	3	25	0	10	5500	3500	4000
	BIII ₄	62	3	25	0	10	5500	5500	4200
type BIV	BIV	62	3	17.5	0	17.5	3500	11000	4812,5

La granulométrie des liants est déterminée à l'aide d'une granulométrie laser. Les valeurs des surfaces spécifiques Blaine des liants sont un facteur variable variant entre 3500 et 4800 voir plus pour les mélanges type AIV et BIV cm²/g (Tableau III 15 et Tableau III 16).

Les liants ainsi obtenus ont fait l'objet d'une préparation d'une série d'éprouvettes (mortiers à base de sable normalisé).

III.6 PROCÉDURES D'ESSAIS

III.6.1 Techniques de caractérisation structurale :

III.6.1.1 Essai sur ciment à l'état anhydre

l'ensemble des essais sur ciments à l'état anhydre se résume dans les analyses chimiques, la surface spécifique et la densité qui peuvent être réalisés conformément aux normes EN 196 et EN 196-6 successivement.

III.6.1.1.1 Granulométrie par diffraction laser

La granulométrie des ciments préparés a été déterminée au moyen d'un granulomètre laser de haute résolution (CILAS 1064) (figure III.11) conforme aux standards internationaux (NF-X-11 666 & 636).

L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi que leur distribution en taille dans le matériau. Le matériau est mis en suspension dans un solvant. Nous avons utilisé l'éthanol comme solvant (Riedel de Haën 96%). Le principe de cette technique est essentiellement basé sur l'interaction entre un amas de particules et un rayonnement laser incident. En effet, un motif de diffraction sous forme de franges concentriques apparaît lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau Laser monochromatique. L'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille de la particule. (Konan, 2006).

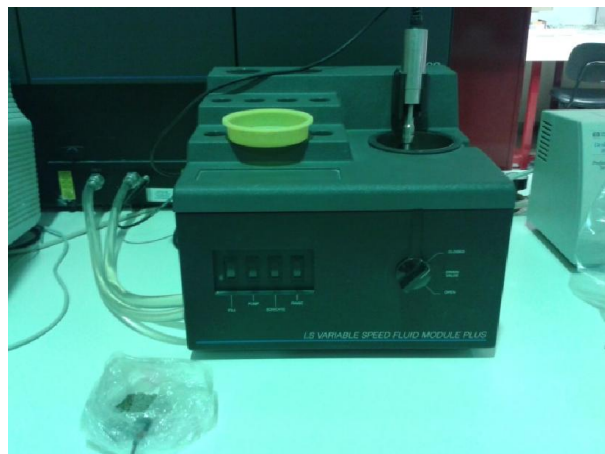


Figure III-11 Granulomètre laser (LS variable speed fluid module plus)

III.6.1.2 Fabrication des pâtes et tests physiques

Les pâtes testées sont confectionnées tout d'abord conformément à la norme {EN, 2002 #207} à une température de 20 ± 2 °C et une humidité relative de 65%. L'appareil Vicat est,

également, utilisé pour déterminer le temps de prise. Un temps initial est observé, lorsque la distance entre l'aiguille Vicat (1.13 mm. De diamètre) et la base de la plaque est de 3 à 5 mm. Le temps de prise final est lorsque l'aiguille ne pénètre que 0.5 mm dans l'échantillon.

III.6.1.3 Essais sur mortiers

III.6.1.3.1 Fabrication des mortiers

Le mortier étudié dans ce travail expérimental est réalisé conformément à la norme {EN, 2006 #384}. Le sable normalisé et le ciment sont gâchés avec de l'eau suivant les proportions normalisés présentés dans le Tableau III.18, avec un rapport eau/liant = 0,50.

Tableau III-18 Compositions du mortier normal

Liant (g)	Sable (g)	Eau (g)
450	1350	225

Après 24 ± 1 h, une partie des éprouvettes (4x4x16) sont démoulées et conservées à la température du laboratoire ($\approx 20^\circ\text{C}$) dans de l'eau du robinet jusqu'à la période de l'essai pour les tests mécaniques (flexion, compression et gonflement), la deuxième partie des éprouvettes consacrée à l'étude de la durabilité sont conservé dans des solutions agressives, acide sulfurique H_2SO_4 « 3,5% » et acide chlorhydrique HCl « 1% », les éprouvettes concernées par l'étude du retrait sont déposées à l'air libre.

III.6.1.3.2 Mesure du retrait et gonflement sur éprouvettes de mortier (NF P 15-433)

Il s'agit d'évaluer le retrait, ou le gonflement, que provoque le ciment étudié sur des éprouvettes de mortier normal. Le principe de l'essai et l'équipement nécessaire est décrit dans la norme (AFNOR, 1994).

Cette variation relative de longueur est calculée par différence entre mesures initiales au démoulage et la mesure finale aux échéances spécifiées de trois éprouvettes. Cette variation est exprimée par micromètre par mètre.

III.6.1.3.3 Mesure des résistances à la compression et à la traction

La résistance d'un mortier est directement dépendante du type de ciment donc, il s'agit de définir les qualités de résistance d'un ciment plutôt que d'un mortier.

L'essai consiste à étudier les résistances à la traction et à la compression d'éprouvettes de mortier normal. Dans un tel mortier, la seule variable est la nature de liant hydraulique; la résistance du mortier est alors considérée comme significative de la résistance du ciment.

Équipement nécessaire : L'ensemble est décrit de manière détaillée par la norme (EN, 2006).

Conduite de l'essai : La norme (EN, 2006) décrit de manière détaillée le mode opératoire concernant cet essai.

Les résultats obtenus pour chacun des 6 demi-prismes sont arrondis à 0,1 MPa près et on en fait la moyenne. Si l'un des 6 résultats diffère de $\pm 10\%$ de cette moyenne, il est écarté et la moyenne est alors calculée à partir des 5 résultats restants. Si à nouveau un des 5 résultats s'écarte de $\pm 10\%$ de cette nouvelle moyenne, la série des 6 mesures est écartée. Auquel cas il convient de chercher les raisons de cette dispersion : malaxage, mis en place, conversation lorsque le résultat est satisfaisant, la moyenne ainsi obtenue est la résistance du ciment à l'âge considéré.

Résistance normale

La résistance normale pour un ciment donné est la résistance ainsi mesurée à l'âge de 28 jours. C'est cette résistance qui définit la classe du ciment : si un ciment a 28 jours à une résistance normale de 32 MPa, on dira que sa classe vraie est de 32 (Kurkowski, 1968).

III.6.2 Techniques de caractérisation microstructurale

III.6.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (RX) :

Le diffractomètre de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne fonctionne que sur des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles tels que les minéraux, les métaux et les produits organiques cristallisés (Fantozzi-Merle, 2003). Elle ne s'applique donc pas sur la matière amorphe comme les liquides, les verres et les polymères.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (search), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (match); on parle donc fréquemment de search/match pour désigner cette procédure (Sibil, 2011).

L'échantillon sous la forme d'une poudre passant en totalité au tamis de 50 μ m (réduit par broyage comme dans cas du IRTF) étalé aléatoirement sur une plaquette solide plate, est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde $\lambda=1,5406\text{Å}$ et une taille de pas de $1.2^\circ / \text{min}$ dans la plage de $5-65^\circ 2\theta$, produit grâce à une anticathode (anode) de cuivre ayant une énergie du rayonnement de 8,047 KeV. Un détecteur de RX, modèle Philips PW 3710 au centre de recherches médicales au niveau de l'université

de Beira Interior (UBI) Covilhã au Portugal (figure III.12), fait le tour des particules orientées au hasard pour mesurer l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions.

En pratique, l'échantillon est tourné d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique) en même temps que le détecteur. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le compteur (détecteur) sera donc 2θ . L'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 3^\circ$) est éliminé grâce à un diaphragme à couteau et les directions dans lesquelles les rayons sont constructifs, pics de diffraction, sont données par la loi de (Waseda et al., 2011) :

$$2d \sin \theta = \lambda$$

avec : d est la distance interréticulaire, distance entre deux plans cristallographiques ;

- ✓ θ est l'angle d'incidence dit aussi angle de Bragg ;
- ✓ λ est la longueur d'onde des rayons X.

L'acquisition des faisceaux susceptibles de diffracter est effectuée par une unité de contrôle et on obtient par la suite le diffractogramme ou spectre qui est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

La position des pics de diffraction permet l'identification des principales phases minérales et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon sur les fichiers Normes Powder Diffraction (JCPDS) à l'aide du logiciel Bruker A.X.S en utilisant la base de données cristallographique jade.



Figure III-12 Diffractomètres des rayons X (DRX) Rigaku DMAX III / C (laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã) Portugal,

III.6.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière quand elle subit des transformations physiques ou chimiques (Jouenne, 2010).

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'enregistrement de la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée (Jouenne, 2010).

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 (Pialy, 2009) L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques, à cinétique rapide, propre aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux; sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs (Hatakeyama and Liu, 1998).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques (oxydation) ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau.

III.6.2.3 Mode opératoire

L'ATG a été effectué simultanément entre 20 et 1450°C sous balayage d'air à l'aide d'un appareil de marque TGA Q50 (figure III.13). Le matériau de référence était un creuset en alumine. L'échantillon était placé dans le creuset en alumine. La vitesse de chauffe était de 5°C/min.



Figure III-13 Appareils de mesure (ATD et ATG) type TGA Q50

III.6.2.4 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais **Scanning Électron Microscopy** en) est une technique d'observation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Certes le coût du MEB est comparable à celui d'un microscope optique, mais la technique apporte les informations et avantages suivants (Lemaignan, 2012) :

- ✓ Pratiquement aucune préparation de l'échantillon, mais juste un prélèvement d'un échantillon cubique de quelques centimètres de volume ;
- ✓ reprise ultérieure de l'examen grâce à l'observation non destructive de la méthode ;
- ✓ observation du microrelief de l'échantillon à un grossissement de variable de 20 à 40000 avec un pouvoir de résolution latéral inférieure à et une profondeur de champ d'environ 1 mm pour un grossissement de 20 et $1\mu\text{m}$ pour un grossissement de 20000.
- ✓ Possibilité d'une analyse chimique locale.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons primaires, issu du canon d'électrons, qui vient frapper la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet un spectre de particules ou rayonnements. L'analyse de ces particules par différents détecteurs permet alors de reconstruire une image en trois dimensions de la surface en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Au cours d'un choc entre les électrons primaires les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie aux atomes, provoquant ainsi une ionisation par

éjection de l'atome. Les (ou le) électrons éjectés, dits secondaires, possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV) et sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon ce qui permet donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Certains électrons réagissent de façon quasi élastique (conservation de l'énergie cinétique) avec les atomes de l'échantillon et sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons, dits rétrodiffusés (back-scattered, BE), ont une énergie relativement élevée (jusqu'à 30 KeV) et la résolution atteinte avec ces électrons est relativement faible (de l'ordre du micromètre). Un atome bombardé, entre dans un état excité par l'éjection d'un électron d'une couche profonde. Un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté et l'atome ionisé se désexcite en émettant un photon X ou en un électron Auger (Goldstein et al., 2003).

La morphologie des particules des poudres et des microstructures des échantillons ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type SEM Hitachi S-3400N, au centre de recherches médicales au niveau de l'université de Beira interior (UBI) Covilha au Portugal (Figure III.14).

Son principe est basé sur l'interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les échantillons ont été polis puis attaqués thermiquement à 1350°C, en fin métallisée avec une couche d'or (Au) pour les rendre conducteurs.

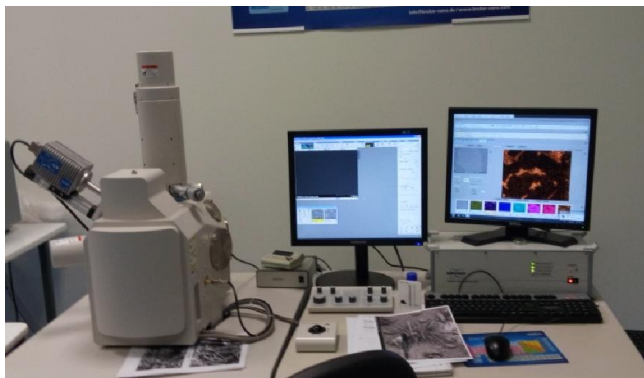


Figure III-14 Microscopes électroniques à balayage et porte-échantillons (laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã) Portugal,

III.6.2.5 Mesure de la porosité totale par intrusion de mercure (PIM):

Les modifications irréversibles de la structure poreuse du béton soumis à différentes sollicitations thermiques et mécaniques peuvent être identifiées par une analyse de l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores dans le béton. Ces paramètres influencent aussi bien les propriétés mécaniques que la durabilité du béton par l'intermédiaire des propriétés de transferts.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un porosimètre au mercure Micromeritics Autopore IV (Figure III.15) placé dans une salle climatisée à $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

L'instrument considéré comme complet, compact, de fonctionnement simple et commandé automatiquement par un ordinateur, permet la détermination de plusieurs paramètres comme les tailles des pores, la distribution de la taille des pores, les surfaces spécifiques, les familles des pores (les macro-pores de diamètres 50-200 nm et les mésopores de 3 nm – 50 nm)(Mays, 2007) et la densité apparente et absolue du matériau. Le Porosimètre à mercure utilisé pour nos mesures, possédant deux chambres de basse pression et une autre de haute pression, permet de délivrer une pression maximum d'intrusion d'environ 414 MPa. Seuls les pores dont les diamètres sont compris entre 3,6nm et 360 μm sont donc accessibles avec cet appareil et la technique s'applique sur le matériau refroidi. Ainsi, elle ne permet pas de caractériser l'état de la structure poreuse du béton lorsqu'il est soumis à une température élevée.

Cette technique emploie le mercure comme fluide d'intrusion non mouillant. Pendant l'expérimentation, les gaz dans les pores sont évacués puis le mercure est injecté dans l'échantillon (Figure III.16). La pression d'intrusion est progressivement augmentée (intrusion de mercure) et le volume de mercure injecté dans les pores de l'échantillon est enregistré. Ce volume est obtenu en mesurant la variation du niveau de mercure dans un tube capillaire calibré.

La méthode classique d'analyse des résultats est basée sur la loi de Laplace et le modèle des pores cylindriques de diamètres équivalents ayant des rayons différents non interconnectés (pores aveugles). À l'équilibre, la relation entre le diamètre moyen équivalent de pores (d) et la pression d'injection du mercure (P) est donnée par l'équation de Young-Laplace- Washburn (Lynch, 2003) :

$$d = \frac{4 \sigma \cos \varphi}{P}$$

Où φ est l'angle de contact entre le mercure et la phase solide égale à 130° et σ est la tension superficielle air-mercure, de valeur moyenne recommandée égale à $0,485 \text{ N/m}$.

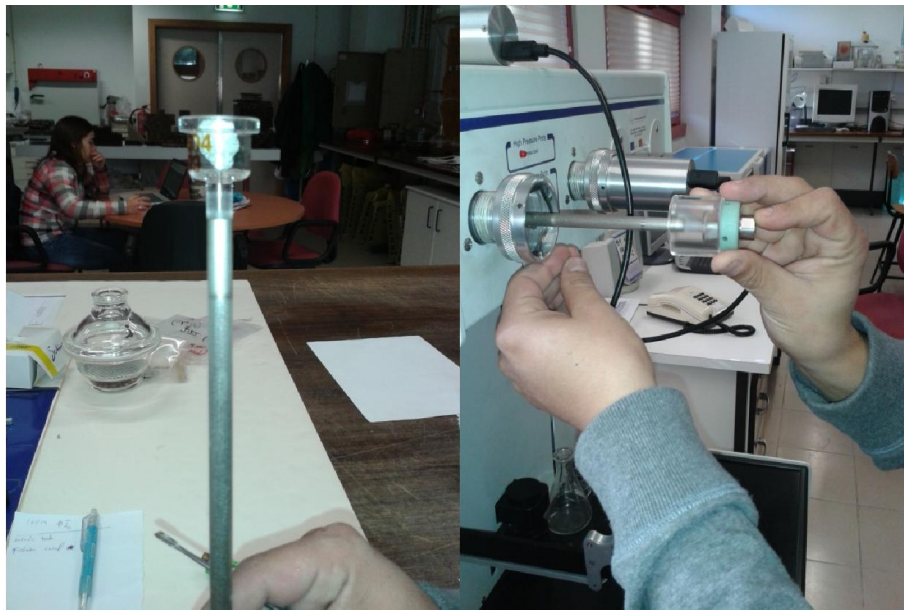


Figure III-15 Porosimètres au mercure (Micromeritics Autopore IV) et porte-échantillons

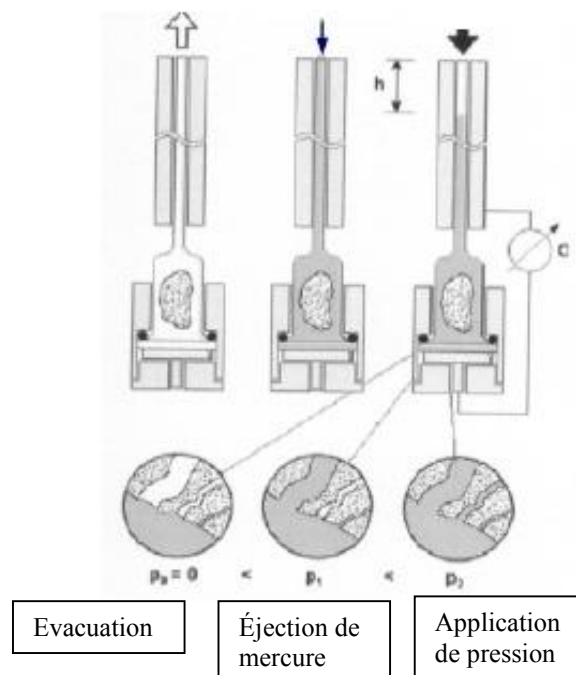


Figure III-16 Principes de la porosité par intrusion de mercure (Moro, 2002)

Le pénétromètre est composé d'un capillaire (tige ouverte où pénètre le mercure), d'un godet en verre où placer l'échantillon (tête), d'une vis fermée en métal (bouchon) et d'un écrou en plastique pour le serrage de vis contre le godet après application d'une fine couche de graisse sur le haut de ce dernier. Le choix du pénétromètre est réalisé sur la base de la nature de

l'échantillon (échantillons pulvérulents ou massifs) et de sa porosité estimée au préalable par un test. L'échantillon que peut contenir le pénétromètre (de volume V_{pen} connu) doit avoir au maximum 15 mm de hauteur et de diamètre.

Le cycle de l'essai débute par une mise au vide jusqu'à un certain palier après l'insertion du pénétromètre muni de l'échantillon dans la cellule de basse pression (BP). Il se prolonge par une augmentation progressive de la pression de mercure (supérieure à la pression capillaire pour obliger le mercure à pénétrer dans les pores) à l'aide de l'azote suivant les différents paliers de pression programmés. La quantité de mercure injectée correspond alors à un volume de pores pour le diamètre donné pour chaque palier de pression. L'ensemble vis, écrou et le pénétromètre avec et sans échantillon sont pesés (M_{bloc} et M_{pen}). L'étape suivante consiste à placer l'ensemble dans la cellule haute pression (HP). D'autres propriétés telles que la masse volumique apparente et absolue peuvent être également obtenues (Haidar, 2011).

III.6.2.5.1 Domaine d'application

En ce qui concerne les granulats poreux, notamment les sols, la porométrie au mercure ne peut être valablement pratiquée que dans certains cas. Elle nécessite en effet un séchage préalable du matériau. Il faut donc que le sol conserve un minimum de cohésion après séchage, afin qu'on puisse dégager des fragments et les introduire dans le pénétromètre. C'est le cas pour les argiles et les limons. Néanmoins, pour ceux de ces matériaux qui comportent une forte proportion d'argile, les informations fournies par la porosimétrie au mercure sont à regarder avec précautions, pour deux raisons. En premier lieu, une partie non négligeable de la porosité des argiles n'est pas inter granulaire, mais interne aux grains (ou en l'occurrence aux plaquettes). La porosité inter-granulaire est de taille typique inférieure à 3 nanomètres, elle n'est donc pas visible par porosimétrie au mercure. En second lieu, le séchage poussé des argiles donne lieu en général à un retrait non négligeable générateur de fissuration. La structure poreuse qui sera explorée durant l'injection du mercure est donc en général gravement endommagée par rapport celle du matériau tel qu'il est dans les conditions naturelles.

Le même problème de fissuration au séchage se rencontre avec les matériaux cimentaires. Pour tous ces matériaux fragiles, il est recommandé d'employer des méthodes de séchage aussi douces que possible¹ (température modérée, séchage sous vide), l'idéal étant la lyophilisation, car les mécanismes de retrait sont essentiellement liés aux effets capillaires. On s'en affranchit en partie en gelant l'eau avant de l'extraire par sublimation. La pratique de la

porométrie au mercure sur des matériaux partiellement séchés a également été étudiée². Elle demande un pilotage particulier des automatismes du porosimètre. La fissuration est en effet liée au séchage poussé, c'est-à-dire à l'extraction de l'eau contenue dans les pores les plus fins des matériaux argileux ou cimentaires. Comme ces pores ne sont de toute façon pas accessibles au mercure dans la gamme de pression des porosimètres, il n'y a pas d'inconvénient majeur à ce qu'ils restent remplis d'eau.

Le risque d'endommagement provient en général plus de la préparation de l'échantillon que de l'injection elle-même. Paradoxalement, on constate que même les échantillons de matériaux faiblement consolidés comme des agrégats de sol ressortent sans endommagement apparent de l'appareil. Pour l'expliquer, on ne peut se contenter de l'argument selon lequel la contrainte exercée sur la surface interne du corps poreux est hydrostatique, donc, peu-endommageant. Ceci est vrai pour les solides non poreux, mais pour les solides poreux, au cours de l'injection, la pression du mercure ne s'exerce que sur la partie de la porosité qui a déjà été envahie à la pression considérée, tandis que le reste de la surface interne est toujours sous vide. Il en résulte dans la microstructure solide des champs de contrainte présentant de forts gradients susceptibles d'entraîner la rupture. Il est cependant très difficile de quantifier ces états de contrainte et par conséquent d'évaluer leurs. Les sables siliceux ou autres poreux granulaires comparables ne se prêtent pas à la porosimétrie au mercure, car les grains qui les composent ne sont pas poreux. L'intrusion du mercure se fera dans l'espace inter-granulaire qui n'est ni consolidé ni structuré. Aucune information significative ne pourra donc en être tirée sur la structure du sol en place dans les conditions naturelles.

III.6.2.6 Pénétration de l'oxygène(O₂) et de gaz carbonique (CO₂) dans les matériaux cimentaires

afin d'évaluer la résistivité des matériaux cimentaires préparés face à la pénétration des gazes, deux méthodes (perméabilité à l'oxygène-O₂- et au CO₂) sont utilisées. Ces méthodes jugent les propriétés de transport au sein des matériaux cimentaires avec ou sans ajouts minéraux.

III.6.2.6.1 Perméabilité à l'oxygène

Dispositif de mesure de la perméabilité à l'oxygène : Les éprouvettes sont d'abord séchées dans une étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de la masse pendant 48 heures. Le dispositif de mesure de la perméabilité est installé au niveau de laboratoire de recherche C-MADE de l'université de UBI (Figure III.17). Les éprouvettes testées sont protégées latéralement et confinées verticalement, ce qui assure un écoulement radial unidirectionnel de l'oxygène. Pour chaque éprouvette, il convient de procéder à trois pressions absolues : 2,3 et 4 bars.

La détermination de la perméabilité intrinsèque K_{int} (m^2) est évaluée à partir de la mesure de l'évolution de la perméabilité apparente K_a (m^2) en fonction de l'inverse de la pression moyenne donnée par l'équation 13.

$$\text{Équation 13} \dots \dots \dots K_a = 2Q * P_{atm} * L \mu / (P^2 - P_{atm}^2) A$$

Où Q est le débit volumique à l'entrée ($cm^3 s^{-1}$), μ la viscosité dynamique de l'oxygène à $20^\circ C \pm 2^\circ C$ égale à $2,02 \cdot 10^{-5}$ Pa, P est la pression absolue à l'entrée (bar), P_{atm} la pression atmosphérique (bar), L représente l'épaisseur de l'échantillon (m) et A la section (m^2). Pour obtenir la valeur de la perméabilité intrinsèque K_{int} qui ne correspond qu'à l'écoulement visqueux du fluide percolant, nous avons utilisé l'approche de Klinkenberg (Klinkenberg, 1941) qui détermine la perméabilité intrinsèque à partir d'une régression linéaire des différentes mesures de perméabilité apparentes effectuées pour différentes pressions d'injection selon l'inverse de la pression moyenne (moyenne entre la pression atmosphérique et la pression d'admission du gaz) (Perraton, 1992).



Figure III-17 Photos Dispositif de mesure de la perméabilité (laboratoire C-MADE) UBI

La perméabilité intrinsèque K_{int} est la valeur limite de la perméabilité apparente lorsque la pression moyenne du fluide tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide) (Rozière, 2007). Elle est définie comme suit:

Équation 14..... $K = K_{int}(1 + \beta/P_{moy})$ avec $P_{moy} = (P_0 + P_{atm})/2$

Avec β le coefficient de Klinkenberg, P_0 est la pression atmosphérique et $\beta.K_{int}$ est la pente de la droite de klinkenberg.

III.6.2.6.2 Expériences de carbonatation en conditions accélérées

Comme il a été dit, la pénétration du CO₂ au sein des matériaux cimentaires est un phénomène lent dans les conditions naturelles avec des conditions aux limites en température et humidité relative difficiles à contrôler, les techniques accélérées sont donc régulièrement utilisées dans la littérature et au niveau industriel pour caractériser la résistance d'un béton vis-à-vis de la carbonatation.

Le protocole utilise pour carbonater les éprouvettes

Le taux de CO₂ figurant dans la norme française NF P18-458 de novembre 2008 est de 50 %, mais certaines études menées dans d'autres pays comme celle menée par Castellote et Fernandez (Castellote et al., 2009), est très critique sur ce taux qui dégraderait plus la microstructure que ne le ferait la carbonatation naturelle. Cette étude a montré notamment que le degré de polymérisation du gel de silice issu de la carbonatation des C-S-H augmentait avec le taux de CO₂ utilisé et que pour des valeurs supérieures à 10 % certaines phases disparaissaient complètement comme l'ettringite ou les phases anhydres alors que dans des conditions naturelles (0,03 %) ou à 3 % ces phases perduraient. Il a donc été choisi dans notre étude le taux de CO₂ de 1,5 %.

De plus, un séchage préalable est nécessaire, car un matériau cimentaire complètement saturé ne peut pas se carbonater. Différents protocoles de séchage existent (Thiery, 2006) afin d'optimiser les profondeurs de carbonatation. Les températures varient dans ces protocoles de 40 à 60°C pendant une durée de 2 jours suivis en général d'une étape plus ou moins longue d'uniformisation du profil hydrique. Le problème de ces protocoles, c'est d'être applicable uniquement sur des matériaux ayant des temps de cure à l'eau importants (ne présentant plus d'évolution due aux réactions d'hydratation) or dans notre étude, une échéance de cure à l'eau est à seulement 28 jours, il apparaissait donc nécessaire de réduire le temps de séchage. Il a été choisi pour cette étude un séchage de 15 jours à 60°C (Figure III.18).

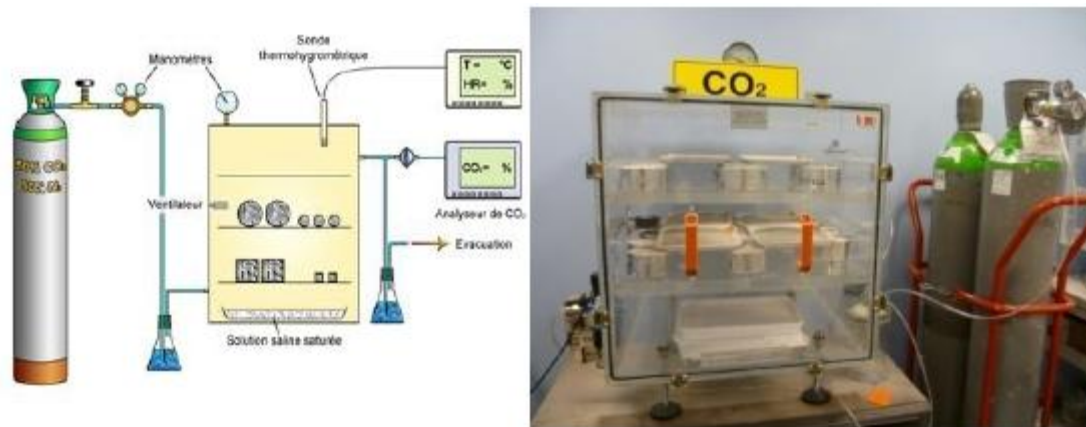


Figure III-18 Schéma (à gauche) d'après (Thiery, 2006) et photo (à droite) du dispositif de carbonatation en conditions accélérées utilisé dans cette étude.

Protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude (XP P18-458) :

Dans cette partie, 5 types de matériaux cimentaires ont été choisis pour un test d'une attaque de carbonatation accélérée, un ciment témoin(OPC), trois ciments binaires (35% calcaire, 35% Pouzzolane et 35% laitier) et deux ciments ternaires (AII et BII). Les disques de 5 cm d'épaisseur sont destinés aux essais de diffusion et de migration et les broyats sont destinés à la méthode des équilibres.

Les éprouvettes 11x22 cm de mortiers sont sorties de leur cure à l'eau après 28 jours. Elles sont coupées en quatre parties égales (en disques d'environ 5 cm d'épaisseur). Toutes les faces sont recouvertes de papier aluminium autocollant à l'exception de la face sciée. Cette étape a pour but d'obtenir une carbonatation unidirectionnelle. Tous les échantillons sont séchés pendant 14 jours à 60 °C. Les 1/4 d'éprouvettes sont mises en enceinte de carbonatation à 45 % ± 5 % de CO₂, 65 % d'humidité relative et 20 °C pendant 1 mois. L'enceinte dispose d'une entrée et d'une sortie en CO₂ ainsi que d'un ventilateur interne ce qui permet d'obtenir une concentration constante en CO₂ et évite la formation de microclimat dans l'enceinte. Le taux d'humidité de l'enceinte est imposé par une solution saturée en nitrate d'ammonium. Le taux de CO₂, le taux d'humidité et la température ont été suivis hebdomadairement afin de s'assurer qu'ils soient constants durant la durée de l'expérience. La progression de la carbonatation est observée par le test à la phénolphtaléine. De plus, la masse est mesurée avant et après l'expérience.

Le front de carbonatation a été mesuré sur une éprouvette par série par projection de phénolphtaléine au bout de 28 jours de carbonatation accéléré. Cette méthode consiste à fendre les éprouvettes carbonatées perpendiculairement à la face exposée et pulvériser un colorant sensible aux variations de pH, la phénolphtaléine (Figure III.19). Deux zones se

distinguent. La première zone qui est la plus proche de la surface d'exposition est la zone dite « carbonatée ». La Portlandite n'est plus en quantité suffisante pour maintenir le pH de la solution interstitielle qui décroît et est inférieur à 9. La phénolphtaléine ne colore donc pas cette zone. La seconde zone apparaît en rose, le pH de la solution interstitielle est donc supérieur à 9. La Portlandite est donc en quantité suffisante dans cette zone pour maintenir le pH élevé de la solution interstitielle. Il est à noter que la zone dite « carbonatée » indiquée par la phénolphtaléine n'a pas atteint nécessairement l'état d'équilibre (Castellote et al., 2009) c'est-à-dire que toutes les phases ne sont pas complètement dégradées.



Figure III-19 Exemple de test à la phénolphtaléine {Thiery, 2005 #391}.

III.7 Conclusion

Dans un premier temps, l'utilisation des différents matériaux a été justifiée. Des mortiers représentatifs de ceux utilisés par les industriels ou pouvant l'être ont été formulés, en utilisant différents types d'additions minérales en combinaisons, mais en conservant un même clinker, un même sable et un même rapport E/liant. L'utilisation des pâtes a pour but de mieux caractériser les ciments formulés et comprendre les phénomènes observés dans les mortiers correspondants grâce à des caractérisations microstructurales. Les temps de cure à l'eau (2, 7 et 28 jours, 1 et 3 ans) et aux milieux agressifs choisis (56 et 200 jours) permettent de suivre l'évolution de la microstructure et des différentes propriétés des matériaux au cours du temps sur une petite et longue période.

Dans un deuxième temps, les méthodes choisies de pénétration des gazes (O_2 et CO_2) ont été énumérées. Il s'agit, de mesure la perméabilité à l'oxygène et la profondeur de carbonatation par la méthode accélérée sur les mêmes échantillons, réduisant les temps d'expériences. L'effet des additions minérales sur les interactions et sur les propriétés de transport (perméabilité à l'oxygène et résistivité au gaz carbonique) est ainsi mieux appréhendé.

Enfin, les différentes grandeurs expérimentales de la microstructure nécessaires afin de mieux comprendre les phénomènes observés vont être énoncées dans les deux chapitres qui suivent. La réactivité Pouzzolanique des ciments combinés, l'effet de type, taux et des surfaces spécifiques des additifs sur les différentes propriétés tels que la microporosité, les quantités de Portlandite et de calcite. D'autres grandeurs ont été déterminées après contamination comme les pertes de masse et de résistances, la porosité totale, la distribution porale, le taux d'hydratation à travers la quantification de la Portlandite et de calcite seront aussi nécessaires pour mieux comprendre les évolutions de la microstructure dans des conditions de cure particulières. Les méthodes et techniques permettant d'obtenir ces grandeurs ont été décrites à la fin de ce chapitre.

Chapitre IV Étude expérimentale – Résultats et analyses « Caractéristiques physiques, mécaniques et microstructure interne »

IV.1 Introduction

Afin de bien évaluer le comportement physico-mécanique et la relation avec la microstructure des ciments composés préparés, cette partie est consacrée à la détermination des caractéristiques des ciments préparés à l'état anhydre, pâtes et mortiers normalisés.

IV.2 caractérisation physique

IV.2.1 Granulométrie laser

La granulométrie des ciments préparés a été déterminée au moyen d'une granulométrie laser, les figures IV.1 et IV.2, présentent des exemples de courbes granulométriques laser des liants préparés (type I).

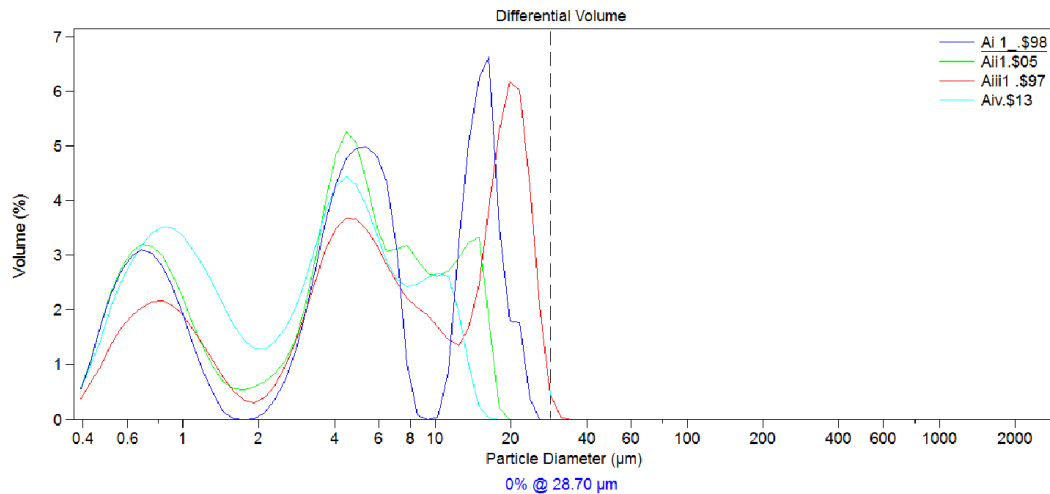


Figure IV-1 Granulométries des liants Type A

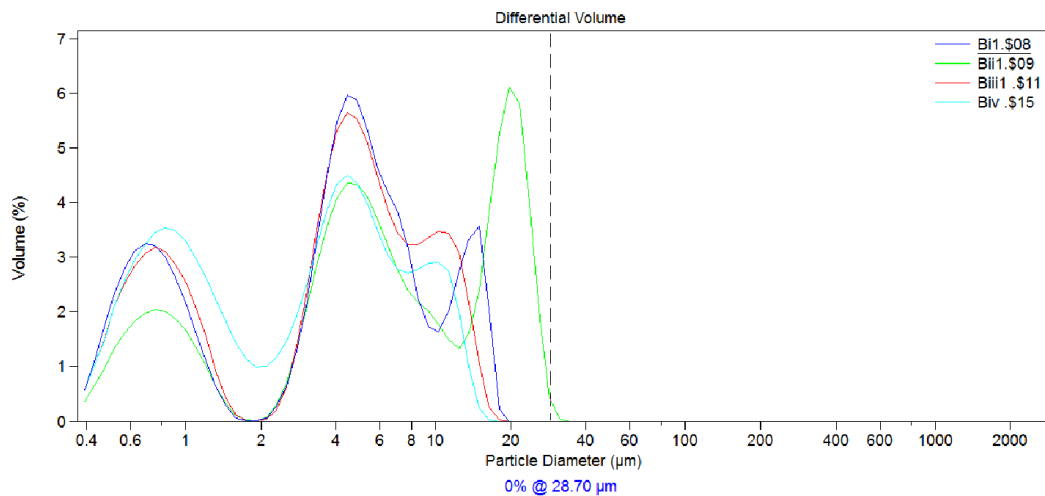


Figure IV-2 : Granulométrie des liants Type B

La granulométrie des liants préparés (Figure IV.1 et IV.2) dépend pratiquement de la surface spécifique Blaine des constituants: elle est inférieure à 30 μ m, avec une fréquence maximale autour de 05 μ m.

IV.2.2 Consistance normale et temps de prise

L'essentiel de la campagne expérimentale a été effectué sur des échantillons en mortier. Néanmoins, les caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur pâtes de ciments. L'essai d'aiguille Vicat, est la méthode expérimentale normalisée (NF EN 196-3) (EN, 2002), qui permet de suivre l'évolution de la structuration de la pâte de ciment et notamment le moment de sa prise, comprise entre deux échéances : les temps de début et de fin de prise Vicat, définis par des hauteurs normalisées d'enfoncement de l'aiguille. Trois essais simultanés à l'aiguille Vicat ont été réalisés sur chaque pâte de ciment étudiée. Les valeurs obtenues sont reportées dans les Tableaux (Tableau IV.1, IV.2 et Tableau IV.3).

Tableau IV-1 Consistances normales, temps de prise des ciments témoins

	Mix	Consistance normale E/L en %	Début de prise (min)	Fin de prise (min)
CEM I	OPC	24,00	60	115
Ciments binaires	CTlt	29,00	70	180
	CTpz	34,00	85	132
	CTc	26,60	90	160

Tableau IV-2 Consistances normales, temps de prise des ciments type A

	Mix	Consistance normale E/L en %	Début de prise (min)	Fin de prise (min)
Ciments AI	AI1	24,80	90	150
	AI2	25,20	90	160
	AI3	25,80	83	170
	AI4	28,22	85	175
Ciments AII	AII1	28,22	105	175
	AII2	28,44	100	170
	AII3	29,11	95	185
	AII4	29,55	90	195
Ciments AIII	AIII1	29,33	90	180
	AIII2	29,77	50	155
	AIII3	29,33	50	160
	AIII4	29,55	70	120
ciment AIV	AIV	27,5	110	180

L'incorporation des ajouts minéraux provoque un changement sensible des caractéristiques physiques des liants préparés vus leurs natures différentes par rapport au clinker et même par rapport à eux même, il ya une demande en eau plus importante pour avoir une consistance normale, ce qui provoque aussi de changements des délais de prise plus aux moins importants.

Tableau IV-3 Consistances normales, temps de prise des ciments type B

	Mix	Consistance normale E/L en %	Début de prise (min)	Fin de prise (min)
Ciment type BI	BI1	29,77	70	190
	BI2	29,77	80	200
	BI3	27	95	210
	BI4	28,88	95	250
Ciment type BII	BII1	28,44	120	180
	BII2	29,55	125	190
	BII3	29,55	125	190
	BII4	28,88	145	240
Ciment type BIII	BIII1	29,33	65	220
	BIII2	29,33	80	240
	BIII3	29,55	113	203
	BIII4	29,55	110	200
type BIV	BIV	28,44	115	167

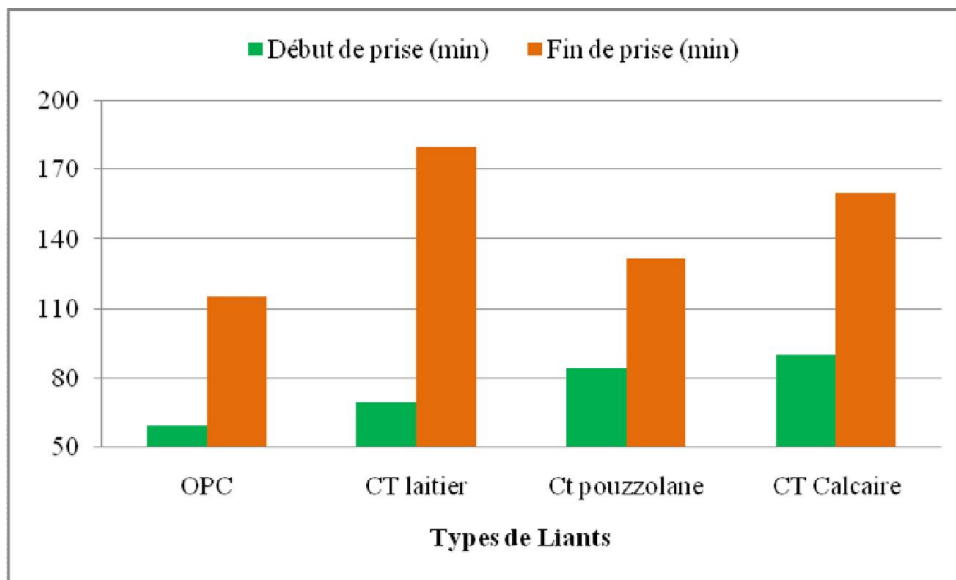


Figure IV-3 Temps de prise des ciments témoins

La demande en eau est plus importante pour les ciments à forte teneur en laitier et pouzzolane (Figures IV.4 et IV.5), par contre les liants à forte teneur en calcaire ne demandent pas la même quantité. En comparaison avec le ciment CEMI (OPC), les trois ajouts augmentent le début et la fin de prise. Le retard de la prise due aux ajouts est attribué principalement à la baisse de la teneur en clinker (C_3S) qui est responsable du raidissement précoce. Par ailleurs, le degré d'hydratation peut être contrôlé par la densité et l'épaisseur de la couche de silicate de calcium hydraté C-S-H formée autour des grains de ciment ; la présence de cendre dans cette couche ne peut que retarder le phénomène d'hydratation du mélange et par conséquent le début et la fin de la prise (Monosi et al., 1986) (Garrault and Nonat, 2001). Quant au calcaire, ceci freine la dissolution en captant une partie des ions Ca^{++} libérés. Il retarde donc la formation des hydrates comme il a été montré dans l'évolution du pH.

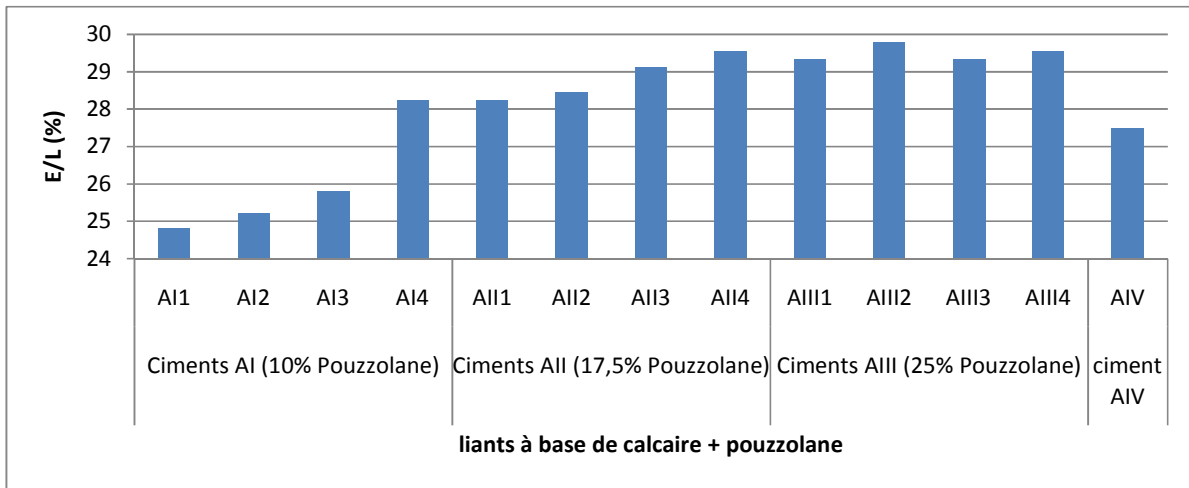


Figure IV-4 consistances normales des ciments type A

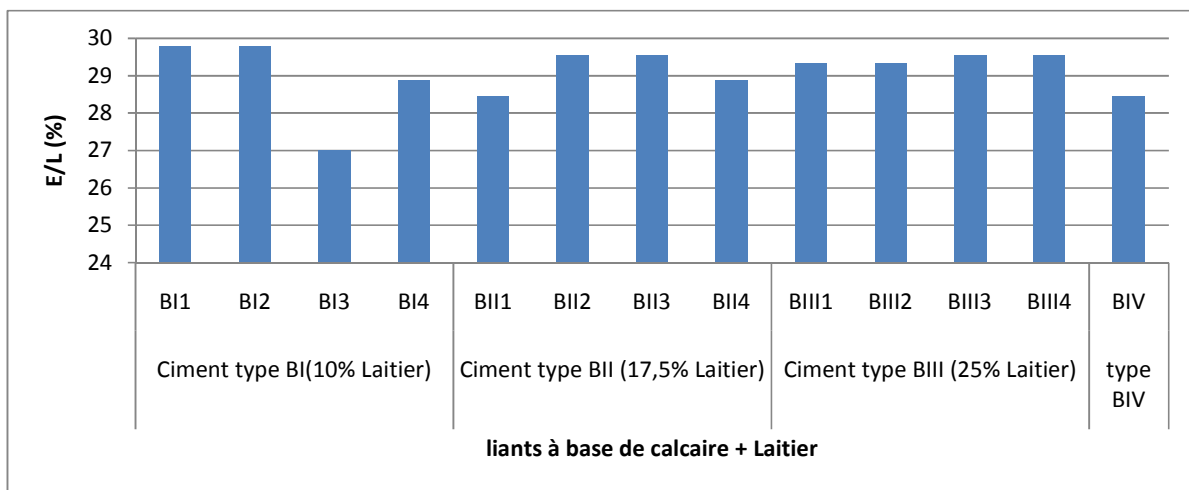


Figure IV-5 Consistances normales des ciments type B

Les Figures IV.6 et IV.7 présentent, respectivement, les échéances des temps de début et de fin de prise Vicat des différentes pâtes étudiées. On note que les échéances de prise Vicat des pâtes de ciment avec ajouts se prolongent différemment.

La prise du ciment est liée à la formation d'un nombre suffisant d'hydrates qui s'interconnectent et forment des pontages entre les grains anhydres. Cela se traduit macroscopiquement par la création d'un squelette solide. Le C_3S est la principale phase impliquée dans ce phénomène de prise mécanique, car son hydratation est associée au gain de résistance que développe la matrice cimentaire à court terme (Bogue, 1952). Le taux de C_3S est réduit à cause de remplacement d'une grande partie du clinker par les ajouts minéraux (35%), c'est un taux suffisant pour ralentir sensiblement la cinétique d'hydratation de ce constituant.

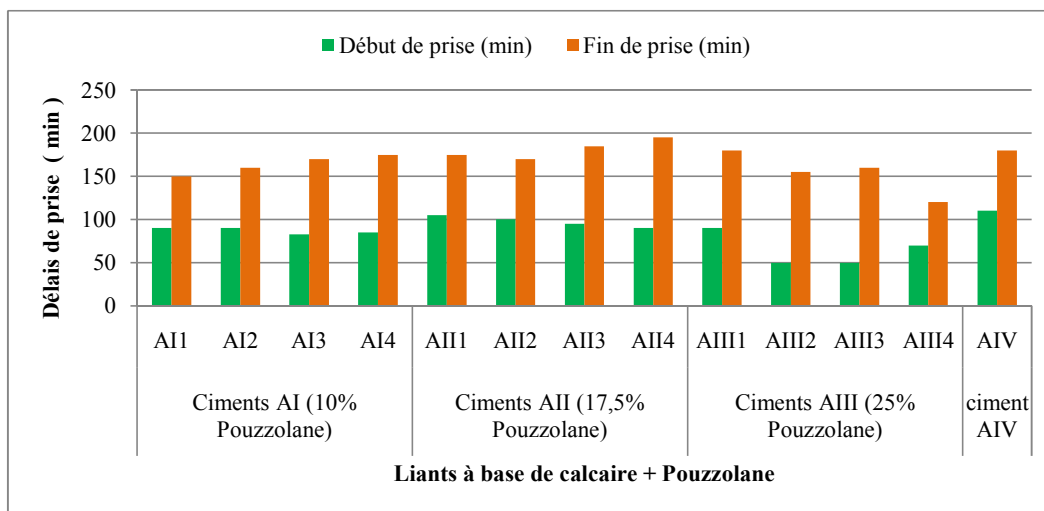


Figure IV-6 Délais de prise des ciments type A

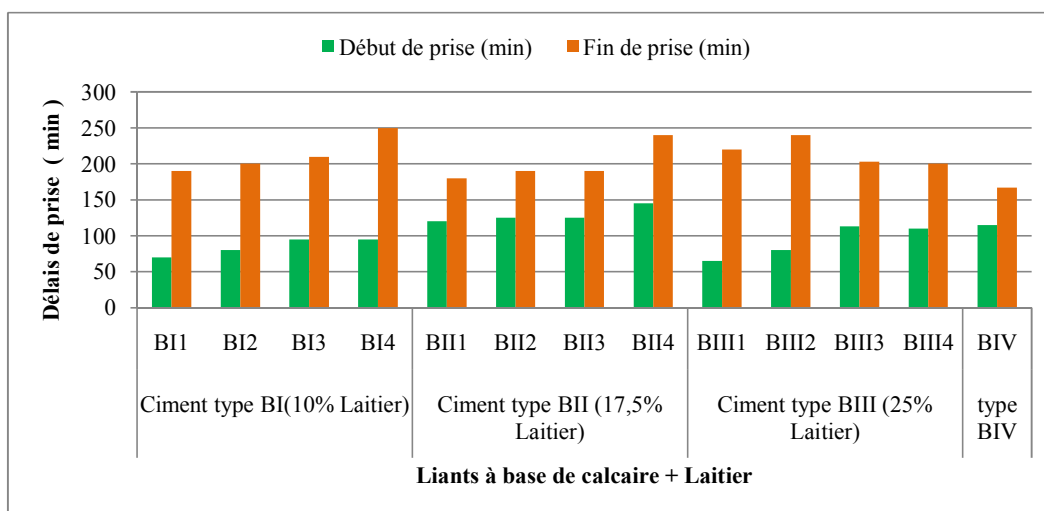


Figure IV-7 Délais de prise des ciments type B

Les délais de prise sont influencés par le type et le taux d'ajouts ainsi par leurs surfaces spécifiques, ou l'on remarque que les délais enregistrés pour les ciments à base de pouzzolane sont inférieurs comparativement à ceux à base de laitier, aussi on constate que plus la surface spécifique augmente plus les délais de prise ce diminue. La rigidification de cette phase coagulée est due à la formation d'hydrates près des zones de contact entre grains. La structure devient mécaniquement de plus en plus irréversible et l'augmentation de la résistance de la pâte à ce moment est proportionnelle à la quantité d'hydrates précipités (Jiang et al., 1995).

IV.2.3 Essais de stabilité

L'essai de stabilité (expansion à chaux) a été effectué sur pâtes de ciments normalisés (NFP.15-402) selon la norme (NFP.15-432), l'ensemble de résultats obtenus prend la valeur

de 1mm, cette valeur est largement inférieure à la limite normalisée (10mm). Donc tous les ciments préparés sont stables vis-à-vis l'essai d'expansion à chaux.

IV.2.4 mesures du retrait et du gonflement

Les mesures du retrait sont conformes à la norme qui limite les retraits pour les ciments CPJ-CEMII à 800 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour la classe 32,5 et à 1000 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour la classe 42,5. Les résultats sont enregistrés sur les Tableaux IV.4, IV.5 et IV.6.

Tableau IV-4 Retrait et gonflement des ciments Témoins

	Mix	Retrait ($\mu\text{m}/\text{m}$)	Gonflement ($\mu\text{m}/\text{m}$)
CEM I	OPC	10	188
Ciments binaires	CT _L	48	24
	CT _P	55	23
	CT _C	67	15

Tableau IV-5 Retrait et gonflement des Ciments Types A

	Mix	Retrait ($\mu\text{m}/\text{m}$)	Gonflement ($\mu\text{m}/\text{m}$)
Ciments AI	AI1	40	30
	AI2	95	10
	AI3	92	20
	AI4	29	108
Ciments AII	AII1	174	78
	AII2	59	74
	AII3	95	36
	AII4	90	16
Ciments AIII	AIII1	76	10
	AIII2	186	98
	AIII3	51	26
	AIII4	15	83
ciment AIV	AIV	68	18

Tableau IV-6 Retrait et gonflement des Ciments Types B

	Mix	Retrait ($\mu\text{m}/\text{m}$)	Gonflement ($\mu\text{m}/\text{m}$)
Ciment type BI	BI1	44	5
	BI2	141	29
	BI3	53	30
	BI4	4	5
Ciment type BII	BII1	36	10
	BII2	84	14
	BII3	97	32
	BII4	82	40
Ciment type BIII	BIII1	37	13
	BIII2	40	13
	BIII3	27	2
	BIII4	00	5
type BIV	BIV	174	17

On compare la longueur des éprouvettes de mortiers normalisés $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ à 28 jours, par rapport à leur longueur au moment du démoulage, soit 24 h après la confection. Lors du suivi du retrait total, les éprouvettes sont conservées en salle climatisée à $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ et une humidité relative (HR) à $50\% \pm 5\%$. Pour le suivi du gonflement, ils sont maintenus à d'eau à la température de $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Le degré d'hydratation produit un incrément de retrait endogène similaire pour des pâtes de ciment conservées à des températures différentes. Donc, à partir de ce seuil de degré d'hydratation, il semble que le retrait endogène soit directement lié à l'évolution chimique des pâtes de ciment étudiées. (Jiang et al., 1995), d'autre part (BOUASKER et al., 2011) ont annoncé que l'effet combiné de ces « additions » sur l'évolution du retrait chimique dépend du niveau d'avancement des réactions d'hydratation.

D'après les résultats obtenus (Figures IV.8, IV.9 et IV.10), on peut affirmer que les ajouts minéraux utilisés provoquent de faibles gonflements sur les éprouvettes de mortier normal. Le retrait est légèrement important, mais reste dans le domaine normalisé pour la totalité des échantillons étudiés.

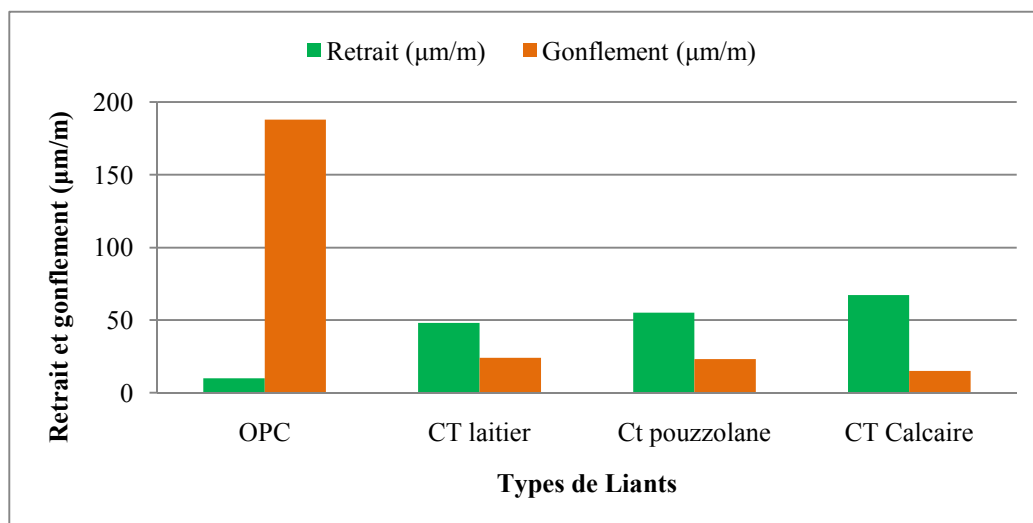


Figure IV-8 Retrait et Gonflement des liants témoins

L'hydratation du ciment s'accompagne de la création d'un fin réseau de pores capillaires à l'intérieur de la pâte de ciment hydraté. Dans un premier temps, ces capillaires sont saturés en eau, ensuite, l'eau consommée par l'hydratation du ciment provoque leur assèchement, cela aboutit à la formation de ménisques. On s'accorde à expliquer le retrait par les forces de traction (capillaires ou autres) qui se développent de ce fait à l'intérieur des capillaires les plus fins. Le départ d'eau par évaporation a les mêmes conséquences.

Les retraits provoqués par les ciments avec ajouts pouzzolane et laitier dépassent ceux provoqués par le ciment Portland sans ajout (OPC) (10 $\mu\text{m}/\text{m}$), cela ne peut être expliqué que par l'augmentation des pores capillaires à l'intérieur de la pâte de ciment hydraté (et donc augmentation des forces de traction qui se développent à l'intérieur des capillaires). Cette augmentation des pores est due à la porosité élevée des ajouts minéraux actifs : le laitier sous l'effet de la trempe est plus poreux que la pouzzolane volcanique.

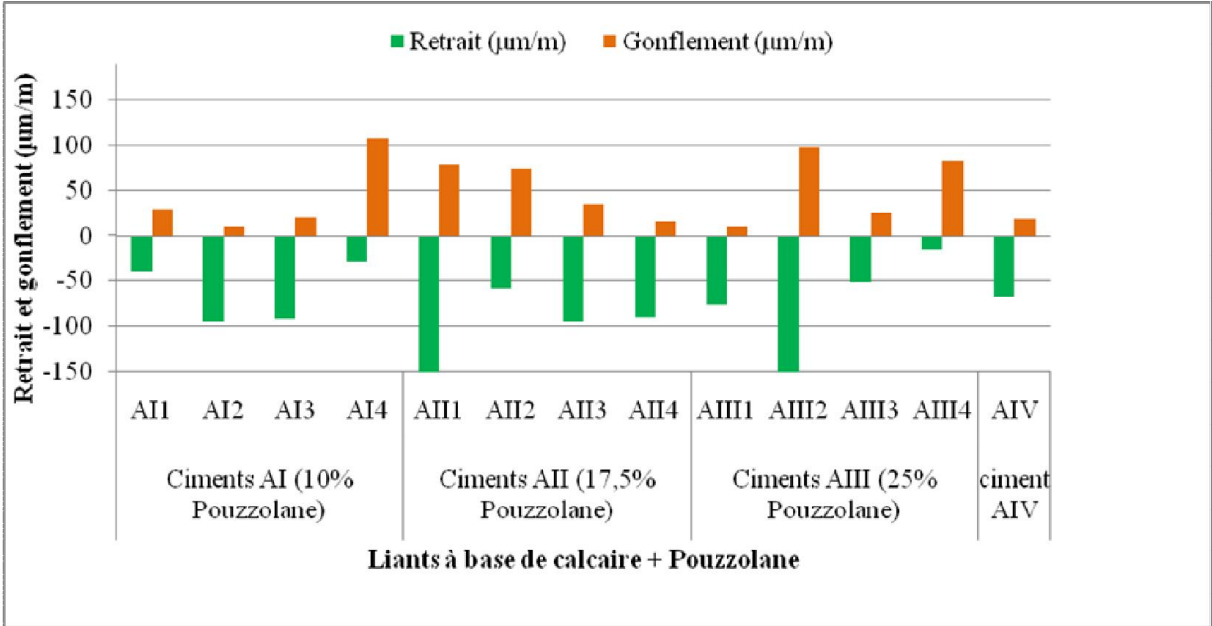


Figure IV-9 Retrait et gonflement des Ciments Types A

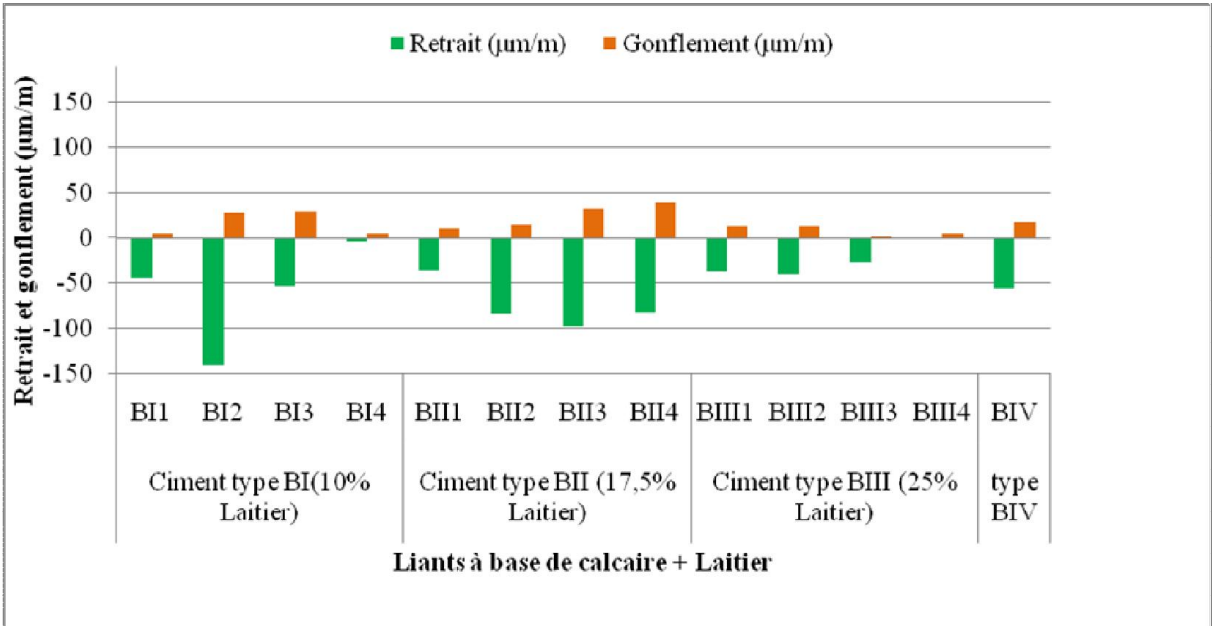


Figure IV-10 Retrait et gonflement des Ciments Types B

En revanche, le gonflement provoqué par le ciment témoin (OPC) est plus élevé que celui des ciments composés (188 $\mu\text{m}/\text{m}$). Le gonflement observé est dû à la constitution d'hydrates massifs comme la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dont la croissance fait pression sur l'ensemble de la

structure et en provoque la dilatation. Ce gonflement s'oppose en partie au retrait et est lié à la quantité de chaux libres non hydratées restant après le début de prise.

La substitution partielle du clinker par le laitier ou de la pouzzolane, fait décroître la teneur de Ca(OH)_2 et ainsi donc, le gonflement du ciment. Cela est expliqué par l'hydratation latente et l'effet Pouzzolanique du laitier et de la pouzzolane. Les premiers hydrates seront ceux du clinker, C-S-H et Ca(OH)_2 , par la suite l'excès de la chaux active l'hydratation des grains de laitier ou de la pouzzolane avec une texture C-S-H semblable à celle des CEM I (OPC).

IV.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE

IV.3.1 Résistances mécaniques

IV.3.1.1 Résistance à la compression

Dans ces travaux de thèse, les propriétés et performances des écomortiers à base des ciments ternaires sont comparées, selon le principe de l'équivalence de performances, à celles des mortiers de références à base de liants binaires.

Tableau IV-7 Résistances mécaniques à la compression des mortiers Témoins

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rc (bar)				
	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an	3 ans
OPC	0	0	0	3500	3500	172	300	525	689	790
CT laitier	35	0	0	3500	3500	105	187	401	724	820
CT Pouzzolane	0	35	0	3500	3500	85	254	388	480	590
CT calcaire	0	0	35	3500	3500	125	183	285	330	412

Tableau IV-8 Résistances mécaniques à la compression des mortiers TYPE I

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rc (bar)				
	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an	3 ans
AI1	0	10	25	3500	3500	102	245	360	552	616
AI2	0	10	25	3500	5500	89	239	354	454	524
AI3	0	10	25	5500	3500	112	253	387	605	658
AI4	0	10	25	5500	5500	97	241	325	419	517
BI1	10	0	25	3500	3500	95	225	373	550	600
BI2	10	0	25	3500	5500	77	226	369	561	605
BI3	10	0	25	5500	3500	74	204	364	568	595
BI4	10	0	25	5500	5500	78	226	400	592	630

Le mortier de référence(OPC) correspondant à la classe d'exposition CEM I 42.5 ainsi que les écomortiers binaires et ternaires ont été formulés conformément aux prescriptions de la norme EN 196-1 correspondants à la classe d'exposition CEM II/B 32.5. Par conséquent, une résistance à la compression d'au moins 30 MPa à 28 jours était attendue pour ces mortiers.

Les résultats enregistrés sur les Tableaux IV.7 à IV.11 montrent que les résistances à la compression à 28 jours des mortiers fabriqués dépassent les valeurs requises. Les réponses obtenues à 2, 7 jours de durcissement sont acceptables pour tous les mortiers : Rf compris entre 2 et 6 MPa et Rc entre 8 et 26 MPa. Ces résistances s'améliorent nettement à 28 jours (augmentation de plus de 30%). L'amélioration des résistances entre 28 jours et 3ans est estimée à 70% et même plus pour les mortiers à base d'ajout laitier et de 40% pour les mortiers à base d'ajout pouzzolane.

Tableau IV-9 Résistances mécaniques à la compression des mortiers TYPE II

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rc (bar)				
	Mélanges	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an
AII1	0	17.50	17.50	3500	3500	68	199	354	530	612
AII2	0	17.50	17.50	3500	5500	78	221	367	419	499
AII3	0	17.50	17.50	5500	3500	75	210	363	469	519
AII4	0	17.50	17.50	5500	5500	78	219	362	491	561
BII1	17.50	0	17.50	3500	3500	81	216	462	616	628
BII2	17.50	0	17.50	3500	5500	83	245	415	639	696
BII3	17.50	0	17.50	5500	3500	78	226	426	637	754
BII4	17.50	0	17.50	5500	5500	84	231	415	668	734

Tableau IV-10 Résistances mécaniques à la compression des mortiers TYPE III

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rc (bar)				
	Mélanges	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an
AIII1	0	25	10	3500	3500	75	256	483	564	615
AIII2	0	25	10	3500	5500	76	245	375	558	601
AIII3	0	25	10	5500	3500	84	225	360	548	593
AIII4	0	25	10	5500	5500	72	224	366	554	560
BIII1	25	0	10	3500	3500	79	240	470	753	757
BIII2	25	0	10	3500	5500	80	255	510	792	855
BIII3	25	0	10	5500	3500	85	242	507	756	800
BIII4	25	0	10	5500	5500	78	225	490	784	865

Tableau IV-11 Résistances mécaniques à la compression des mortiers TYPE IV

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rc (bar)				
	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an	3 ans
AIV	0	17.50	17.50	3500	11000	108	247	394	544	580
BIV	17.50	0	17.50	3500	11000	104	237	437	676	759,60

La résistance à la compression (Rc) est la donnée de base pour tous les matériaux cimentaires. De plus, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de cure à l'eau fournit des informations sur l'avancée de l'hydratation puisque ce sont les C-S-H produits lors de ce processus qui fournissent l'essentiel de la cohésion du matériau.

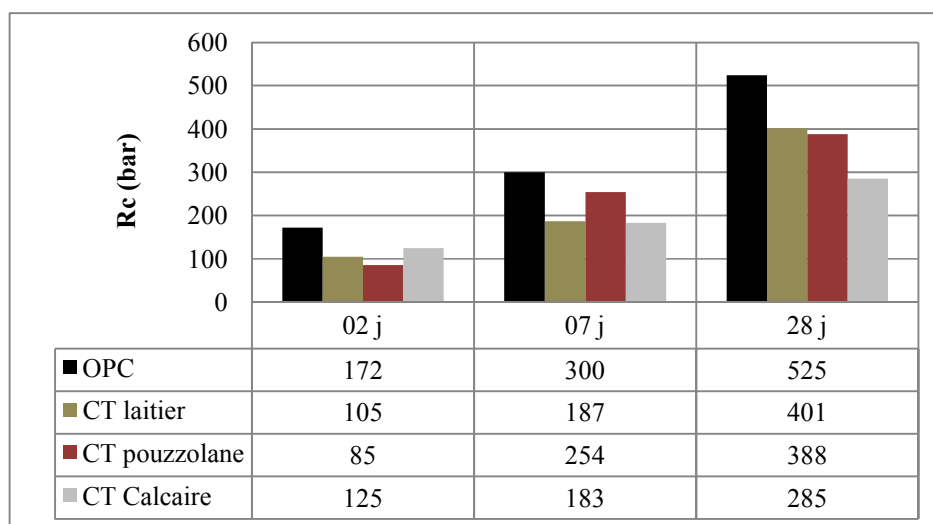


Figure IV-11 Résistances mécaniques à la compression à court terme des ciments témoins

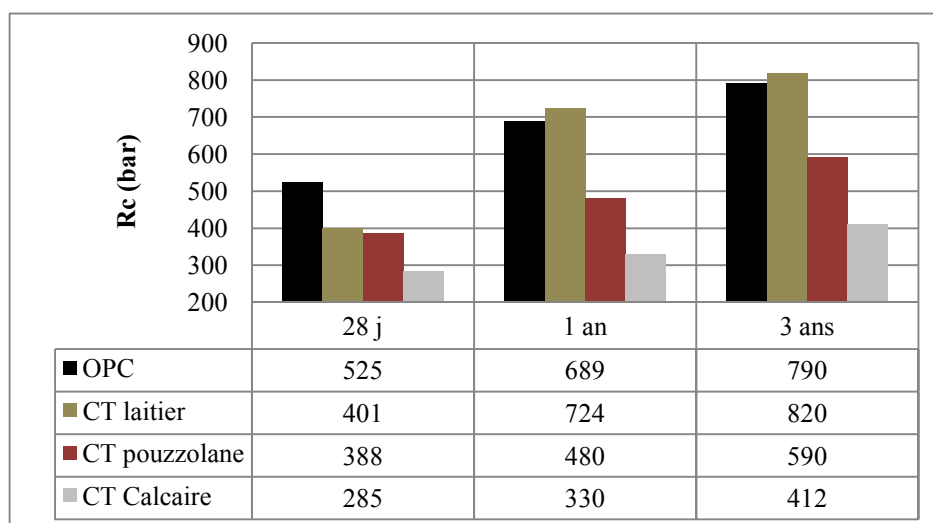


Figure IV-12 Résistances mécaniques à la compression à long terme des ciments témoins

Les mortiers de référence (OPC) ainsi que les écomortiers (CT_L , CT_C , CT_P) ont été formulés conformément aux prescriptions de la norme NF EN 196-1. Par conséquent, une résistance à la compression d'au moins 40 MPa pour le ciment CEMI (OPC) et 30 MPa à 28 jours pour les mortiers binaires était attendue. Dans ce cas, les écomortiers binaires ont des réponses mécaniques proches (entre 8,5 et 12 MPa) à 2 jours. Les résultats présentés sur la Figure IV.11 montrent que les résistances à la compression à 28 jours des mortiers fabriqués dépassent les valeurs requises, à l'exception de la résistance du mortier à base d'ajout calcaire (CT_C) qui est légèrement inférieure aux 30 MPa prévus (Résistance minimale garantie). Ce mortier atteint toutefois 33 MPa à long terme (1 an) (Figure IV.12).

Comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent, le mortier de référence (OPC) s'est révélé suffisamment sa résistance à la compression de 17 MPa à 2 jours à 52,5 MPa à 28 jours (Figure IV.11). Il a donc dépassé même la résistance minimale garantie (40 MPa), on peut le classer même dans la classe de résistance (52,5), la condition est satisfaite pour ce mortier puisque sa résistance à 28 jours est excellente. Rappelons que sa réponse très acceptable à très court terme (2 jours) lui permettant ainsi d'être décoffré sur chantier plus rapidement dans le cas des bétons.

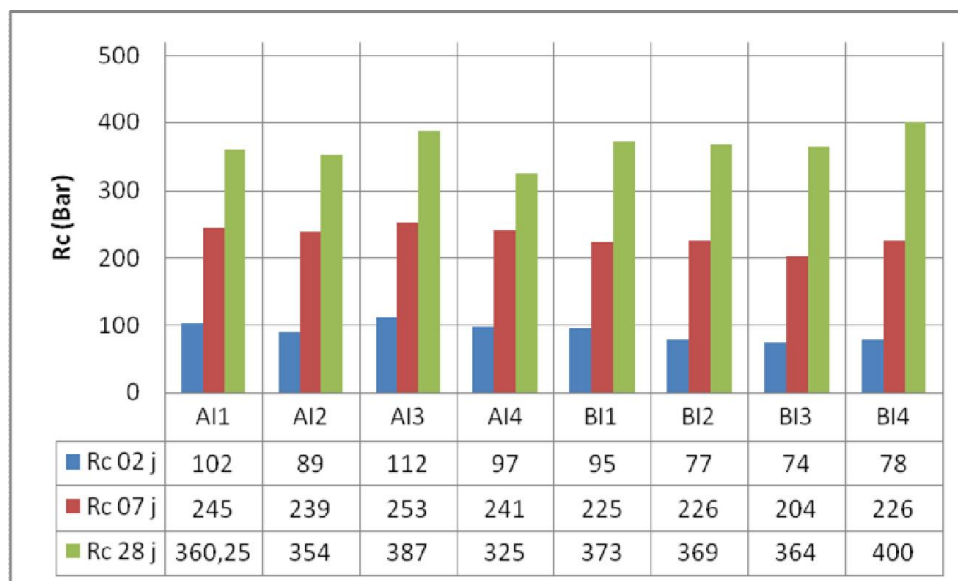


Figure IV-13 Résistances mécaniques à la compression a court terme des ciments types AI et BI (10% Pouzzolane ou Laitier + 25% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

Il est à noter que la résistance à la compression croît plus lentement pour les mortiers à forte teneur en laitier (35%). C'est le cas de l'écomortier CT_L , qu'on voit sa résistance passer de 10 MPa après 2 jours à 40 MPa après 28 jours de durcissement. Ce phénomène est dû à l'évolution de la réaction d'hydratation au cours de laquelle le laitier n'est activé, qu'une fois

l'hydratation de la Portlandite est amorcée. De son côté, l'écomortier CT_P est à présenter, de par sa forte évolution à 28 jours où il passe de 8 MPa à 2 jours à 38 MPa à 28 jours.

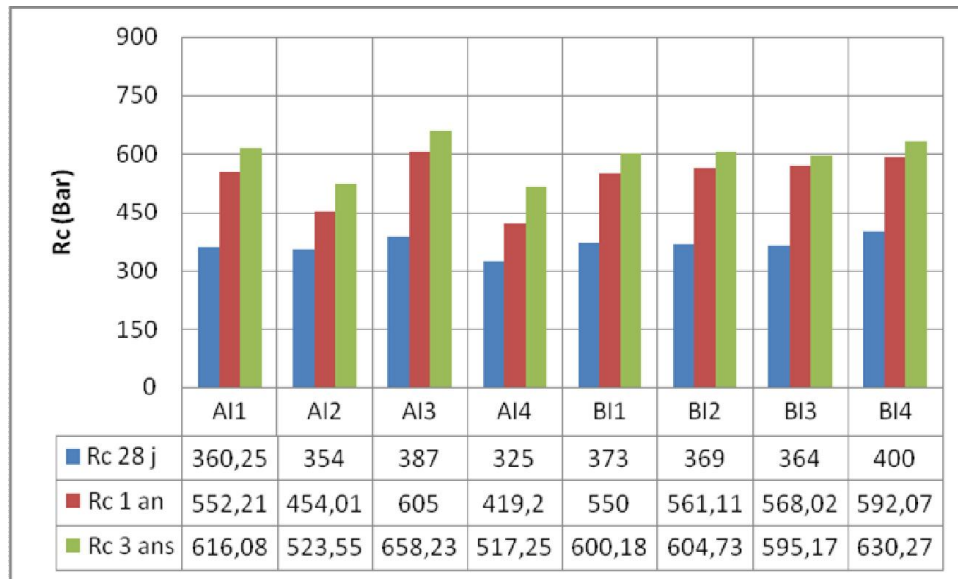


Figure IV-14 Résistances mécaniques à la compression a long terme des ciments types AI et BI (10% Pouzzolane ou Laitier + 25% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

Pour le ciment Type I, ou le calcaire est l'ajout dominant (25%), les résistances mécaniques sont les plus bas en comparaison avec les deux autres types (II et III), la différence entre les réponses mécaniques des mélanges qui contient la pouzzolane et ceux contiennent le laitier est insignifiante soit à court ou à long terme, c'est évident puisque le taux des ajouts actif source principale de développement meilleur des réponses mécanique est minime (10%).

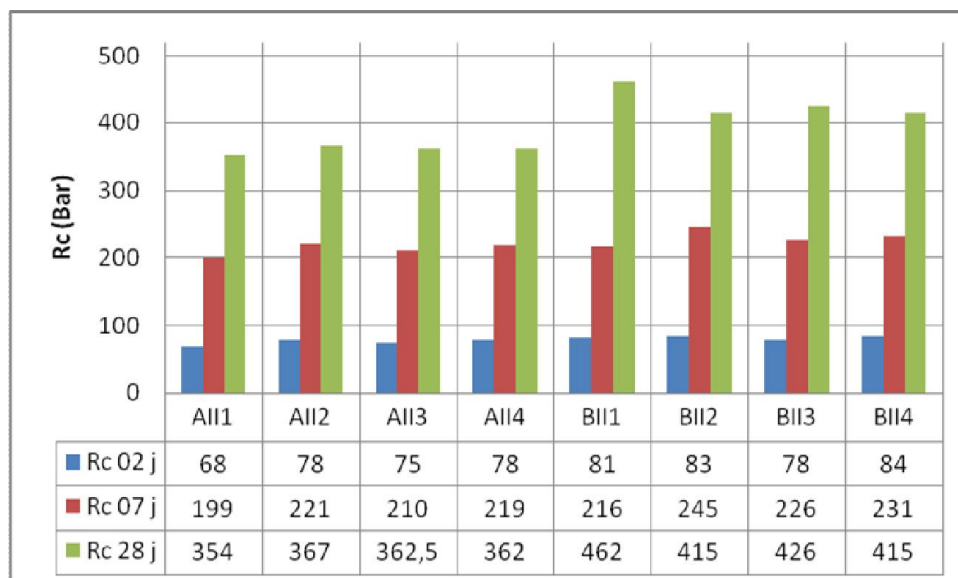


Figure IV-15 Résistances mécaniques à la compression a court terme des ciments types AII et BII (17,50% Pouzzolane ou Laitier + 17,50% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

Reste à noter que les résistances mécaniques de tous les mortiers sont conformes à celles attendues et dépassent le minimal requis par la norme EN NF 196-1 c'est-à-dire la classe 32.5 (Figures IV.13 et IV.14). Comme ces tests ont été faits sur des mortiers normalisés, la résistance à 28 jours doit être supérieure ou égale à la résistance minimale garantie (30 MPa).

L'amélioration des performances mécaniques augmente avec le taux d'ajout de laitier et elle a tendance à diminuer avec sa diminution. Il ya une évolution très importante de réponses mécaniques notamment à 28 jours et plus, prenant en compte la variation de la surface spécifique des ajouts utilisés, le gain est remarquable et très significatif surtout pour les ciments ternaires à base d'ajout laitier (figures IV.15 et IV.16) ; notamment ceux qui ont subi une activation mécanique importante ($SSB= 5500 \text{ cm}^2/\text{g}$).



Figure IV-16 Résistances mécaniques à la compression a long terme des ciments types AII et BII (17,50% Pouzzolane ou Laitier + 17,50% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

À 28 jours, les réponses mécaniques des deux types de mortiers A et B sont comparables (Figures IV.13, IV.15), par conte à long terme les mortiers type BII et BIII ont une plus forte résistance mécanique que les autres (AII et AIII). Ces mortiers n'atteignent pas d'ailleurs leurs valeurs de stabilisation même après 1an de conservation (Figures IV.16, IV.18). L'importante réactivité de laitier à long terme est liée aux phases des silicates, ainsi qu'à leur surface spécifique importante. Les phases silicates consomment la Portlandite et produisent des C-S-H et des C,A-S-H secondaire très dense (Badogiannis 2002) (Khatib 2004) (Saillio, 2012).

Les hautes performances ont été obtenues pour les mortiers à base d'un liant binaire CT Laitier (35% de laitier) ce qui correspond aux résultats trouvés par Mezghiche (Mezghiche,

1996), et d'un liant ternaire (25% de laitier + 10% de calcaire). Ces performances sont comparables voir parfois supérieures à celles d'un mortier témoin sans ajout CEMI (CT) (figure IV.11 et IV.17).

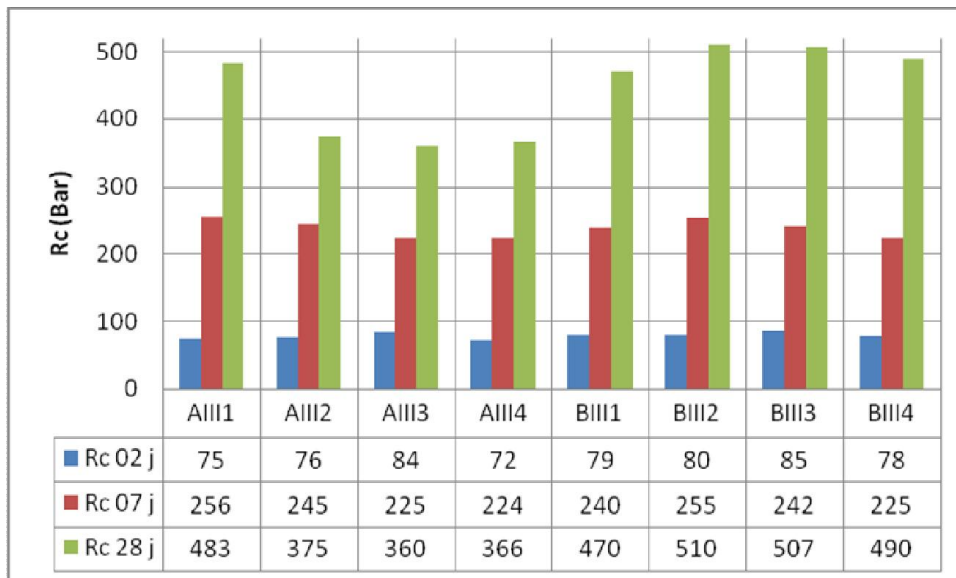


Figure IV-17 Résistances mécaniques à la compression a court terme des ciments types AIII et BIII (25% Pouzzolane ou Laitier +10% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

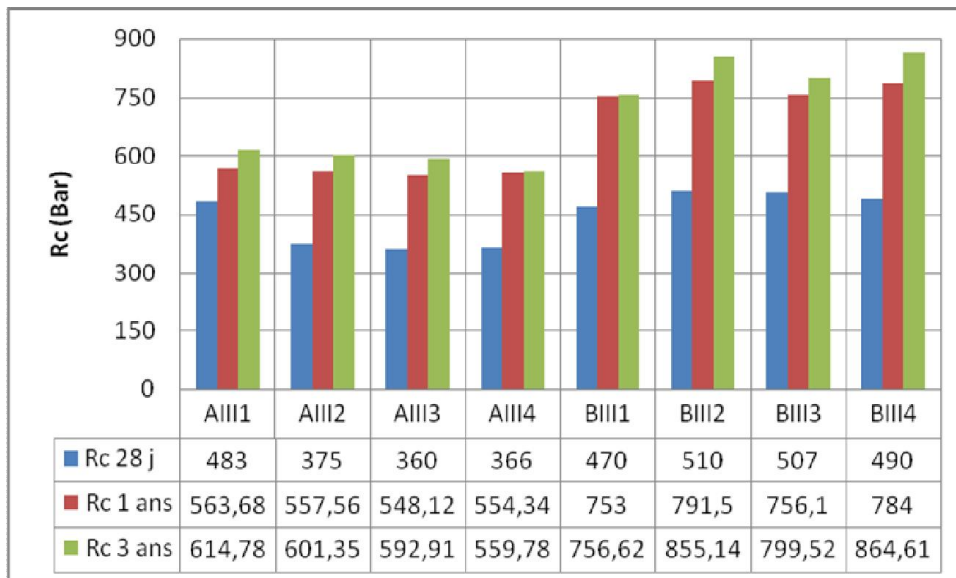


Figure IV-18 Résistances mécaniques à la compression a long terme des ciments types AIII et BIII (25% Pouzzolane ou Laitier +10% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

À plus long terme, la valeur maximale de résistance en compression des mortiers au laitier (86 MPa) est même supérieure à celle du mortier de référence (82 MPa). À leurs tours les résistances mécaniques des mortiers AI et BI s'améliore bien pour la même durée de cure, il semble que l'optimum pour cette période de cure peut être prolongé jusqu'à 25% en ce qui concerne le pourcentage d'ajout calcaire en combinaison avec les ajouts actifs.

Il est à noter que la résistance à la compression croît plus lentement pour les mortiers à forte teneur en laitier. C'est le cas de l'écomortier BIII, qu'on voit sa résistance passer de 8 MPa après 2 jours de durcissement à 50 MPa à 28 jours. Ce phénomène est dû à l'évolution de la réaction d'hydratation au cours de laquelle le laitier n'est activé qu'une fois l'hydratation de la Portlandite est amorcée.

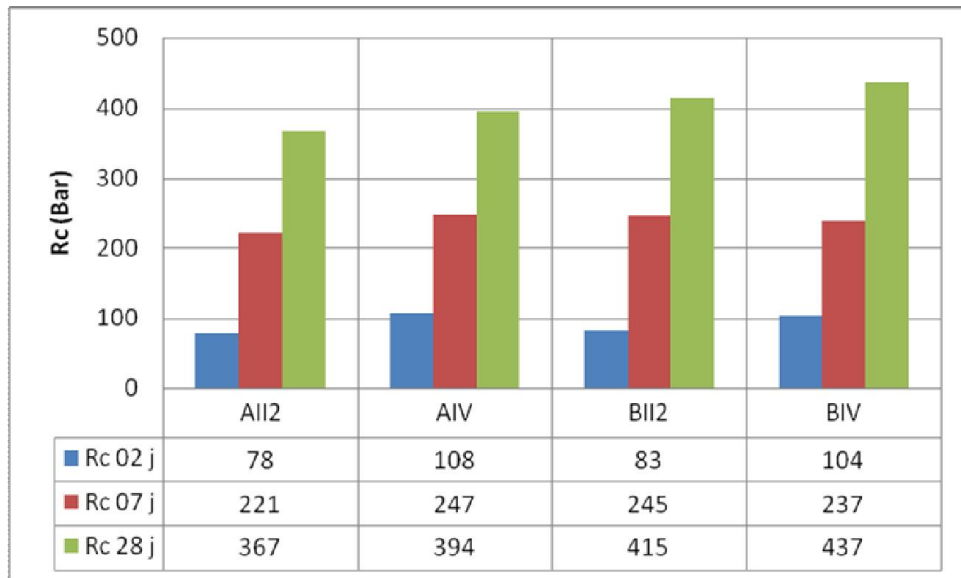


Figure IV-19 Résistances mécaniques à la compression a court terme des ciments types AII, AIV et BII, BIV (17,50% Pouzzolane ou Laitier + 17,50% calcaire)

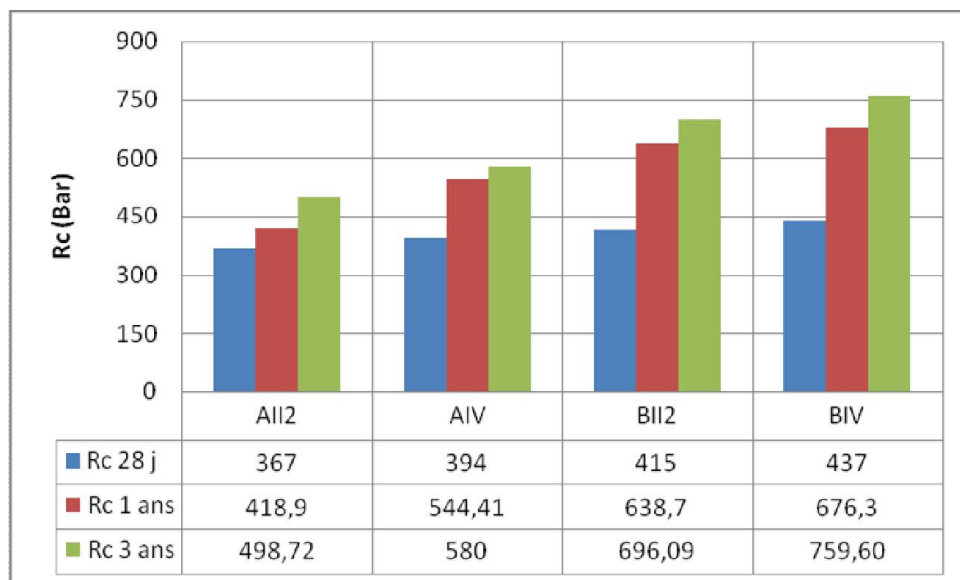


Figure IV-20 Résistances mécaniques à la compression a long terme des ciments types AII, AIV et BII, BIV (17,50% Pouzzolane ou Laitier + 17,50% calcaire)

En résumé, la substitution du clinker par du calcaire dans une certaine limite améliore les propriétés de résistance à jeune âge. En revanche, à long terme les mortiers à base de ciments ternaires à forte teneur en pouzzolane et laitier possèdent de plus fortes résistances à la compression. À l'opposé, les mortiers au laitier ou à la pouzzolane en combinaison avec le

calcaire ont une résistance moyenne à jeune âge qui augmente au cours du temps de cure à l'eau.

Une tentative expérimentale que nous considérons favorable vis-à-vis sa contribution très remarquable (surtout à long terme), dans l'amélioration du comportement mécanique des mortiers consistant à augmenter la surface spécifique du calcaire :

les mélanges qui contiennent 17,5% de calcaire activé mécaniquement jusqu'à 11000 cm²/g soit avec la pouzzolane ou le laitier réduisant ainsi sa porosité et servant, par conséquent à l'amélioration des performances mécaniques qui sont similaires à celles du mortier témoin à base de ciment CEM I (Rc = 79 MPa).

Ce résultat peut paraître paradoxal dans la mesure où l'emploi de la technique d'un broyage poussé d'un ajout connu par son comportement inerte conduisant habituellement à des pâtes à porosité réduite, donc plus compacte et plus résistante à la compression.

la figure IV.21 met clairement en évidence que le mortier à base des ciments ternaires à forte teneur en calcaire n'évolue que très peu entre 28 j et 1 an. C'est les deux ajouts pouzzolane et laitier qui conduisent à des accroissements de résistance entre 28 j et 1 an les plus importants; cet accroissement est directement proportionnel à la quantité, le degré d'activité, et à la finesse de l'ajout. Les résistances atteintes avec le liant binaire (35% de laitier) sont supérieures à celles obtenues avec le CEM I seul à 1an. Le laitier à un effet à longue échéance plus important que la pouzzolane.

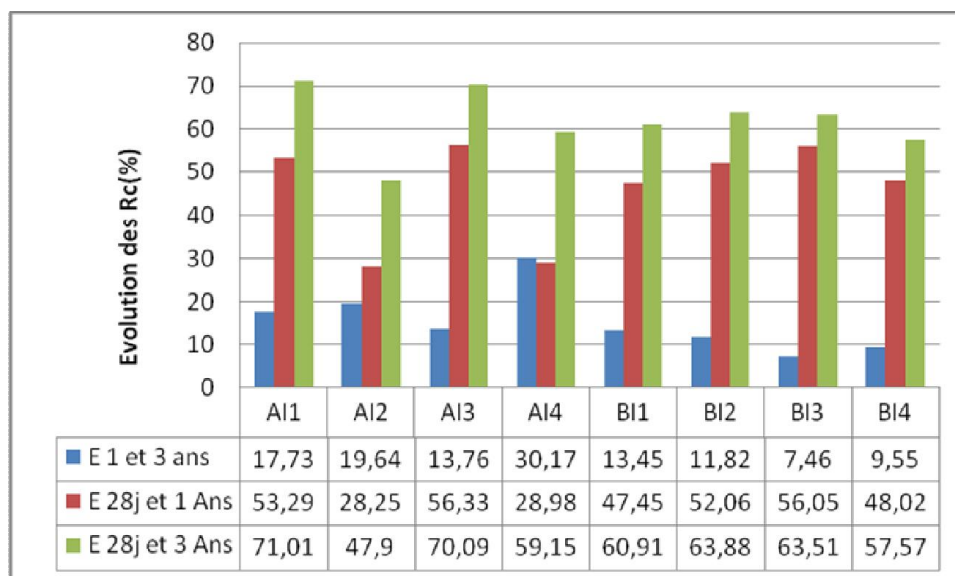


Figure IV-21 Évolutions des résistances mécaniques (Rc) au cours du temps -Ciments types AI et BI-

L'effet Pouzzolanique est donc aussi important. L'intervalle de l'utilisation du calcaire, en combinaison avec les deux ajouts actifs, peut être prolongé jusque 25%, car au-delà de cette valeur le ciment aura une résistance inférieure à 30MPa à 28 jours (l'exemple CT calcaire avec 35% de calcaire seul).

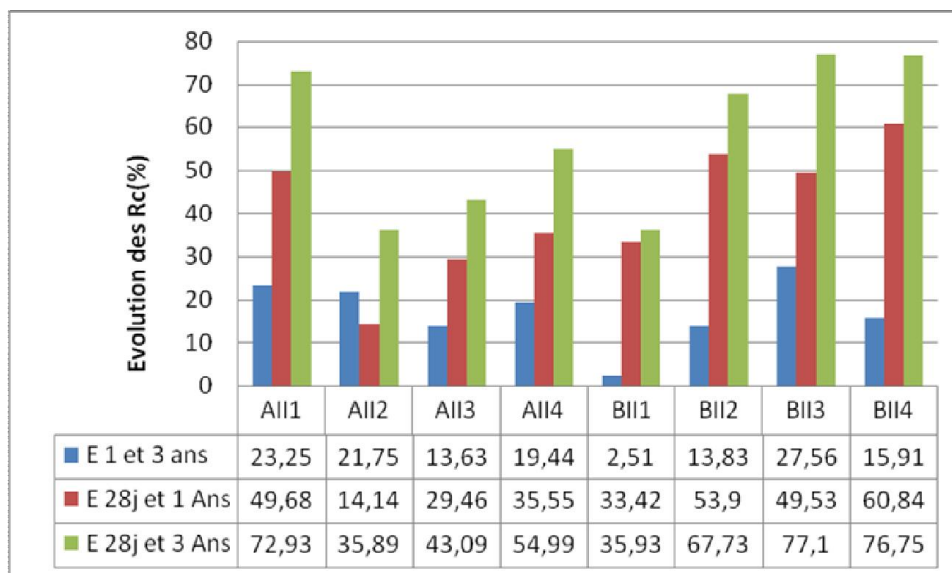


Figure IV-22 Évolutions des résistances mécaniques (Rc) au cours du temps -Ciments types AII et BII-

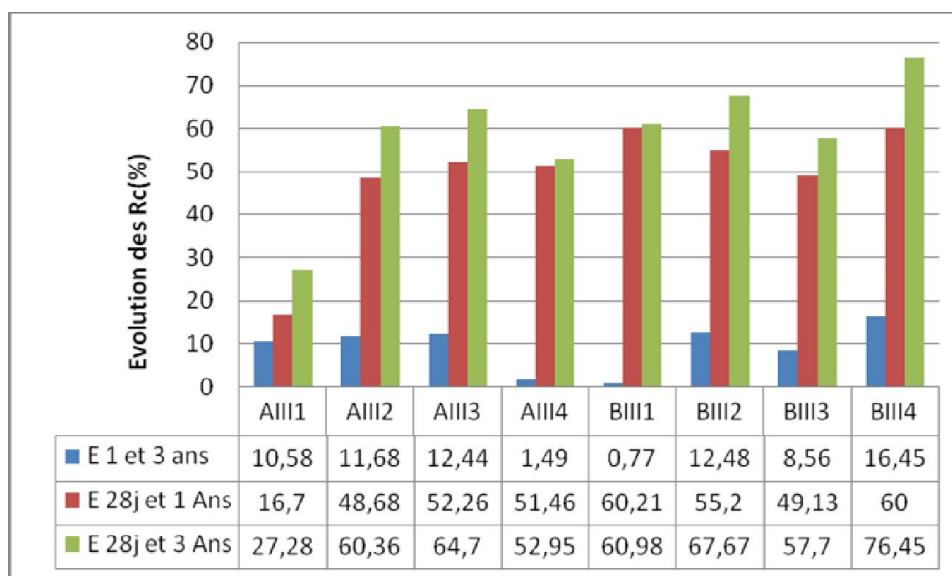


Figure IV-23 Évolutions des résistances mécaniques (Rc) au cours du temps -Ciments types AIII et BIII-

Néanmoins, ces hautes performances entre 28j et 1an peuvent s'expliquer par l'hydratation qui se poursuit lentement dans le temps. En effet, les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates (C-S-H, Portlandite et ettringite) qui s'épaissit de plus en plus et si le réseau poreux est fermé, une partie du ciment n'est jamais atteinte et donc ne sera jamais

hydratée. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel, réaction qui a une cinétique faible.

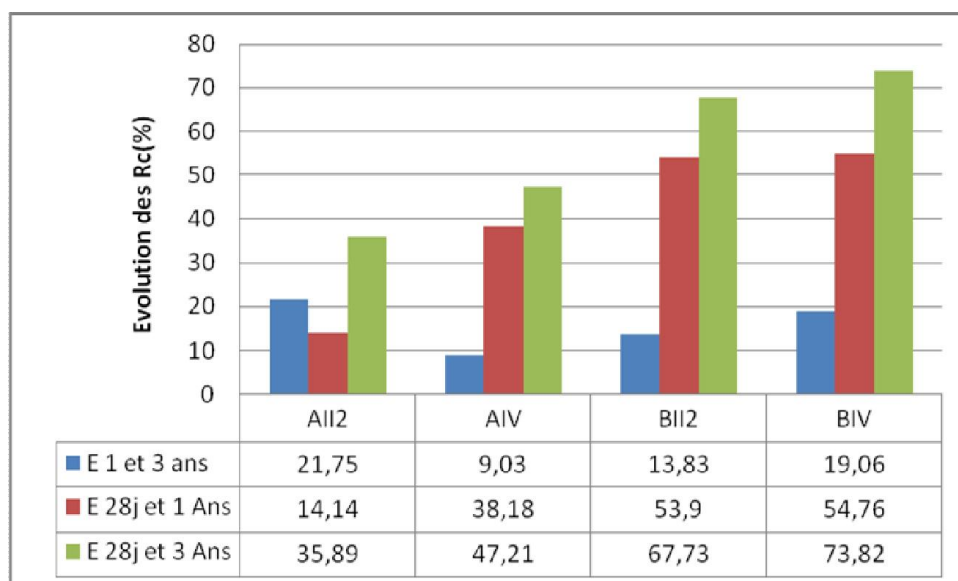


Figure IV-24 Évolutions des résistances mécaniques (Rc) au cours du temps -liants types AII, AIV et BII, BIV- De son côté, les écomortiers AI et BI à forte teneur en calcaire (25%) ont présentés, de leurs parts une bonne réponse mécanique à très court terme (02 jours), contrairement à 28 jours et en plus, ils présentent les plus petites évolutions par rapport aux mélanges qui contiennent du laitier ou de la pouzzolane notamment à forte proportion.

IV.3.1.2 Résistance à la traction par flexion

La résistance à la flexion (Rf) n'est pas aussi importante par rapport à la résistance à la compression, néanmoins on s'intéresse à l'effet des additions minérales sur cette propriété. L'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de cure à l'eau fournit des informations sur l'avancée de l'hydratation puisque ce sont les C-S-H produits lors de ce processus qui fournissent l'essentiel de la cohésion du matériau. Les résultats de la résistance à la traction par flexion sont présentés sur les Tableaux IV.12 à l'IV.16.

Tableau IV-12 Résistances mécaniques à la traction par flexion des mortiers Témoins

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rc (bar)				
	LAIT% (1)	PZ% (1)	CAL% (2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an	3 ans
Mélanges										
OPC	0	0	0	3500	3500	21	50	89	109	126
CT laitier	35	0	0	3500	3500	21	39	68	99	118
CT Pouzzolane	0	35	0	3500	3500	25	49	78	91	108
CT calcaire	0	0	35	3500	3500	28	44	51	77	83

Tableau IV-13 Résistances mécaniques à la traction par flexion des mortiers TYPE I

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rf (bar)				
	Mélanges	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an
AI1	0	10	25	3500	3500	24	48	66	104	111
AI2	0	10	25	3500	5500	21	51	63	87	90
AI3	0	10	25	5500	3500	28	49	64	99	104
AI4	0	10	25	5500	5500	21	42	63	88	93
BI1	10	0	25	3500	3500	27	56	73	90	102
BI2	10	0	25	3500	5500	21	48	63	95	105
BI3	10	0	25	5500	3500	19	41	67	91	103
BI4	10	0	25	5500	5500	20	45	66	98	112

Tableau IV-14 Résistances mécaniques à la traction par flexion des mortiers TYPE II

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rf (bar)				
	Mélanges	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an
AII1	0	17.50	17.50	3500	3500	17	37	66	102	113
AII2	0	17.50	17.50	3500	5500	19	48	66	88	105
AII3	0	17.50	17.50	5500	3500	18	42	64	92	107
AII4	0	17.50	17.50	5500	5500	21	48	64	99	118
BII1	17.50	0	17.50	3500	3500	21	50	79	86	108
BII2	17.50	0	17.50	3500	5500	22	47	83	100	121
BII3	17.50	0	17.50	5500	3500	20	43	71	87	117
BII4	17.50	0	17.50	5500	5500	22	46	76	112	131

Tableau IV-15 Résistances mécaniques à la traction par flexion des mortiers TYPE III

Liants	Ajouts			Surface spécifique		Rf (bar)				
	Mélanges	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an
AIII1	0	25	10	3500	3500	19	50	66	105	125
AIII2	0	25	10	3500	5500	18	47	66	103	122
AIII3	0	25	10	5500	3500	20	48	68	102	128
AIII4	0	25	10	5500	5500	17	44	62	100	127
BIII1	25	0	10	3500	3500	21	46	74	120	128
BIII2	25	0	10	3500	5500	22	51	85	122	131
BIII3	25	0	10	5500	3500	22	52	87	128	134
BIII4	25	0	10	5500	5500	22	45	77	120	138

Tableau IV-16 Résistances mécaniques à la traction par flexion des mortiers TYPE IV

Liants	Ajouts			Surface spécifique		R _f (bar)				
	LAIT%(1)	PZ%(1)	CAL%(2)	SSB (1) (cm ² /g)	SSB (2) (cm ² /g)	02 j	07 j	28 j	1 an	3 ans
AIV	0	17.50	17.50	3500	11000	27	47	66	103	121
BIV	17.50	0	17.50	3500	11000	27	44	71	109	135

L'évolution des propriétés mécaniques à la traction par flexion (R_f) en fonction du temps de cure à l'eau, sont représentés dans les Figures IV.25 jusqu'à Figure IV.33.

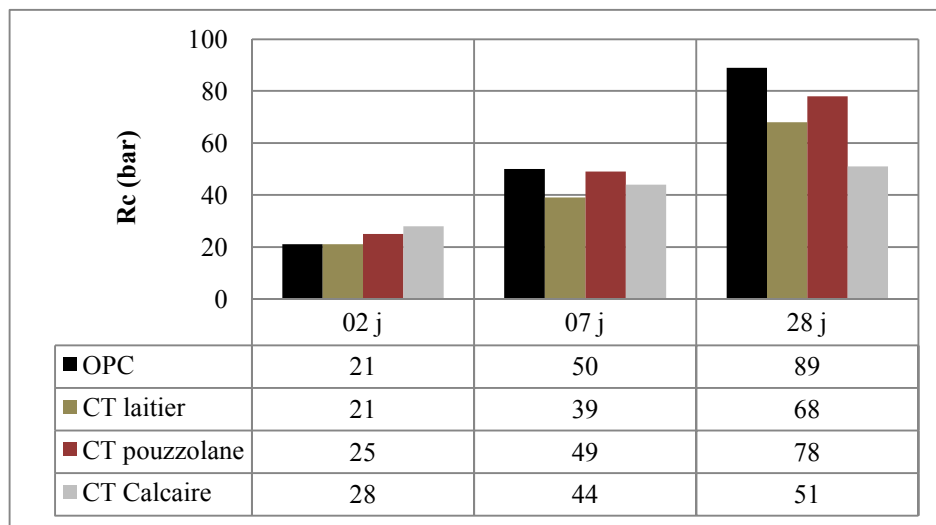


Figure IV-25 Résistances mécaniques à la traction par flexion à court terme des ciments Témoins

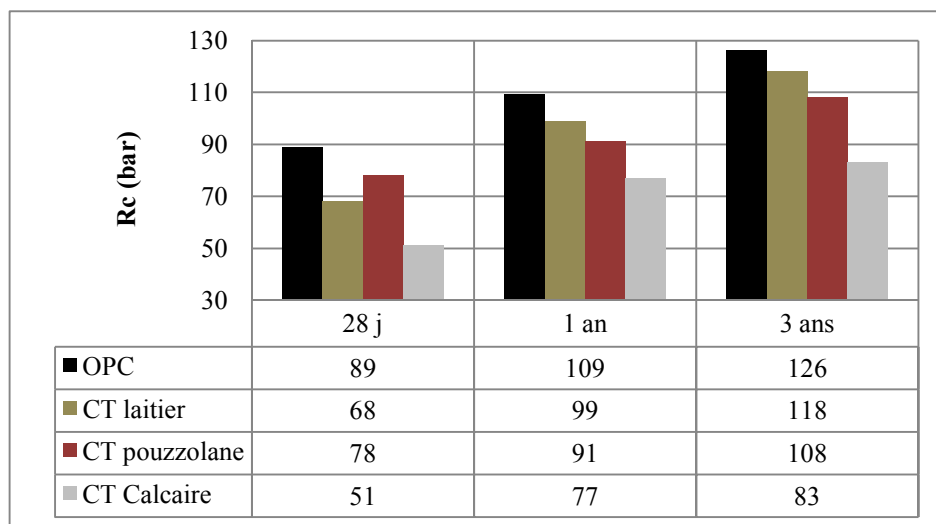


Figure IV-26 Résistances mécaniques à la compression à court terme des ciments Témoins

Dans ce cas des résistances mécaniques à la traction par flexion on remarque que les réponses des différents mortiers confectionnés à court terme (figure IV.25) sont plus au mois proches, l'écart peut être remarqué à moyen et à long terme ou l'enregistrement des réponses

mécaniques qui dépasse parfois les 12 MPa notamment pour les mortiers à base de ciments ternaires qui contiennent plus d'ajouts actifs (figure IV.26).

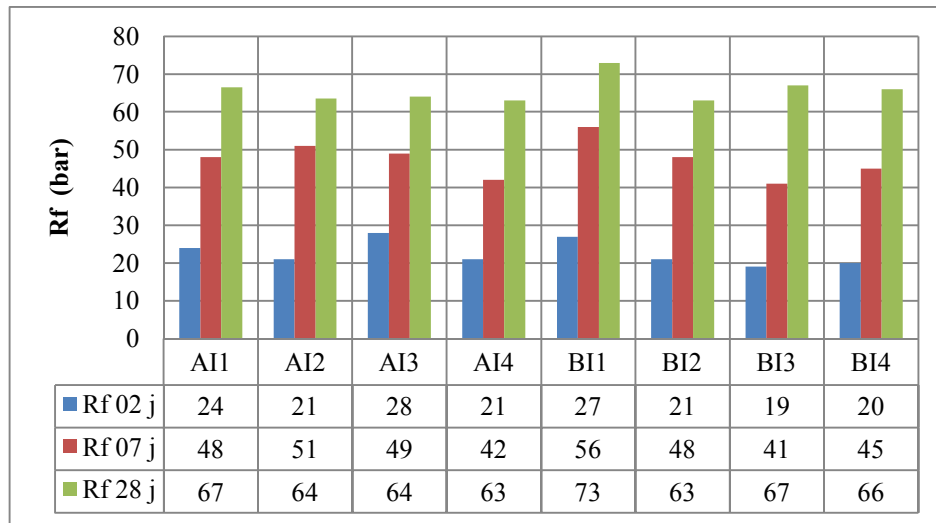


Figure IV-27 Résistances mécaniques à la traction par flexion à court terme des ciments types AI et BI (10% Pouzzolane ou Laitier + 25% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

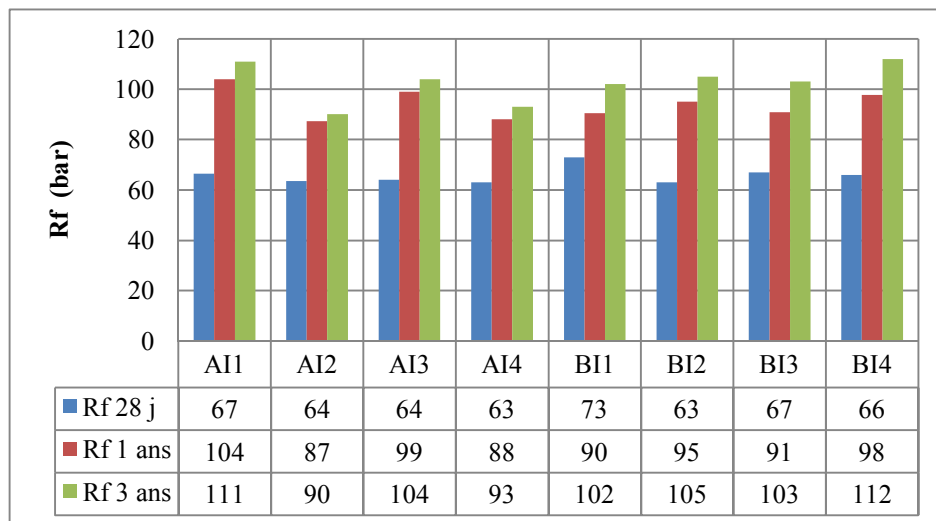


Figure IV-28 Résistances mécaniques à la traction par flexion a long terme des ciments types AI et BI (10% Pouzzolane ou Laitier + 25% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

Dans le cas des ciments Type I (figures IV.27 et IV.28), ou le calcaire est l'ajout dominant (25%), les résistances mécaniques sont comparable a celles des autres types (II et III), la différence entre les réponses mécaniques entre les mélanges qui contiennent la pouzzolane et ceux contiennent le laitier est insignifiante soit à court ou à long terme. C'est évident puisque le taux des ajouts actifs source principale de développement meilleur des réponses mécanique est minime (10%).

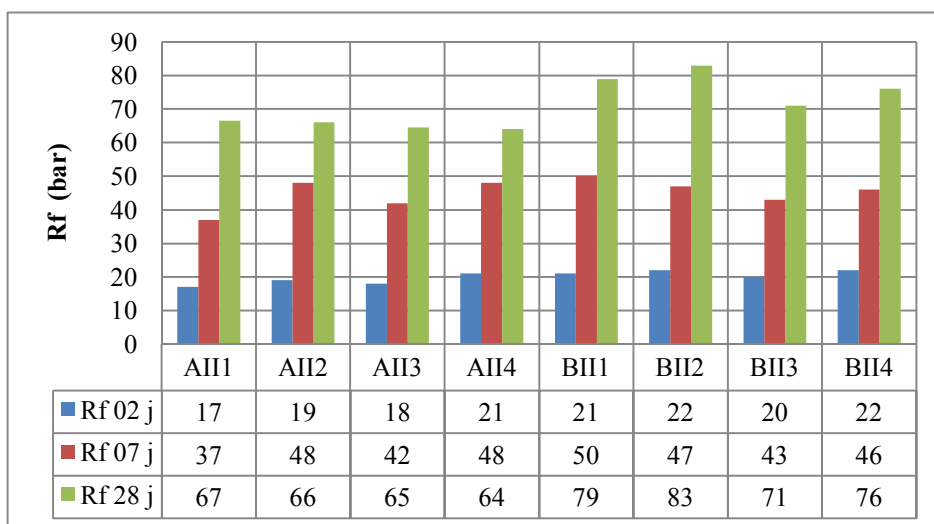


Figure IV-29 Résistances mécaniques à la flexion à court terme des ciments types AII et BII (17,5% Pouzzolane ou Laitier + 17,5% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

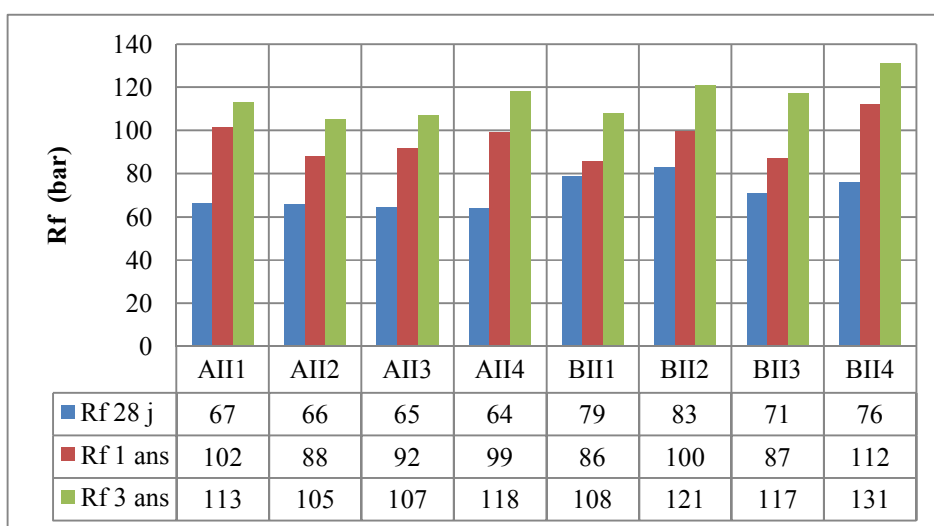


Figure IV-30 Résistances mécaniques à la flexion a long terme des ciments types AII et BII (17,5% Pouzzolane ou Laitier + 17,5% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

Le taux d'ajout laitier influe positivement vis-à-vis le développement des réponses mécaniques à la flexion comme à la compression, elle a tendance à diminuer avec sa diminution. Il ya une évolution de réponse mécanique très importante notamment à long terme (1an) et plus (figures IV.29 et IV.30), prenant en compte la variation de la surface spécifique des ajouts utilisés, le gain est remarquable et très significatif surtout pour les ciments ternaires à base d'ajout laitier ; notamment ceux qui ont subi une activation mécanique importante ($SSB= 5500 \text{ cm}^2/\text{g}$). À moyen terme (28 jours) (Figures IV.31, IV.32), les réponses à la traction par flexion des deux types de mortiers A et B sont comparables, par conte à long terme les mortiers type BII et BIII ont des résistances plus au moins importante par rapport à ceux à base des ciments types (AII et AIII).

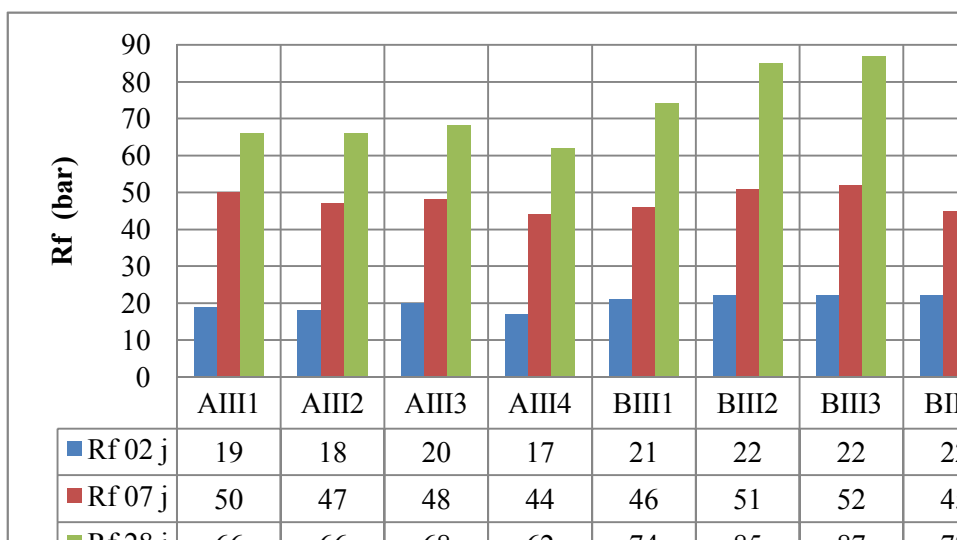


Figure IV-31 Résistances mécaniques à la flexion à court terme des ciments types AIII et BIII (25% Pouzzolane ou Laitier + 10% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

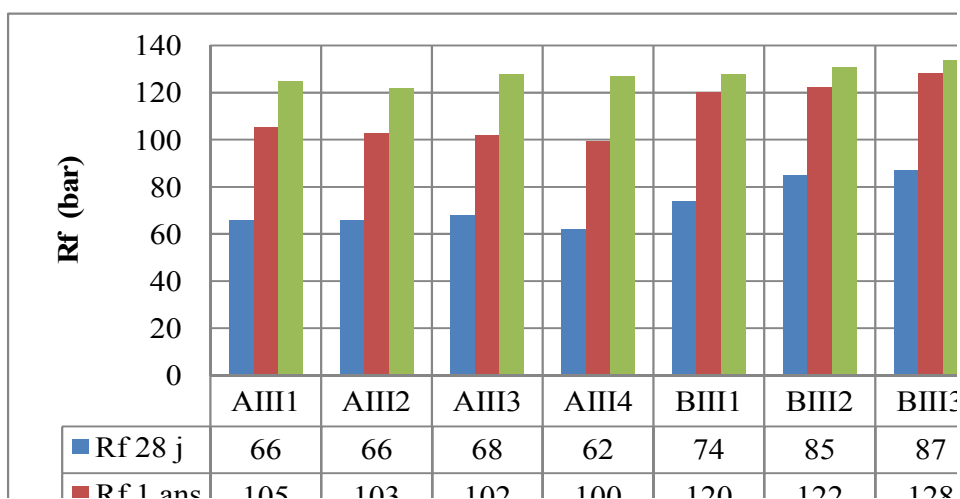


Figure IV-32 Résistances mécaniques à la flexion a long terme des ciments types AIII et BIII (25% Pouzzolane ou Laitier + 10% calcaire) en fonction de la surface spécifique des ajouts

On constate une évolution importante à long terme (3ans), ou on atteint des réponses à la flexion qui dépasse 13 MPa (Figures IV.31, IV.32). L'importante réactivité de laitier à long terme est liée aux phases silicates qui les composent, ainsi qu'à leur surface spécifique importante. Les phases silicates consomment la Portlandite et produisent des C-S-H et des C,A-S-H secondaire très dense (Badogiannis, 2002) ; (Khatib, 2004) ; (Saillio, 2012).

De plus, l'effet filler a pu aussi avoir une influence sur la réactivité en augmentant la compacité du mortier, améliorant ainsi les propriétés mécaniques à la flexion comme à la compression. Enfin, la grande réactivité du laitier conduit à une réduction de l'auréole de transition et à une interface pâte/granulat dont l'adhérence est meilleure, ce qui influe sur les caractéristiques mécaniques du mortier (Gruber et al., 2001) et (Saillio, 2012).

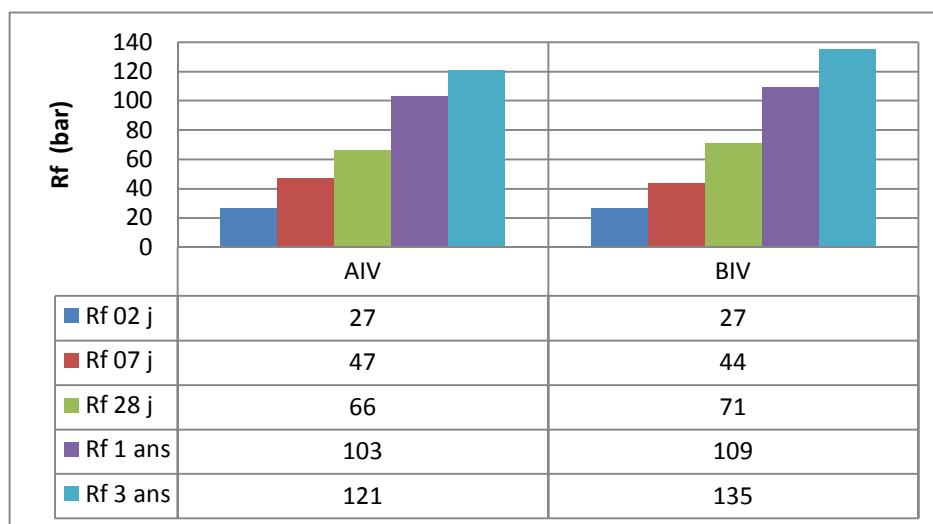


Figure IV-33 Résistances mécaniques à la flexion des ciments types AIV et BIV (17,5% Pouzzolane ou Laitier + 17,5% calcaire) SSB Calcaire 11000 cm²/g

Les mélanges qui contiennent un taux élevé de calcaire activé mécaniquement jusqu'à 11000 cm²/g, en présence de pouzzolane ou du laitier (figure IV.33) réduisant ainsi sa porosité et servant, par conséquent à l'amélioration des performances mécaniques notamment à long terme qui sont par fois supérieures à celles du mortier témoin à base de ciment CEM I (Rf = 13,5 MPa). Ce résultat peut être expliqué par la porosité réduite des mortiers à base de ces liants à surfaces spécifiques élevés, donc une compacité élevée et par conséquent un bon comportement mécanique.

IV.3.2 Rapport d'activité Pouzzolanique (R.A.P)

IV.3.2.1 La notion de liant équivalent (selon la norme NF EN 206-1)

Le liant équivalent est constitué de ciment CEM I et d'additions normalisées. La quantité de liant équivalent est définie par : $L = C + kA$ avec C : quantité de ciment CEM I (kg/m³ de béton) ; A : quantité d'additions (kg/m³ de béton) ; k : coefficient d'activité.

L'indice d'activité $i_{28} = R_{c28j}$ (mortier contenant 75%-ciment + 25% d'addition) / R_{c28j} (mortier contenant 100%-ciments).

Les ajouts dits actifs, se caractérisent par des réactions chimiques complémentaires dits « Pouzzolanique ». en présence d'eau et d'hydroxyde de calcium, elles se transforment en silicate de calcium et aluminat de calcium hydratés développant plus de résistances.

Les hydrates issus de la réaction Pouzzolanique sont des gels denses. Constituent une matière de remplissage, où il y a une augmentation de la compacité. La présence élevée de ces gels dans le ciment conduit à une différence de taille des pores et engendre une diminution relative

de la porosité capillaire, qui est due à la précipitation des CSH. L'aluminate tétracalcique apparaît dans les milieux riches en chaux et exempts de sulfate, il se forme également à partir de l'activation sodique grâce à la chaux libérée par le laitier.

Le contenu du ciment au laitier en CSH est considérablement supérieur par rapport au ciment Portland, à cause de la production inférieure de la chaux, cette dernière est présentée dans le ciment au laitier durci seulement en quelques points, tandis qu'elle représente 25% dans le ciment Portland.

Dans cette partie on veut déterminer le Rapport d'Activité Pouzzolanique à court et à long terme, entre les deux ajouts actifs utilisés dans notre action expérimentale (laitier et pouzzolane) en combinaison avec le calcaire, dans les mêmes conditions de préparation et de cure (Tableau IV.17).

Tableau IV-17 Rapports d'activité Pouzzolanque des mortiers étudiés à court terme

Rapport (ciments B/ciments A)	Combinaisons	R.A.P (%) (Rc laitier/ Rc pouzzolane)		
		02 j	07 j	28 j
BI1/AI1	(10% LAIT+25% CALC) / (10% PZ+25% CALC)	0,93	0,92	1,04
BI2/AI2		0,87	0,95	1,04
BI3/AI3		0,66	0,81	0,94
BI4/AI4		0,80	0,94	1,23
Rapport moyen des ciments type " I "		0,82	0,90	1,06
BII1/AII1	(17,50% LAIT+17,50% CALC) / (17,50% PZ+17,50% CALC)	1,19	1,09	1,31
BII2/AII2		1,06	1,11	1,13
BII3/AII3		1,04	1,08	1,18
BII4/AII4		1,08	1,05	1,15
Rapport moyen des ciments type " II "		1,09	1,08	1,19
BIII1/AIII1	(25% LAIT+10% CALC) / (25% PZ+10% CALC)	1,05	0,94	0,97
BIII2/AIII2		1,05	1,04	1,36
BIII3/AIII3		1,01	1,08	1,41
BIII4/AIII4		1,08	1,00	1,34
Rapport moyen des ciments type " III "		1,05	1,01	1,27
BIV/AIV	17,50% LAIT+17,50% CALC/17,50% PZ+17,50% CALC (SSB clc =11000)	0,96	0,96	1,11
Rapport moyen global		0,99	1,00	1,17

L'ensemble des valeurs enregistrées sur le Tableau (IV.17) sont des résultats expérimentaux qui dépassent les 430 valeurs numériques résumées sous forme de moyennes à toute échéance, ce qui fait que ces moyennes sont des grandeurs représentatives et leurs corrélations (figures IV.35) est significatif.

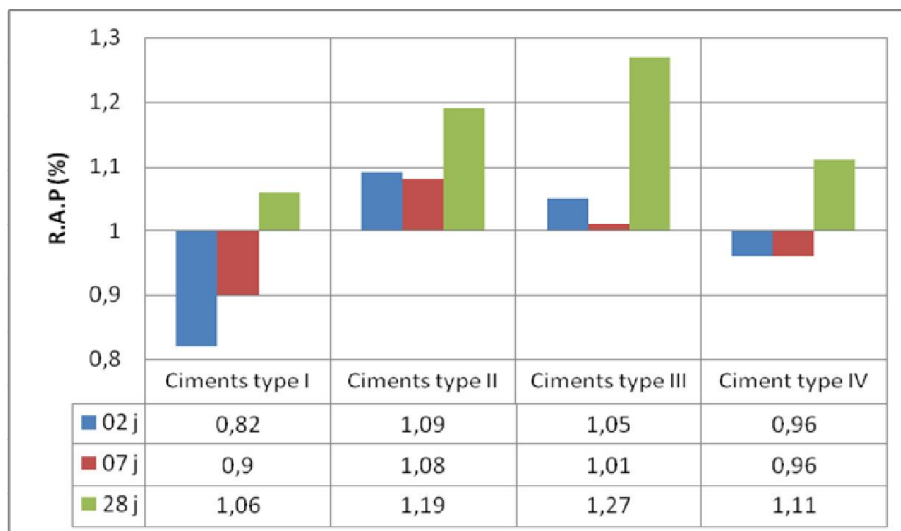


Figure IV-34 Rapports moyens d'activité Pouzzolanique des mortiers étudiés (R.A.P) à court terme

La figure IV.34 présente le Rapport d'Activité Pouzzolanique à court terme, ce rapport est en concordance totale avec les explications déjà données pour l'interprétation des réponses mécaniques à court terme pour les ciments ternaires, ou nous avons affirmé que la résistance à la compression croît plus lentement pour les mortiers à forte teneur en laitier. C'est pour cela que le rapport (R.A.P) à court terme est inférieur ou égal à « 1 » notamment à très court terme (2 et 7 jours). Ce phénomène est dû à l'évolution de la réaction d'hydratation au cours de laquelle le laitier n'est activé qu'une fois l'hydratation de la Portlandite est amorcée. À 28 jours le rapport moyen est de l'ordre de 17% (Tableau IV.17).

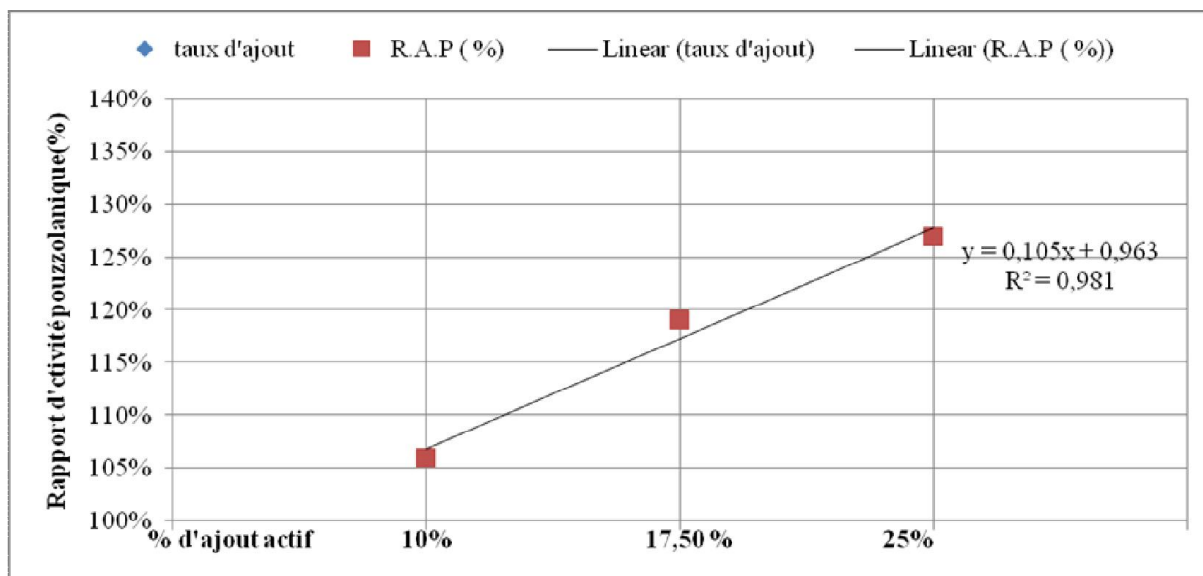


Figure IV-35 corrélations du rapport d'activité Pouzzolanique (R.A.P) en fonction du % d'ajouts (à court terme)

La corrélation de la Figure (IV.35) issue de calcul d'un rapport d'une moyenne d'environ 432 valeurs numériques de résistances mécaniques, des ciments (types I, II et III), et qui exprime

le taux d'activité des ciments ternaire à base de laitier par rapport à ceux des ciments ternaires à base de pouzzolane (R_c « ciments type B » / R_c « ciments type A ») à court terme, nous confirment que l'activité Pouzzolanique jusqu'à un taux de remplacement de 14% des deux ajouts actifs est en égalité, au-delà de ce pourcentage, l'activité sera en faveur de l'ajout laitier.

Les valeurs du Rapport d'Activité Pouzzolanique à long terme sont enregistrées au niveau du Tableau IV.18.

Tableau IV-18 Rapports d'activité Pouzzolanque des mortiers étudiés à long terme

Rapport (ciments B/ciments A)	Combinaisons	R.A.P (%) (R_c laitier/ R_c pouzzolane)		
		28 Jours	1 an	3 ans
BI1/AI1	(10% LAIT+25% CALC) / (10% PZ+25% CALC)	1,04	1,00	0,98
BI2/AI2		1,04	1,24	1,15
BI3/AI3		0,94	0,94	0,90
BI4/AI4		1,23	1,41	1,24
Rapport moyen des ciments type " I "		1,06	1,15	1,07
BII1/AII1	(17,50% LAIT+17,50% CALC) / (17,50% PZ+17,50% CALC)	1,31	1,16	1,02
BII2/AII2		1,13	1,52	1,40
BII3/AII3		1,18	1,36	1,46
BII4/AII4		1,15	1,36	1,31
Rapport moyen des ciments type " II "		1,19	1,35	1,30
BIII1/AIII1	(25% LAIT+10% CALC) / (25% PZ+10% CALC)	0,97	1,34	1,23
BIII2/AIII2		1,36	1,42	1,42
BIII3/AIII3		1,41	1,38	1,35
BIII4/AIII4		1,34	1,41	1,54
Rapport moyen des ciments type " III "		1,27	1,39	1,39
BIV/AIV	17,50% LAIT+17,50% CALC/17,50% PZ+17,50% CALC (SSB c_{lc} =11000)	1,11	1,17	1,40
Rapport moyen global		1,16	1,26	1,29

Pour des échéances plus prolongées, les rapports moyens sont enregistrés sur le tableau (IV.18), ce sont des résultats expérimentaux pour l'ensemble des mélanges testés et qui dépassent les 430 valeurs numériques résumées sous forme de moyennes. Ces moyennes sont des grandeurs représentatives, leurs corrélations (figures IV.37) est significative.

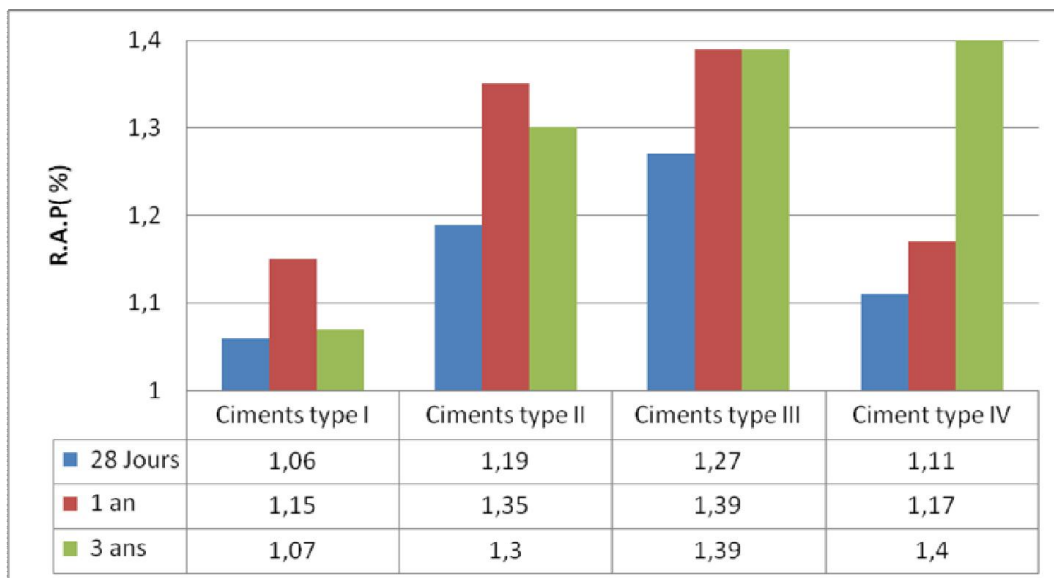


Figure IV-36 Rapports moyens d'activité Pouzzolanique des mortiers étudiés (R.A.P) à long terme

Une première remarque qu'on peut tirer à travers nos résultats, c'est que la présence du laitier assure des réponses mécaniques nettement supérieures à celles atteints par l'utilisation de la pouzzolane dans les liants ternaires ; lorsque le taux des ajouts actifs égale 10%, le laitier donne des résistances supérieures de 09%, il assure 28% en plus à un taux de 17,50% et il atteint 35% pour un taux de remplacement de 25%. Ce rapport augmente aussi au cours du temps de cure, il atteint 16% à 28 jours, 26% après un an et 29% après 3 ans. D'une façon générale, on peut évaluer le rapport moyen de la contribution des deux ajouts actifs laitiers par rapport aux pouzzolanes (R.A.P) à **24%** (Tableau IV.18).

Reste à noter que l'activation mécanique de l'ajout calcaire jusqu'à 11000cm²/g (ciment type IV) présente la meilleure valeur moyenne de ce rapport, elle augmente jusqu'à (**40%**) après 3ans de conservation malgré le taux limité du laitier (17,50%) (Figure IV.36).

La corrélation de la figure (IV.37) issue de calcul d'un rapport d'une moyenne d'environ 432 valeurs numériques de résistances mécaniques des ciments (types I, II et III), qui exprime le taux d'activité des ciments ternaires à base de laitier par rapport à ceux des ciments ternaires à base de pouzzolane (R_c « ciments type B » / R_c « ciments type A »), nous confirment à travers tout ces résultats la différence d'activité Pouzzolanique qui est en faveur de l'ajout laitier.

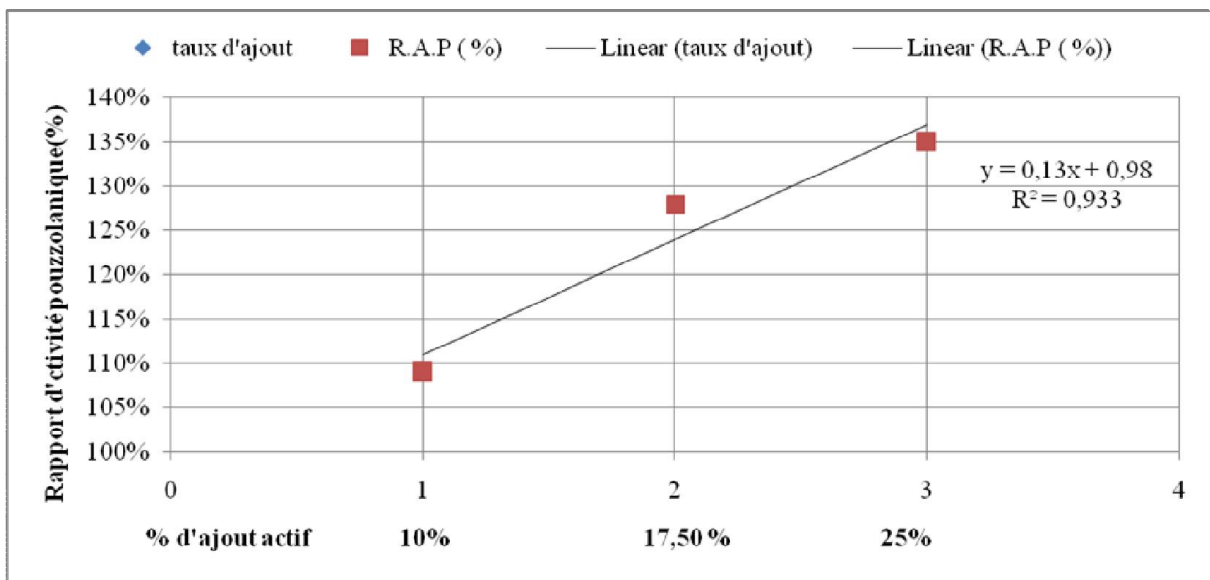


Figure IV-37 corrélations du rapport d'activité Pouzzolanique (R.A.P) en fonction du % d'ajouts (à long terme)

IV.3.3 Relation entre le Rapport d'Activité Pouzzolanique et le rapport C/S (Indice d'Activité Pouzzolanique (I.A.P))

Sachant d'après la littérature que le rapport CaO/SiO_2 est un facteur déterminant des performances mécaniques pour les matériaux cimentaires, nous voulons dans cette partie établir la relation expérimentale entre le rapport d'évolution des résistances mécaniques (Rapport d'Activité Pouzzolanique- R.A.P-) et le rapport chimique (C/S) des liants préparés, pour cette raison ces deux rapports ont fait l'objet d'une nouvelle relation (Indice d'Activité Pouzzolanique).

Disant que :

$$\text{R.A.P} = ((R_c) \text{ ciments au laitier (type B)}) / ((R_c) \text{ ciments aux pouzzolanes (type A)}) \dots \dots \dots (1).$$

Et

$$\text{Le rapport } ((C/S) \text{ ciments au laitier (type B)}) / ((C/S) \text{ ciments aux pouzzolanes (type A)}) \dots \dots (2).$$

$$\text{Indice d'Activité Pouzzolanique} \dots \dots \dots (\text{I.A.P}) = (1) / (2).$$

Les résultats de cet indice à court terme (2, 7 et 28 jours) sont enregistrés sur le Tableau IV.19

Tableau IV-19 Indices d'activité Pouzzolanique (I.A.P) des types de ciments étudiés (à court terme)

Types de ciment	I.A.P		
	(02 jours)	(07 jours)	(28 jours)
Ciments type I	0,76	0,78	0,86
Ciments type II	1,01	0,93	0,97
Ciments type III	0,97	0,87	1,03

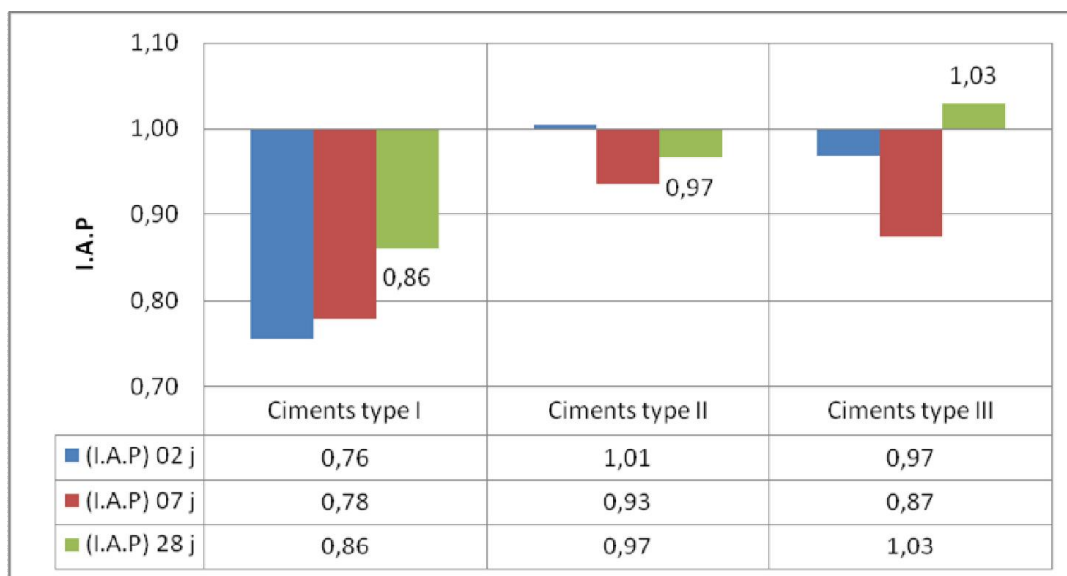


Figure IV-38 Indices d'activité Pouzzolanique (I.A.P) des types de ciments étudiés (à court terme)

L'indice I.A.P (figure IV.38) est inférieur à « 1 », dans la plupart des cas des mortiers étudiés à court terme, il a tendance de s'élever pour les deux types de ciments (II et III) ou le taux des ajouts actifs dépasse 17,5%. Pour les ciments type I, ou le calcaire est l'ajout dominant (25%), l'activité des ajouts actifs n'est pas éminente, attendu que la résistance à la compression croît plus lentement pour les mortiers à base de liants avec ajouts.

Pour l'indice d'activité à long terme (28 jours, 1 et 3 ans), les résultats sont enregistrés dans le Tableau IV.20

Tableau IV-20 Indices d'activité Pouzzolanique (I.A.P) des types de ciments étudiés à long terme

Types de ciment	I.A.P		
	(28 J)	(1 an)	(3ans)
Ciments type I	0,86	0,93	0,87
Ciments type II	1,03	1,16	1,12
Ciments type III	1,18	1,28	1,28

L'indice I.A.P est inférieur à « 1 » dans le cas des mortiers à base des ciments ternaire type A (% de laitier et pouzzolane =10%) à tout âge, il a tendance à s'élever au-delà de ce pourcentage (figure IV.39), cet indice reste différent de « 1 », ce qui nous confirme que ce

n'est pas seulement le rapport C/S qui détermine le degré d'hydratation (activité Pouzzolanique) et par conséquent ce n'est pas le seul facteur qui influe sur le développement des performances mécaniques, mais il ya d'autres facteurs qui interviennent.

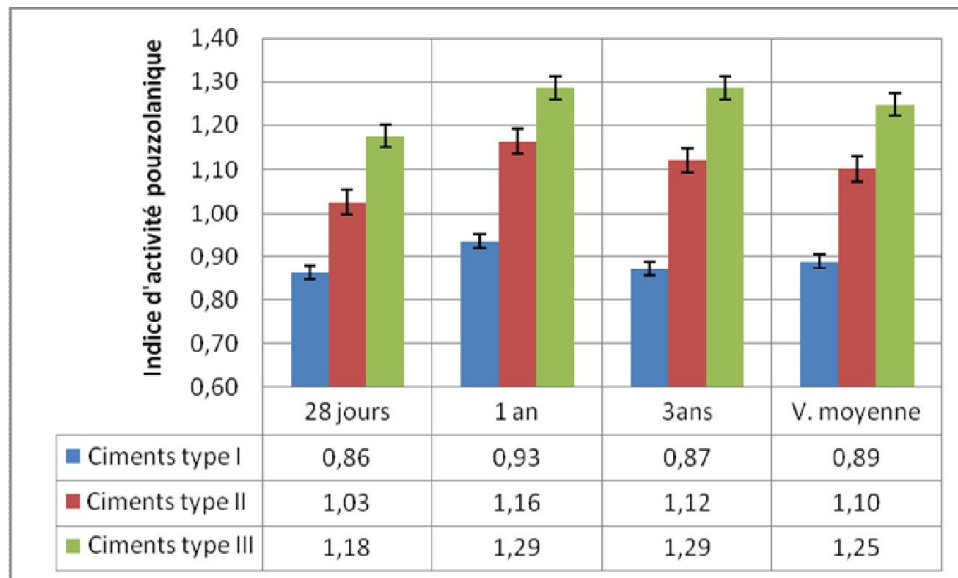


Figure IV-39 Indices d'activité Pouzzolanique (I.A.P) des types de ciments étudiés à long terme

L'analyse de ces résultats nous donne une idée sur le mélange optimal qui peut être en concordance avec ce rapport, on peut le déduire (figure IV.40) entre les taux des deux types de ciments ternaires (I et II), il est pratiquement proche à (**14% Ajouts actifs + 21% calcaires**), néanmoins il est clair que plus la présence des ajouts actifs est importante plus on s'éloigne au-delà de la valeur « 1 », ce qui nous confirme que l'activité Pouzzolanique dépend aussi d'autres paramètres qui peuvent être d'aspect physique que chimique tel que la nature, le taux d'hydratation des phases anhydres, le taux des hydrates composés, la longueur moyenne des chaînes de C-S-H, de leurs dispositions et par la suite sur les dimensions, la distribution porale et le taux global des micropores.

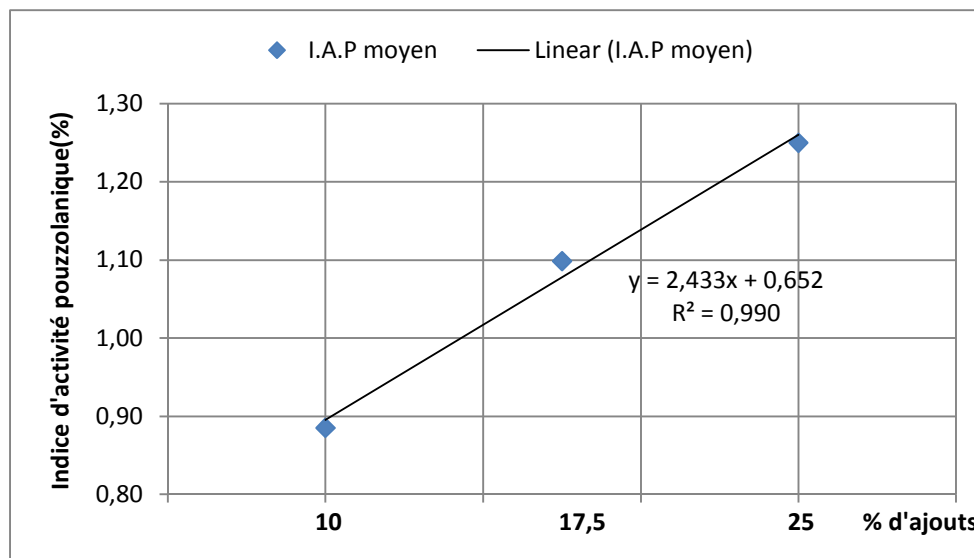


Figure IV-40 corrélations de l'indice d'activité Pouzzolanique (I.A.P) en fonction du % d'ajouts

La corrélation entre ces deux principaux rapports (R.A.P et C/S) issue de calcul d'un rapport d'une moyenne d'environ 432 valeurs numériques de résistances mécaniques et de 06 rapports (C/S) de 06 types de ciments ternaires (figure IV.40), nous confirme que la relation entre le rapport d'activité Pouzzolanique et le rapport des composants chimiques (C/S) est parfaitement linéaire croissante, elle n'est pas forcément sur la ligne horizontale de la valeur de « 1 » c.-à-d. que l'activité Pouzzolanique dépend d'autres facteurs en plus du rapport C/S, ce qui nous oriente de suivre distinctement l'hydratation ainsi que la dissolution des anhydres siliceux (C_3S , C_2S , laitier et pouzzolane) dans de prochains travaux et leurs influence sur les propriétés physiques clés, par conséquent sur les performances mécaniques et sur la durabilité.

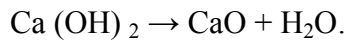
IV.4 CARACTERISATION MICROSTRUCTURES

IV.4.1 Quantification et évolution des phases de la matrice cimentaire

IV.4.1.1 Quantification de la Portlandite et estimation des autres phases en présence

Pour rappel l'analyse thermogravimétrique permet d'enregistrer en continu des variations de masse d'un échantillon lors d'une montée de sa température depuis celle de l'ambiance jusqu'à environ $1200^{\circ}C$. Ces variations de masse correspondent, entre autres, à la déshydroxylation des hydrates et à la décomposition de la calcite. À partir des courbes de suivi de masse en fonction de la température, les hydrates, essentiellement la Portlandite, sont quantifiés dans la plage de température correspondant à leur déshydroxylation.

Les analyses thermiques sont effectuées de 25°C à 950°C (rampe de 5°C/min). La perte de masse vers 430°C correspond à la décomposition de la Portlandite suivant la réaction :



La perte de masse vers 700°C correspond à la décarbonatation de la calcite (CaCO_3) qui donne naissance à la chaux vive (CaO) suivant la réaction: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

En s'appuyant sur les masses molaires (atomiques) (Tableau IV.21), on détermine les quantités de Portlandite présentes dans les types de mortier (Tableau IV.22).

Tableau IV-21 Masses molaires (Ca, C, O et H)

Atome	Masse molaire (g/mole)
Ca	40
C	12
O	16
H	1

Dans le paragraphe qui suit, l'analyse se concentre sur des mortiers témoin CEMI (OPC), 3 ciments binaires témoins et 2 ciments ternaires (AII et BII), dont seules les principales caractéristiques sont données. L'analyse s'est focalisée sur ces liants en particulier, car ils présentent les points du périmètre et du centre de notre carte expérimental en termes de nature et des taux des additions utilisée.

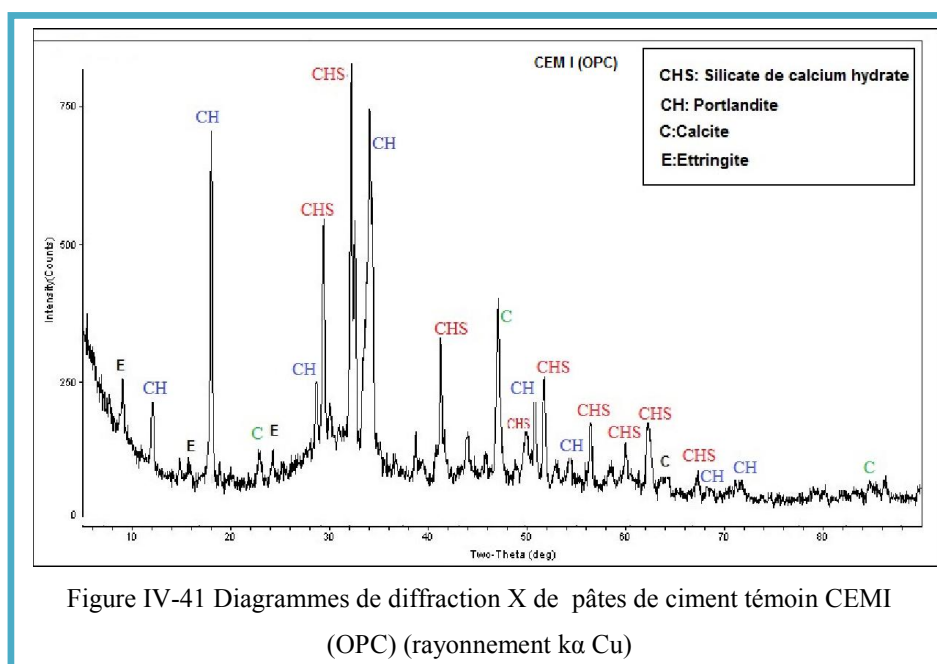
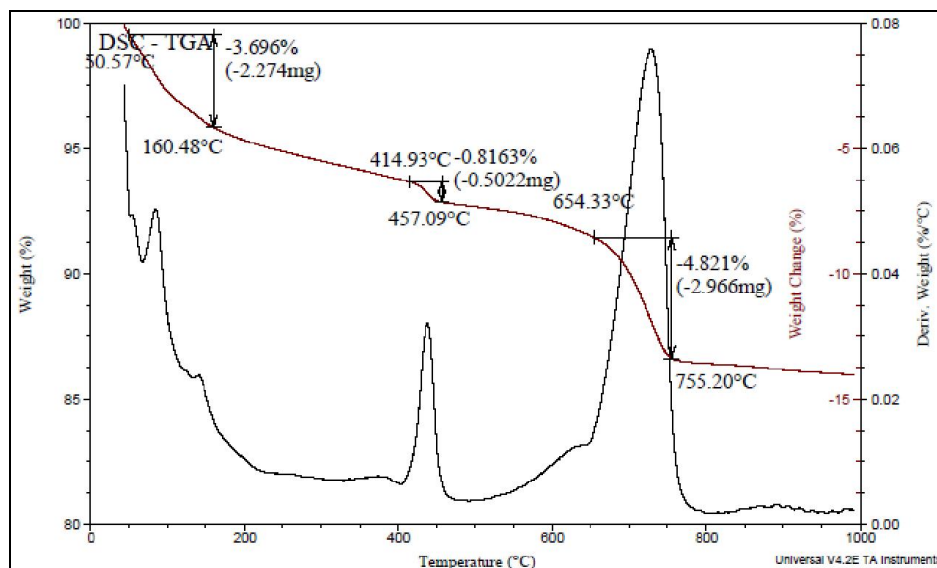
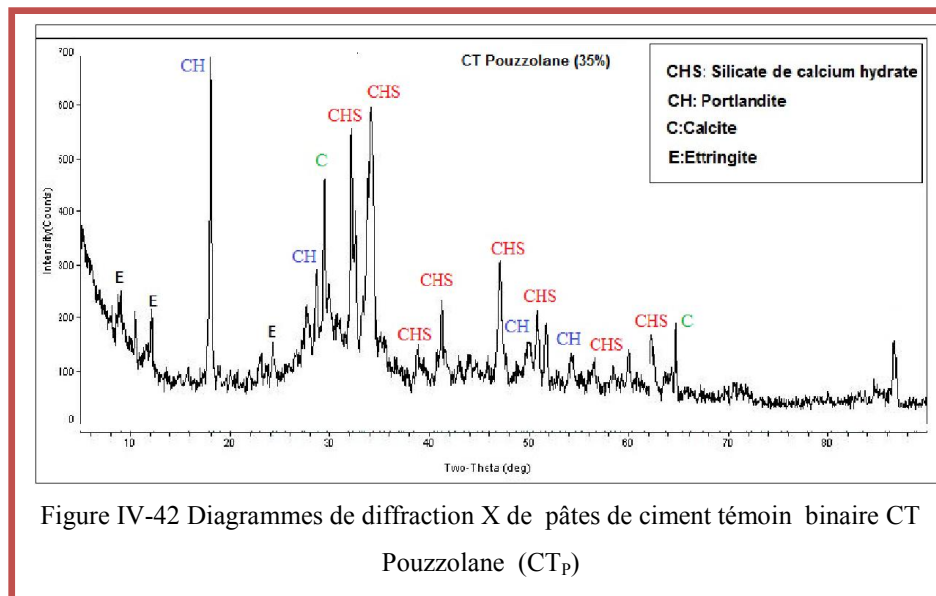


Figure IV-41 Diagrammes de diffraction X de pâtes de ciment témoin CEMI (OPC) (rayonnement $\text{K}\alpha$ Cu)

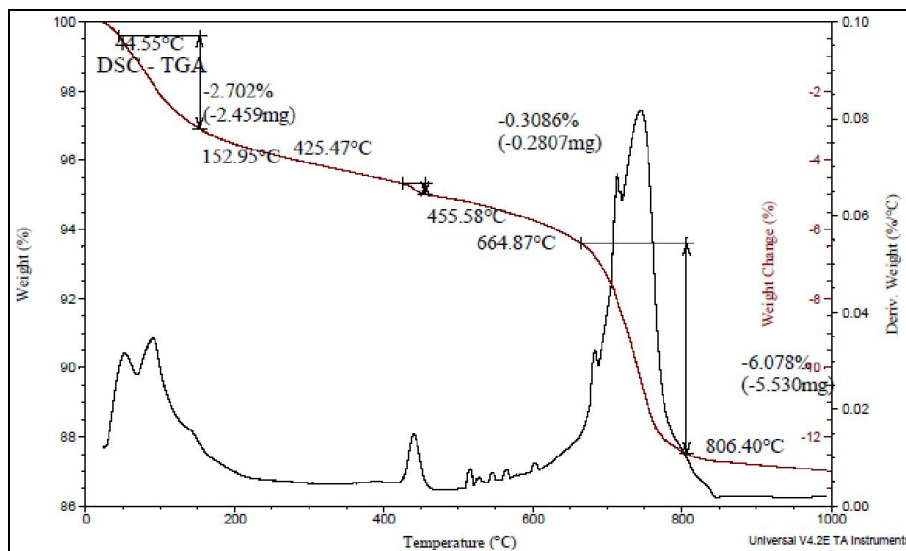
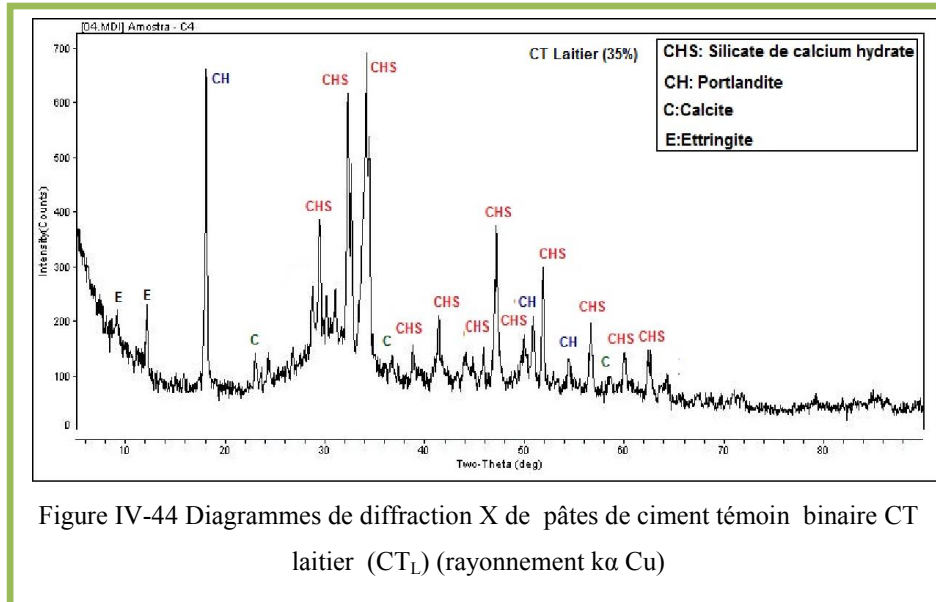
Les résultats sont décrits pour les expériences de DRX (l'ensemble des phases observées) et ATG (toutes les variations thermiques enregistrées). Les liants sont ensuite comparés de manière plus synthétique sous forme de diffractogramme partiel, de Figure ou de Tableau. Pour rappel, les analyses microstructurales ont été faites sur des broyats de pâtes.



L'échantillon pâte CEM I (OPC) en diffraction des rayons X est présenté à la Figure IV.42. La phase cristallisée principale est la Portlandite visible sur le diffractogramme. En outre, celle du liant type AII en diffraction des rayons X est présentée à la Figure IV.44 et en analyse

thermique à la Figure IV.43. La perte d'eau (0,8163 %) entre 414°C et 457°C sur la courbe ATG correspond à l'eau de la Portlandite. Elle estime la teneur en Portlandite à 11,21 %.

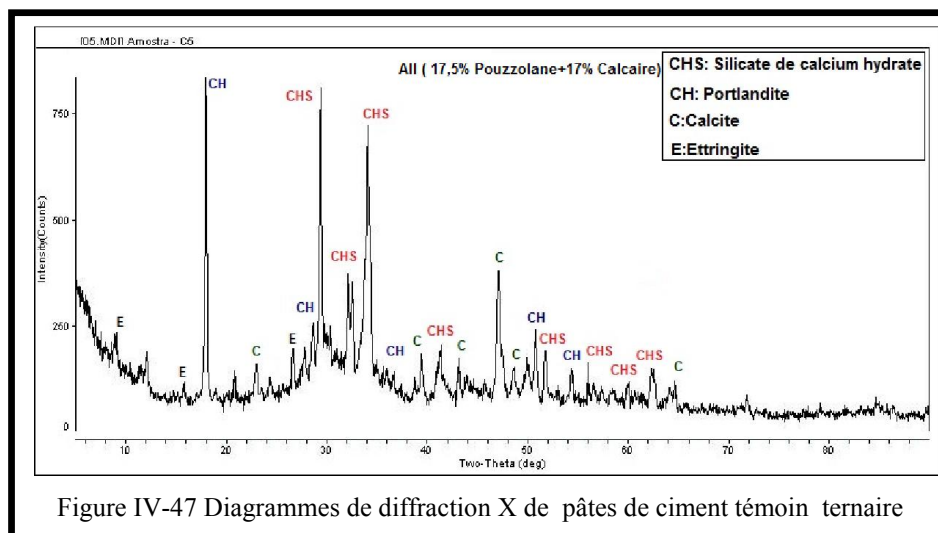
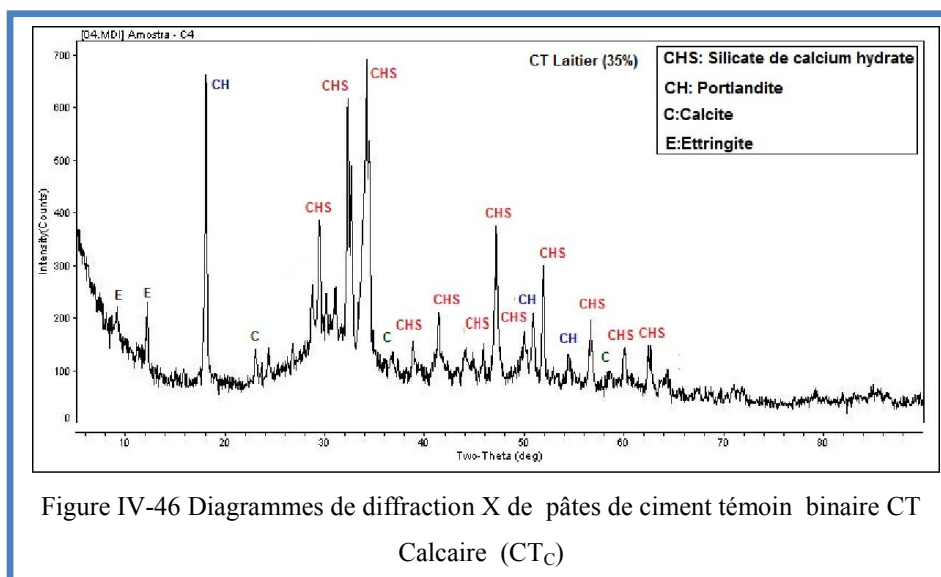
La première perte de masse jusqu'à 250 °C correspond à l'eau des C-S-H et de l'ettringite (perte de 3,696 %). Il ya une absence totale de sels de Friedel à cause de l'absence de chlorure dans le ciment anhydre. Des traces d'ettringite sont bien détectées (raie à 9,77 Å).



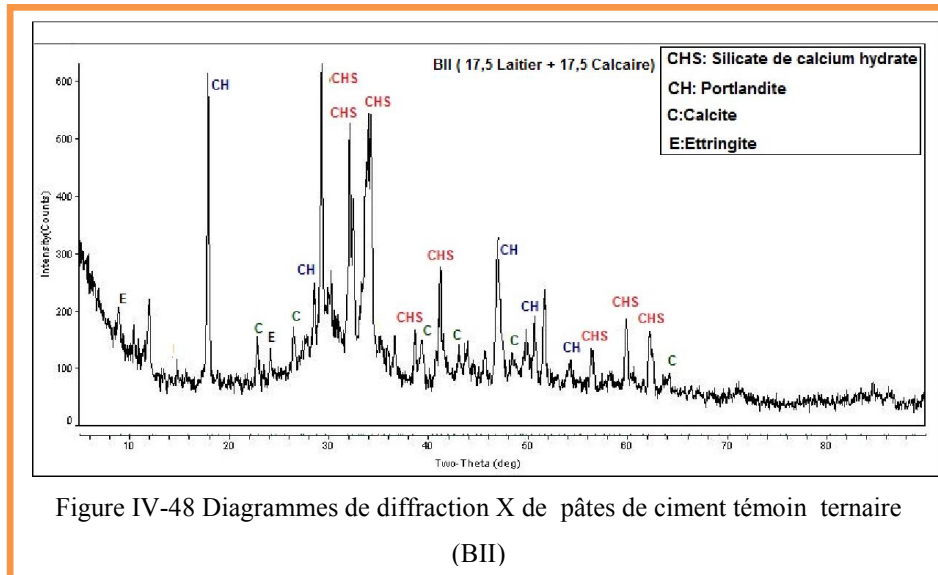
Le diffractogramme de l'échantillon CT_L (35% laitier) est présenté à la Figure IV.44 et la courbe de l'analyse thermique l'échantillon BI qui contient un taux en laitier inférieur (10%) à la Figure IV.45. La Portlandite apparaît en moyennes teneurs sur le diffractogramme ce qui est confirmé par l'ATG qui donne une teneur de 10,91%. La perte d'eau due aux C-S-

H+Ettringite sur les courbes ATG est évaluée à 2,702 %. Comme pour le CEM I, il y a aussi absence de sels de Friedel, et l'ettringite est faiblement détectée.

La quantité de C-S-H par la technique diffraction des rayons X est présentée à la Figure IV.44, il semble que l'échantillon de ciment ternaire à base de laitier et calcaire (type B) en contient davantage que les autres échantillons. Ceci peut être expliqué par la différence dans les mécanismes d'hydratation. En effet, dans un ciment au laitier, l'addition minérale est prépondérante sur le clinker. Or l'hydratation d'un clinker de type CEM I (OPC) (Figure IV.42), produit à la fois de la Portlandite et des C-S-H alors que les additions minérales comme le laitier produisent principalement des C-S-H. La proportion de C-S-H pour les ciments à fortes additions minérales doit donc être supérieure à celle d'un CEM I et c'est ce qui est observé dans notre étude et même pour d'autres recherches (Saillio, 2012). L'augmentation de la résistance en compression constatée précédemment (Figures IV. 11 Et IV.12) correspond à une augmentation de la quantité de C-S-H, donc il y a une cohérence entre les résultats de la macro et microstructure.



Malgré les précautions prises pour éviter la carbonatation des échantillons, il y a présence de carbonate de calcium dans tous les échantillons à un degré plus ou moins important. Ceci est peut-être dû à la présence de filler calcaire dans les ciments.



Dans la suite de cette partie, les résultats de l'ATG entre pâtes de ciments ternaires seront décrits sous forme de tableau et de figures comparatives. Ils sont présentés aux Figures IV.49, IV.50 et IV.51, et au Tableau IV.24. La quantité de Portlandite diminue lorsque le taux d'additions minérales augmente. La Portlandite étant produite par le clinker est supérieure, il est donc logique d'observer une diminution de la proportion de la Portlandite lorsque la proportion de clinker diminue. De plus, les réactions Pouzzolaniques à travers l'activation des laitiers consomment la Portlandite des liants aux additions minérales. Des études d'ATG récentes (Taylor et al., 2010, Saillio, 2012) ; GIRAQ (Girao et al., 2010) faites sur des pâtes au laitier indiquent des taux de Portlandite comparables à ceux de notre étude (entre 3 et 10 %).

Tableau IV-22 : Quantités de Portlandite dans les mortiers (% massique)

Liant	Abrv	% d'ajout	Ca(OH) ₂
CEM I	OPC	/	18,66
Liants ternaires	AI	10% PZ+25% Clc	13,55
	AII	17,5% PZ+17,5% Clc	11,21
	AIII	25% PZ+10% Clc	9,89
	BI	10% Lait+25% Clc	10,92
	BII	17,5% Lait+17,5% Clc	9,5
	BIII	25% Lait+10% Clc	7,91

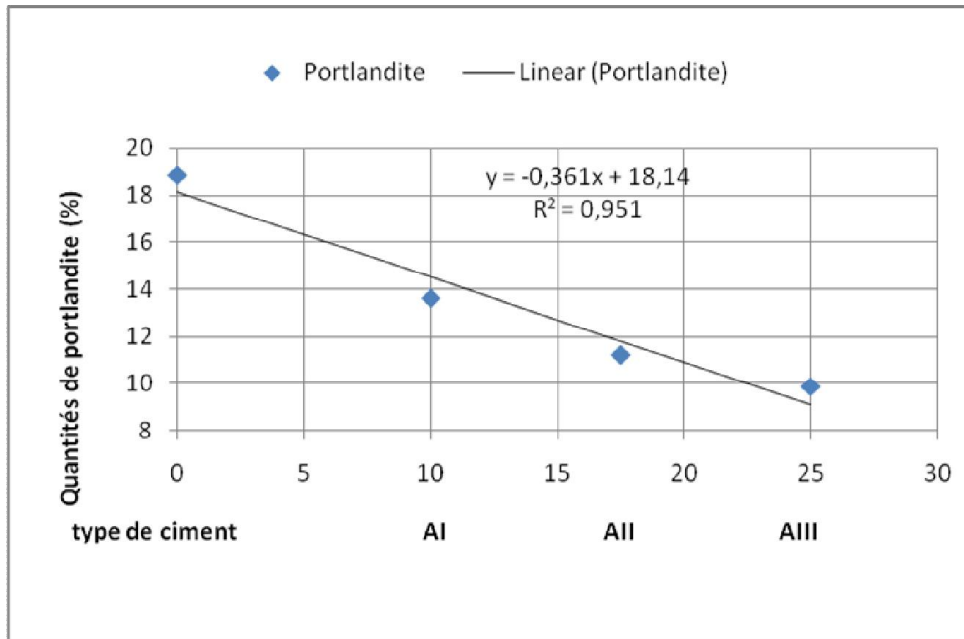


Figure IV-49 Corrélations de la quantité de Portlandite en fonction de la teneur en pouzzolane

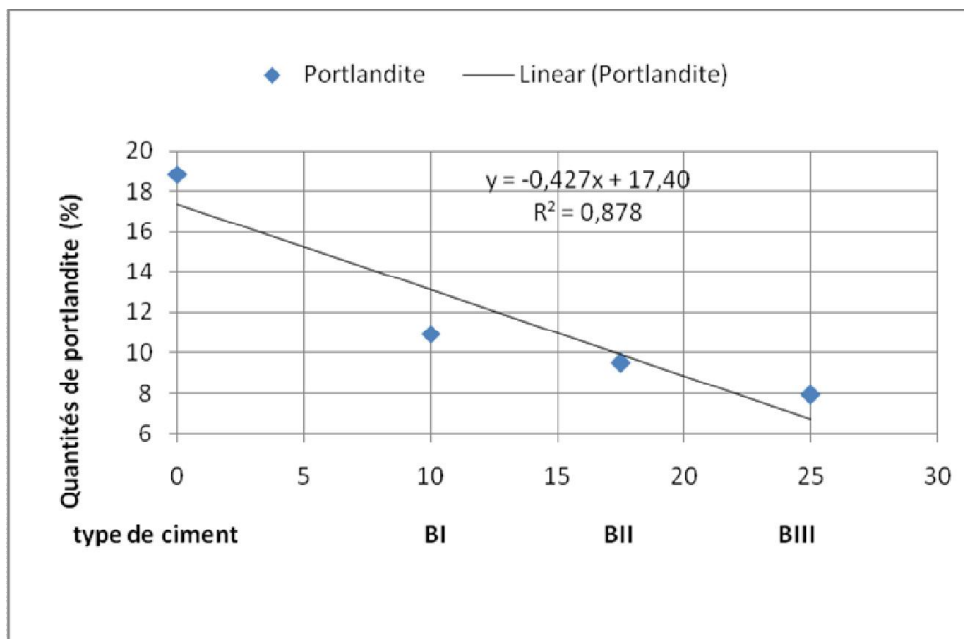


Figure IV-50 Corrélations de la quantité de Portlandite en fonction de la teneur en laitier

Les deux corrélations (indépendantes) entre le taux des ajouts actifs et la quantité de Portlandite consommé à travers les réactions Pouzzolanique (Figures IV.49 et IV.50) sont jugées prometteuses, la quantité de Portlandite diminue lorsque le taux d'additions minérales actives augmente. La Portlandite étant produite uniquement par le clinker, il est donc logique d'observer une diminution de la proportion de la Portlandite lorsque la proportion de clinker diminue, ce qui est a été confirmé par GIRAO (Girao et al., 2010) et SAILLIO (Saillio, 2012) l'analyse par ATG confirme l'analyse par diffraction X. En effet, une moindre quantité de

Portlandite (CH) est présente dans les mortiers à base de ciments ternaire, sa teneur diminue avec l'augmentation du taux des ajouts actifs (Figure IV.51).

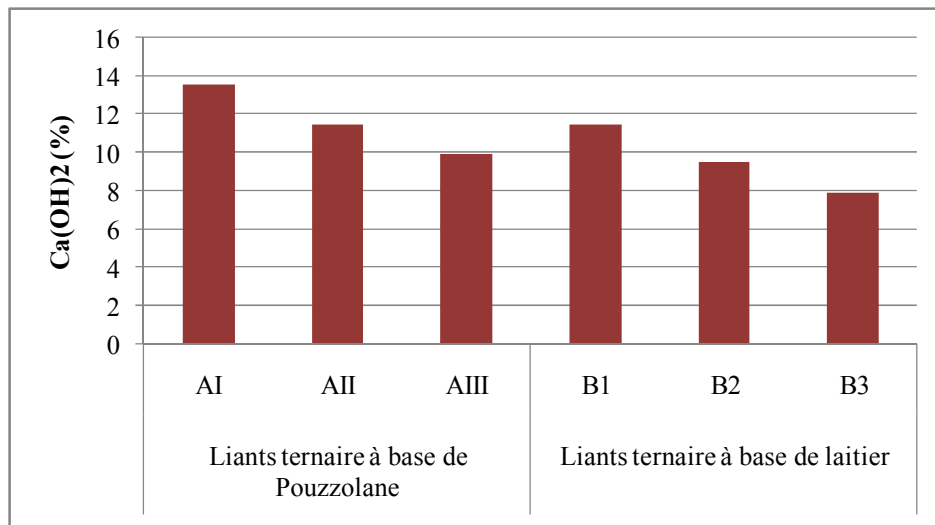


Figure IV-51 : Pouzzolanité du laitier et de la pouzzolane

Ces résultats permettent de faire une comparaison entre la Pouzzolanité du laitier granulé de haut fourneau et celle de la pouzzolane naturel dans les ciments ternaires, en comparant les quantités de Portlandite dans les mortiers type A et type B : le laitier consomme plus de chaux que la pouzzolane. Ces résultats confirment les intensités trouvées par diffraction X et les résultats du rapport d'activité Pouzzolanique entre le laitier et la pouzzolane calculés à court, au moyen et à long terme (&IV.3.2).

IV.4.2 Observation au microscope électronique à balayage « MEB »

La microstructure interne a été observée au MEB, sur des cassures fraîches obtenues par fractures des éprouvettes, après 12 mois d'immersion dans l'eau courante.

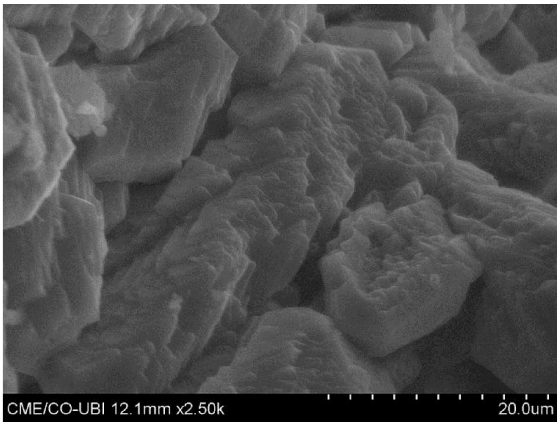
L'étude de la microstructure montre qu'après 1an, l'hydratation de la matrice cimentaire a conduit à la formation de C-S-H (sous formes mieux cristallisées), de faibles quantités de Portlandite CH et de l'ettringite (fines aiguilles) $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$.

Des exemples d'observations au MEB sont présentées sur les Figures IV.52 jusqu'à IV.55. Les photos indiquent la formation de nouveaux cristaux (en forme d'araignée) issus de la réaction du laitier avec la Portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment Portland (figure (photos) IV.52) ainsi que la présence des carbonates (calcite du calcaire : (figure (photos) IV.54). Ces observations confirment les analyses par diffraction X et thermogravimétriques.

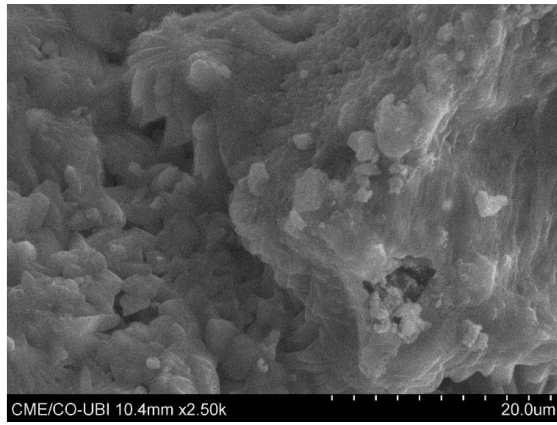
Les carbonates observés n'ont pas l'aspect, pour leur grande majorité, de calcaires broyés initiaux. Ils se présentent souvent sous forme classiquement appelée 'dents de cochon'. Ceci semble prouver que le calcaire initial a servi de germe pour le développement de la carbonatation de la Portlandite. La carbonatation de la Portlandite se fait de façon préférentielle au contact des particules de calcaire.

On observe une structure plus dense pour les mortiers à base des ajouts qui ont subi une activation mécanique importante (SSB élevée) ((figure (photos) IV.52 et IV54)). Qui diminue remarquablement la porosité de la structure des mortiers. Ces résultats confirment celles des essais de MIP (Figures IV.55, IV.56 et IV.57).

Sur la Figure (IV.54-c-) qui correspond au ciment ternaire BIII à base d'un taux élevé en laitier (25%), on observe une fissure sur tout le long de l'image, d'après Nour El Houda Khalifa et *all*, Plus le taux de substitution en laitier augmente, plus l'instant de la première fissuration des liants ternaires a tendance à apparaître tôt (BOUASKER et al., 2011).

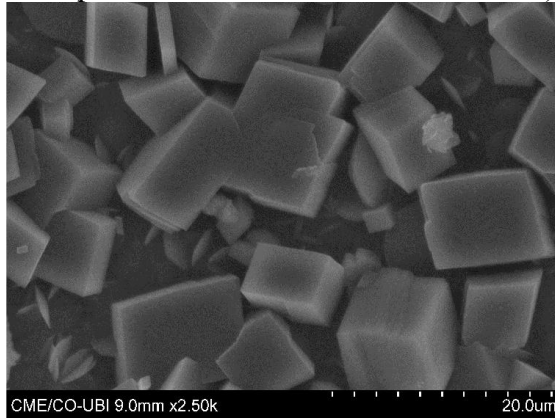


AI 2500



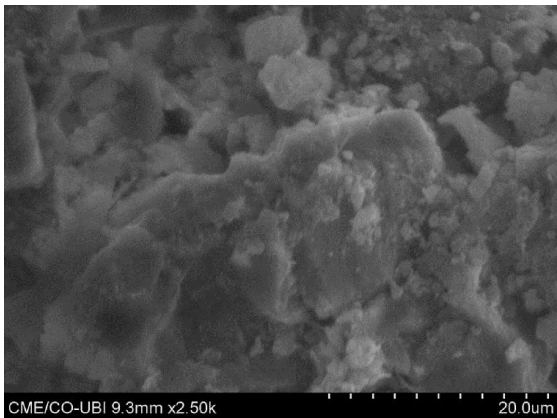
AII 2500

(présence des CSH et de Portlandite)

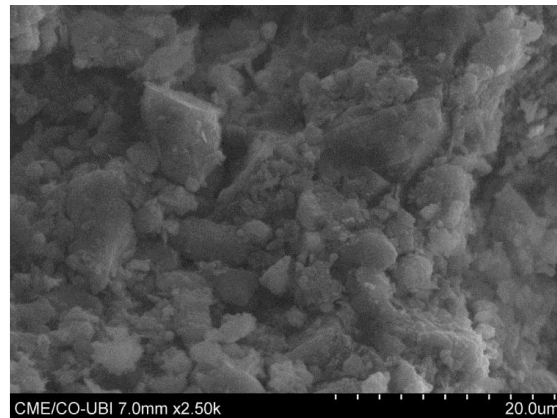


AIII 2500 (présence carbonate de calcium et de Portlandite CH)

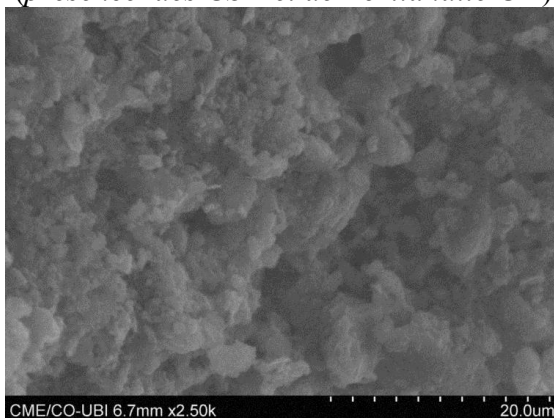
Figure IV-53 (Photos) Observations au MEB des pâtes de ciment hydraté (Mortiers type AI, AII et AIII)



A IV2500



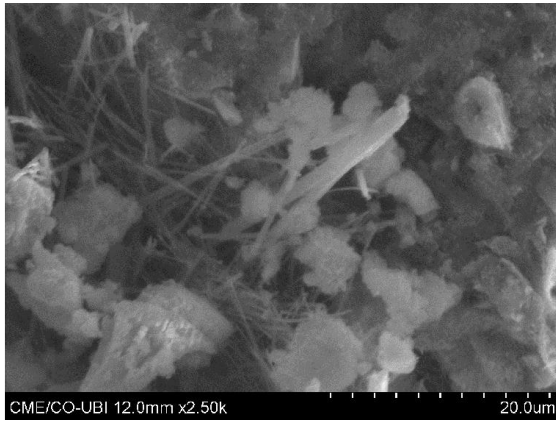
A IV2500



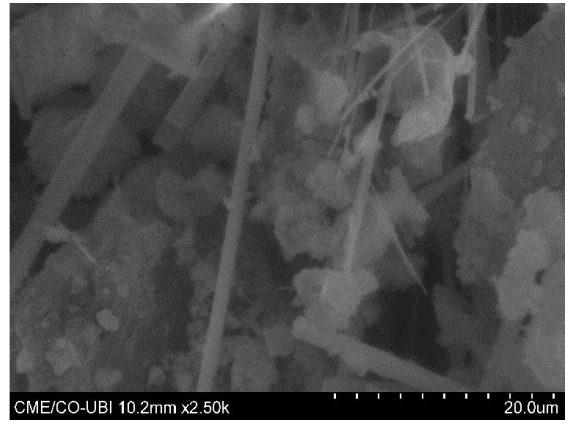
A IV2500

(présence des CSH et de Portlandite CH)

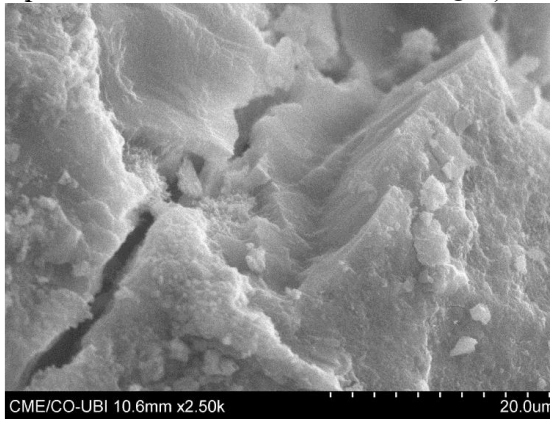
Figure IV-52 (Photos) Observations au MEB des pâtes de ciment hydraté (Mortiers type AIV)



BI 2500



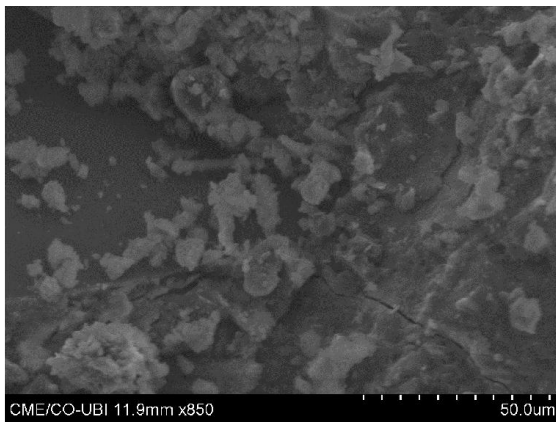
BII 2500



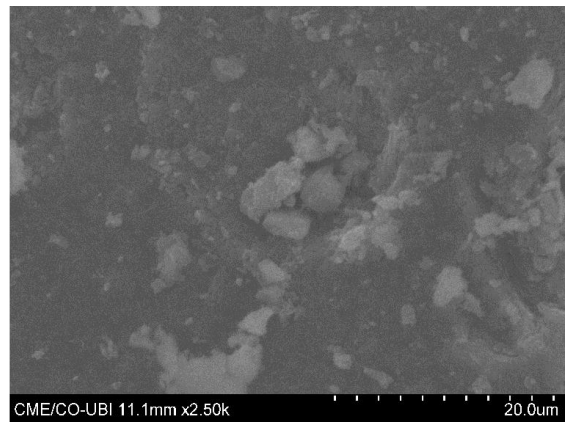
BIII 2500

(présence des CSH, CH et d'ettringite)

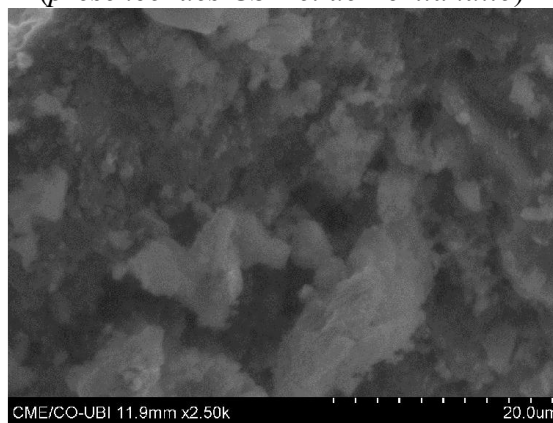
Figure IV-54 (Photos) Observations au MEB des pâtes de ciment hydraté (Mortiers type BI, BII et BIII)



BIV 850



BIV 2500



BIV 2500

(présence des CSH et de Portlandite)

Figure IV-55 (Photos) Observations au MEB des pâtes de ciment hydraté (Mortiers type BIV)

IV.4.3 Caractérisation de la phase poreuse

La phase poreuse agit de manière prépondérante sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires. Il est donc important de la décrire quantitativement. Pour cela, la porosimétrie à intrusion de mercure est utilisée.

IV.4.3.1 Caractéristiques des différentes échelles de pores

D'après la littérature, trois échelles de porosité ont été définies pour décrire les différentes familles de pores. La macroporosité ($\emptyset_{\text{pores}} > 20 \mu\text{m}$) est constituée de cavités millimétriques et de pores sphériques. La mesoporosité ($0.6 < \emptyset_{\text{pores}} < 20 \mu\text{m}$) comprend essentiellement le réseau de capillaires. La microporosité $\emptyset_{\text{pores}} < 0.6 \mu\text{m}$, regroupe tous les espaces formés par l'hydratation (Chalencou, 2010).

Les résultats obtenus par la technique de la porosimétrie par intrusion de mercure sont enregistrés sur les Tableaux IV.25, IV.26, et présentés aux Figures IV.55, IV.56 et IV.57.

Tableau IV-23 valeurs de test Microporosimétrie au mercure liant type A

	U	AII	AII 1	AIII 1	AIV
Volume total d'intrusion =	mL/g	0.0658	0.0646	0.0621	0.0704
Surface totale des pores =	m ² /g	6.353	7.729	8.600	8.918
Diamètre moyen de pore (volume)=	μm	0.0691	0.0614	0.0500	0.0560
Diamètre moyen des pores (Air) =	μm	0.0201	0.0164	0.0139	0.0160
Diamètre moyen des pores (4V/A) =	μm	0.0414	0.0334	0.0289	0.0316
Densité en poudre à 14.50 psia =	g/mL	2.1634	2.1388	2.1638	2.1224
Densité apparente (squelettique) =	g/mL	2.4679	2.4517	2.4796	2.4800
Porosité =	%	13.9646	13.6701	13.3507	14.8663
Volume de tige utilisé =	%	36	41	23	36

Tableau IV-24 valeurs de test Microporosimétrie au mercure liant type B

	U	BI 1	BII 1	BIII 1	BIV
Volume total d'intrusion =	mL/g	0.0635	0.0584	0.0540	/
Surface totale des pores =	m ² /g	7.738	7.290	6.488	/
Diamètre moyen de pore (volume)=	μm	0.0557	0.0517	0.0566	/
Diamètre moyen des pores (Air) =	μm	0.0175	0.0176	0.0166	/
Diamètre moyen des pores (4V/A) =	μm	0.0328	0.0321	0.0333	/
Densité en poudre à 14.50 psia =	g/MI	2.1519	2.1317	2.1361	/
Densité apparente (squelettique) =	g/mL	2.4783	2.4212	2.4010	/
Porosité =	%	13.5910	12.3970	11.4684	/
Volume de tige utilisé =	%	39	31	36	/

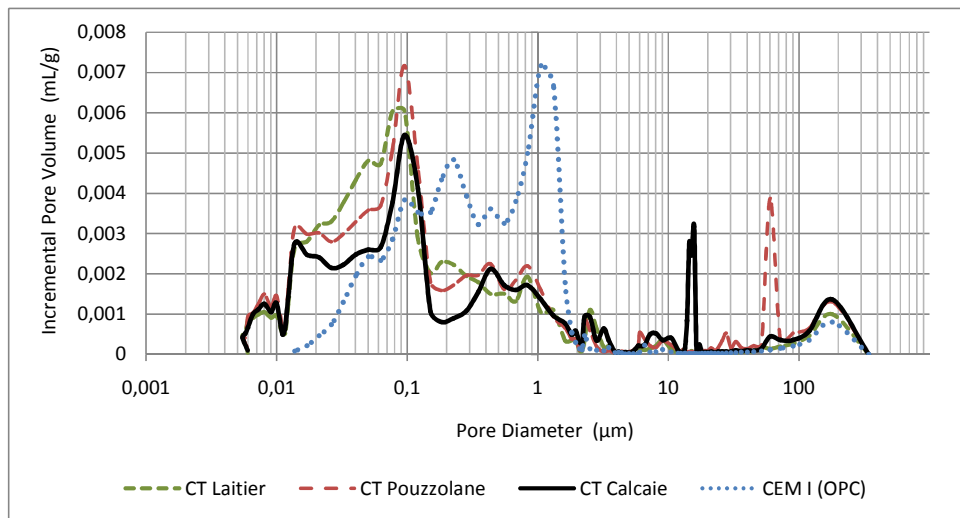


Figure IV-56 Influences des types des liants sur l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores
(ciments témoins)

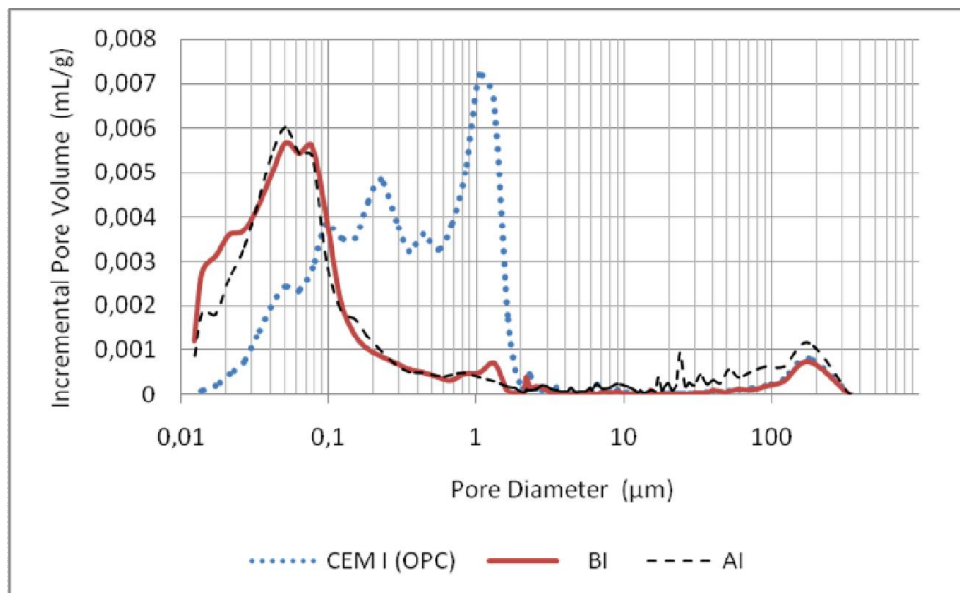


Figure IV-57 Influences des types des liants sur l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores

Le CEM I (OPC) possède un réseau poreux présentant de nombreux grands pores (avec des pics à **0,1**, **0,2** et **1 μm**) et une large distribution porale correspond à un réseau de capillaires entre **0,05** et **2 μm**, et peu de petits pores (Figures IV.55, IV.56). Il présente la plus grande porosité de tous les liants ce qui était déjà observé par d'autres chercheurs (Saillio, 2012). Il est important de noter que la distribution polaire des mortiers à base de ciments ternaires est meilleure par rapport à celle à base des liants binaires (figure IV.55), ce qui donne un avantage d'utilisation des liants ternaires par rapport aux autres types de ciments, afin d'avoir des performances meilleures.

En ce qui concerne l'effet des additions minérales, après un 1 an de cure à l'eau, tous les mortiers contenant de la pouzzolane ou du laitier de haut-fourneau en présence du calcaire ou seul ont des distributions porales très fines (à long terme). Cet effet positif des additions minérales, notamment du laitier, sur la structure porale des mortiers étudiés est bien connu par les chercheurs (Mehta, 1981),(Roy et al., 1984), en termes de porosité accessible au mercure (distribution porale).

La Figure IV.57 présente un exemple des mortiers type A (ciments ternaires à base de pouzzolane et calcaire), la Figure IV.58 présente les résultats de MIP des mortiers type B (ciments ternaires à base de laitier et calcaire), à travers de ces deux figures on comparaison avec la Figure IV.55, on constate que le taux et la distribution polaire des pâtes de liants qui contiennent plus d'ajouts actifs évoluent vers de plus petits pores. Ils possèdent un réseau poreux présentant un nombre négligeable de grands pores (avec des pics à **0.04** et **0.05 μm**) et une distribution porale entre **0,01** et **0,2 μm** correspond à des espaces formés par l'hydratation (figures IV.55, IV.56, IV.57 et IV.58). Ces liants présents les plus petites porosités en comparant avec le ciment témoin CEMI (OPC).

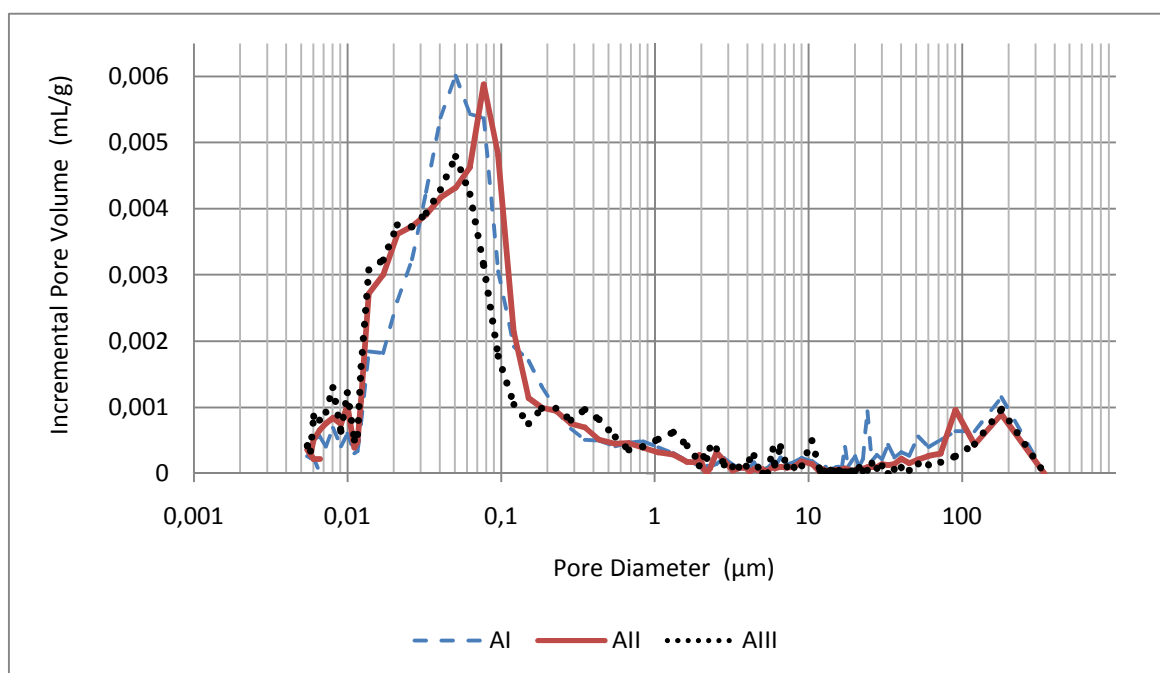


Figure IV-58 Influences du % d'ajouts sur l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores (Mortiers type A)

Les résultats de porosité obtenus par cette technique (Tableaux IV.25 et IV.26), montre une baisse de porosité pour le mortier type AIII₁ (**13.35**) par rapport au mortier type AII₁ (**13.67**)

et au mortier type AI₁ (**13.96**) qui contiennent un taux de pouzzolane inférieur, les mortiers à forte teneur en laitier évoluent significativement vers moins de porosité (les mortiers type B), ou l'on constate une porosité moins élevée et une distribution polaire meilleure pour les mortiers BIII₁ (**11.46**) que les mortiers qui contiennent un taux de laitier inférieur BI₁ et BII₁ (**13.59** et **12.39**) respectivement.

Cette évolution vers des petits pores a été déjà observée dans la littérature pour les pâtes à additions minérales (Feldman, 1983). Comme il a été mentionné précédemment, les réactions Pouzzolaniques du laitier sont plus lentes que l'hydratation d'un CEM I (OPC). De plus, les produits des réactions Pouzzolaniques se forment à l'intérieur des pores faisant diminuer la taille des pores nouvellement formés au cours du temps de cure à l'eau, ce qui est conforme aux résultats obtenus par LAMMERTIJN (Lammertijn and De Belie, 2008) et (Saillio, 2012).

Les distributions porales pour les ciments ternaires à base de laitier et pouzzolane sont homogènes et évoluent significativement vers moins de porosité. L'utilisation des ajouts minéraux en substitution permet de diminuer la porosité (Courard et al., 2003) et (Saillio, 2012). La Figure (IV.60), montre l'existence d'une corrélation linéaire entre la porosité et la présence des ajouts dans la composition des ciments. L'effet des trois ajouts utilisés sur la porosité est donc prépondérant par rapport à un ciment sans ajouts, pour des temps de cure prolongée.

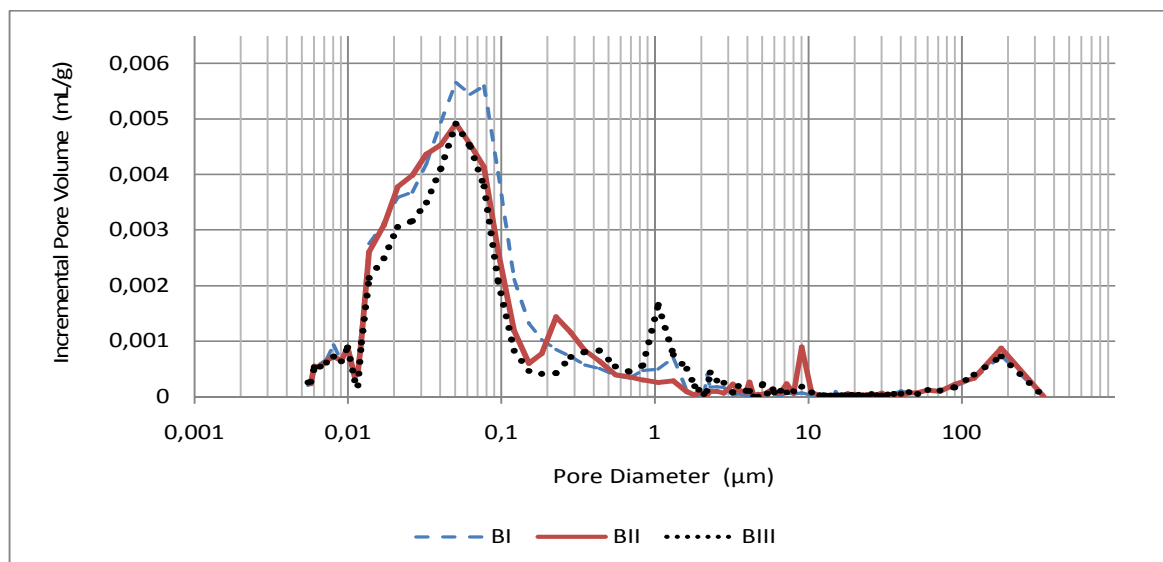


Figure IV-59 Influences du % d'ajouts sur l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores (mortiers type B)

La formation des hydrates secondaires au cours du temps pour les ciments ternaires à base d'ajouts actifs (laitier et pouzzolane) notamment à grand taux de remplacement du clinker est favorable à la diminution de la taille des pores par rapport au CEM I (OPC) et même par rapport aux mélanges qui contiennent un taux de remplacement important de calcaire (Figures IV.55 et IV.56).

D'après les résultats présentés aux tableaux IV.25 et IV.26, le mortier AI₁ (Porosité = 13.96) et mortiers BI₁ (Porosité = 13.59) qui contient 25% d'ajout calcaire présente les plus grandes porosités de chaque type ce qui confirme les analyses des résultats déjà prononcés.

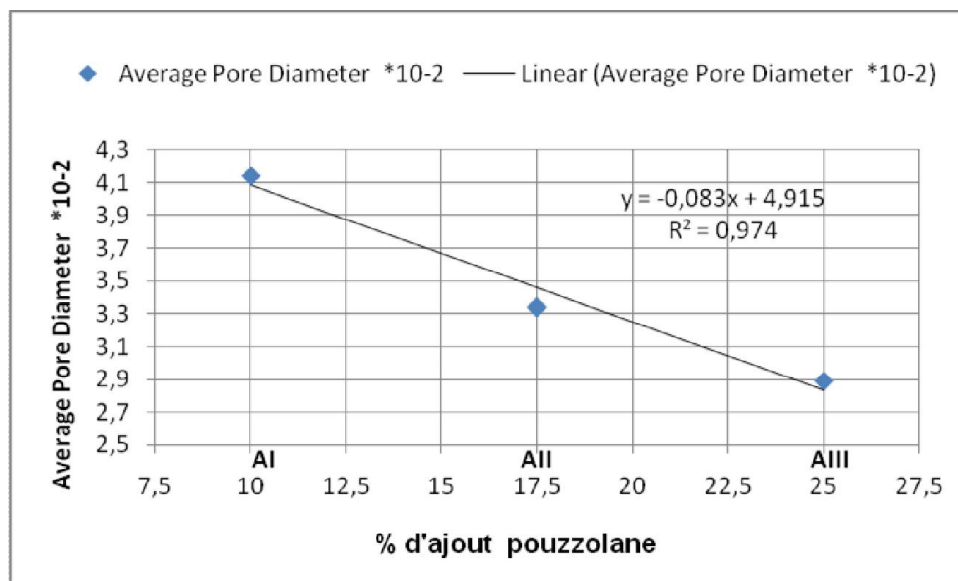


Figure IV-60 Corrélations entre le taux de l'ajout pouzzolane et le diamètre moyen des pores

En examinant les résultats obtenus, l'effet du taux et de la nature de l'addition minérale utilisée sur la porosité est prépondérant, pour des temps de cure à long terme. Les mortiers au laitier évoluent vers moins de porosité mieux que ceux à base de pouzzolane pour le même taux de remplacement du clinker, prenant l'exemple des porosités des mortiers AI₁ (13.96) BI₁ (13.59) ; AII₁ (13.67) BII₁ (12.39) ; AIII₁ (13.35) BIII₁ (11.46). Les différences sont davantage marquées en fonction des additions minérales qui présentent de grandes évolutions de leurs distributions porales, ce qui peut être confirmé par l'évolution du diamètre moyen des pores (Average Pore Diameter (4V/A)).

En effet, la présence des ajouts actifs avec un taux important et à moutures très fines (AIII) influence la structure des pores. Une corrélation linéaire a été trouvée entre la distribution porale et le taux de substitution des ajouts actifs (figure IV.59), non seulement en raison de la réaction Pouzzolanique, mais aussi parce qu'elles peuvent s'infiltrer entre les grains de ciment

et servir de points de nucléation pour la formation des hydrates. L'ensemble des points de nucléation va donner naissance à une distribution plus homogène des hydrates et par la suite à une porosité plus fine et une structure plus dense (Baron et al., 1992). (Mehta and Manmohan, 1980) et (Saillio, 2012) ont montré que, l'addition des composés ayant des propriétés Pouzzolaniques ou hydrauliques, telles que les ajouts cimentaires, au ciment portland permet de modifier la structure de la pâte de ciment durcie par une redistribution des larges pores en pores de plus petits diamètres.

IV.5 Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis une caractérisation physique et mécanique à l'état sain des mortiers de cette étude. En particulier l'impact de la nature et du taux de l'addition minérale (calcaire, pouzzolane ou laitier), leurs surfaces spécifiques et le temps de cure à l'eau ont été mis en évidence. Dans un second temps, une caractérisation microstructurale qui tient compte l'influence des différents paramètres variables toujours à l'état sain a été présentée par l'utilisation de techniques complémentaires de caractérisation (ATG, DRX et MIP), qui ont permis une quantification massique des différentes phases de la matrice cimentaire et une estimation de l'évolution de chacune de ces phases en fonction du temps de cure à l'eau.

Le ciment de référence CEM I (OPC), présente une consistance normale de 25% et des délais de prises réduites, sa matrice cimentaire continue d'évoluer et atteint une résistance à la compression de 79 MPa après 3 ans de conservation à l'eau. L'hydratation produit davantage de C-S-H au cours du temps ce qui peut être relié au fait que sur mortiers les résistances en compression augmentent au-delà de 28 jours et atteignant un gain de 50% à l'âge de 3ans. L'OPC présente un taux important en C-S-H et en Portlandite ainsi que des traces de calcite. Cependant, son réseau poreux est largement modifié, après 1 an de temps de cure à l'eau, il présente une porosité et distribution poral très large (entre 0,01 et 2 μm) par rapport aux ciments avec ajouts. En outre, d'après les profils ATG, le CEM I à une quantité importante de Portlandite (18,66%) ce qui lui permet de résister davantage à la baisse du pH due à la carbonatation.

La réaction d'hydratation qui se manifeste entre un clinker et un ajout cimentaire est plus lente (temps de prise plus long), leurs consistances normales atteignent 30%. Cela est expliqué par l'effet Pouzzolanique du laitier et de la pouzzolane. Leurs résistances mécaniques se développent parfois même meilleurs que celle du CEM I ($R_c \text{ BIII} = 86,5$

MPa), sa matrice cimentaire continue d'évoluer et atteint une résistance à la compression de 78,4 MPa après 1 an de conservation à l'eau, ce qui est équivalent à un gain de développement de 60%, son réseau poreux est largement réduit pour la même période de cure à l'eau, il présente une porosité et distribution porale très localisée (entre 0,01 et 0,1 μm) par rapport aux ciments sans ajouts (OPC).

Ainsi tout laisse penser que les fillers de calcaire servent de germes sur lesquels vont se fixer les calciums libérés lors de l'hydratation des composés anhydres du ciment. Les cristaux de calcite vont croître, la basicité du milieu diminue, le gonflement du mortier est plus faible (15 $\mu\text{m}/\text{m}$). La microstructure interne des mortiers montre notamment le taux important des C-S-H et la faible présence de la Portlandite surtout pour les ciments ternaires qui contiennent plus d'ajouts actifs. Cela est expliqué par l'effet Pouzzolanique du laitier et de la pouzzolane ($\text{AIII}_1=9,89\%$, $\text{BIII}_1=7,91\%$). Ainsi, pour les types de ciments qui contiennent plus de fillers calcaires (AI_1 et BI_1) fixe une quantité inférieure de Portlandite.

Les résultats obtenus montrent que la combinaison du ciment Portland avec plusieurs ajouts minéraux locaux, naturels ou sous-produits industriels, actifs ou inertes, permet de développer de nouveaux liants hydrauliques (binaires ou ternaires) ayant des performances mécaniques conformes aux normes ($R_{c_{28}} \geq 32.5 \text{ MPa}$) en plus de leurs avantages économiques et écologiques.

L'utilisation de l'activation mécanique de l'ajout calcaire en augmentant sa surface spécifique permet d'obtenir des mortiers à hautes performances. Ces hautes résistances sont obtenues en présence des ajouts : laitier ($R_{c_{3\text{ans}}}(\text{BIV})= 76 \text{ MPa}$) ou pouzzolane ($R_{c_{3\text{ans}}}(\text{AIV}) = 58 \text{ MPa}$), pour cela le taux du filler calcaire peut être prolongé jusqu'à 17.5%.

Chapitre V Étude expérimentale – Résultats et analyses « durabilité des ciments composés»

V.1 INTRODUCTION

Il s'agit dans cette partie de notre étude expérimentale de présenter et d'analyser les différents résultats relatifs à la durabilité, à la perméabilité à l'oxygène, à la carbonatation ainsi qu'à la résistance macro et microstructurale des mortiers étudiés. Le chapitre présente aussi une analyse de l'influence de la formulation des ciments ternaires, de la surface spécifique variable des ajouts sur certains paramètres relatifs à la durabilité en milieux agressifs tels que le comportement physique (perte de masse) et mécanique (perte de résistance), la microporosité, teneur en CH et Perméabilité à l'oxygène. Pour permettre une comparaison facile des résultats, les mélanges choisis pour cette partie de l'étude sont :

Le mortier témoin CEMI (OPC), les mortiers binaires CT_C, CT_P, CT_L qui contiennent respectivement (35% calcaire, 35% pouzzolane, 35% laitier) et les mortiers ternaires AII et BII, qui contiennent en plus du 17,5% calcaire (17,5% pouzzolane et 17,5% laitier) respectivement.

Le test de perméabilité à l'oxygène est réalisé sur les éprouvettes de mortier après 28 jours de cure dans l'eau. Pour calculer la perméabilité à l'oxygène, on utilise l'Équation d'Arcy:

$$K = \frac{2v\eta LP_2}{A(P_1^2 - P_2^2)}$$

dans lequel:

K - Perméabilité

v- Débit [m³ / s]

A - Coupe transversale [m²]

L - Épaisseur du testeur [m]

h - Viscosité dynamique [Ns.m⁻²]

P₁ - Pression absolue du fluide à l'orifice d'échantillonnage [N.m⁻²]

P₂ - Pression absolue du fluide à la sortie de l'échantillon (pression atmosphérique) [N.m⁻²].

Sachant que la viscosité dynamique de l'oxygène à 20 ° (2,02 .10⁻¹⁶m²), la perméabilité intrinsèque à l'oxygène peut être calculée comme suit (J.P.Gomes, 1997):

$$K = \frac{4.04vL * 10^{-16}}{A(P_1^2 - 1)}$$

$$K_0 = \frac{4.04vL * 10^{-5}}{A(P_1^2 - 1)} \left\{ \begin{array}{l} v \text{ [m}^3\text{/s]} \\ P \text{ [pa]} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 1}$$

$$K = \frac{4.04vL * 10^{-5}}{A(P_1^2 - 1)} \left\{ \begin{array}{l} v \text{ [cm}^3\text{/s]} \\ P \text{ [bar]} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 2}$$

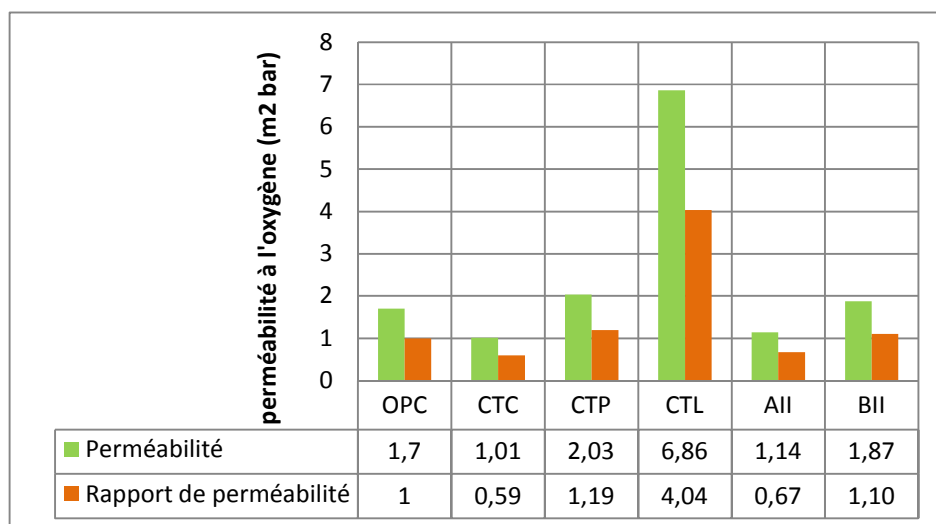


Figure V-1 Perméabilité et degré de perméabilité à l'oxygène des mortiers étudiés

V.1.1 Effet du type et taux d'ajout sur la perméabilité aux gaz

Le taux ainsi les caractéristiques physico-chimiques des ajouts minéraux (composition chimique, finesse), en raison de leurs influences sur la structure du réseau de pores capillaires, exerce une grande influence sur la perméabilité aux gaz.

Sur la figure V.I, on remarque que la perméabilité aux gaz est particulièrement sensible au type d'ajout utilisé, en effet la perméabilité intrinsèque augmente avec un fort taux d'ajout laitier et en seconde position en présence de pouzzolane passe de $1,7.10^{-17}m^2$ pour le CEMI (OPC) à $6,86.10^{-17}m^2$ pour le ciment témoin au laitier (35%). Par contre, le calcaire présente une excellente résistance au passage de l'oxygène ($1,01.10^{-17}m^2$).

Le laitier et la pouzzolane, utilisés en remplacement du clinker lors de la formulation des liants binaires et ternaires, ont permis d'augmenter leurs perméabilité à l'oxygène, ils présentent plus de perméabilité intrinsèque.

Selon (Nagataki and Ujike, 1986), les cendres volantes diminuent la perméabilité aux gaz si le taux de remplacement du ciment est inférieur à 10% ou 20%. Pour des taux de remplacement plus élevés (30% et 50%), les cendres volantes ont plutôt pour effet d'augmenter la perméabilité aux gaz. C'est le même phénomène constaté dans notre cas, pour le CT Pouzzolane (35%), ou nous avons enregistré un taux de perméabilité plus grand par rapport au ciment témoin (CEMI) de plus de 67% (Figure V.1).

En fait, introduire des ajouts à activité Pouzzolanique importante, associés à une courte durée de mûrissement retarde l'hydratation ; par conséquent on constate une influence négative sur la structure du réseau de pores capillaires, exerçant un grand impact sur la perméabilité à

l'oxygène, car la perméabilité est théoriquement une propriété intrinsèque d'un matériau poreux, indépendante de la nature du fluide migrant et de la géométrie de l'échantillon. Cependant, la microstructure des matériaux cimentaires évolue avec l'avancement de l'hydratation (duré de mûrissement plus long), ce qui est en concordance totale avec des recherches récentes (De Larrard, 2000) (Jaafar, 2003).

Enfin, nous pouvons alors admettre que les mortiers faiblement poreux sont en général plus durables puisque leur faible perméabilité retarde la pénétration de l'eau et des autres agents potentiellement agressifs (sulfates, CO_2 , Cl^- , etc.) (Nagataki and Ujike, 1986).

V.2 Caractérisation expérimentale des dégradations

V.2.1 Carbonatation accélérée

L'essai consiste à placer des échantillons dans une enceinte hermétique régulée en humidité relative, en température et en concentration de CO_2 . Les valeurs de ces trois paramètres, ainsi que les traitements que subissent les échantillons avant leur mise en enceinte, varient selon les laboratoires et les normes en vigueur dans chaque pays. En France, cet essai fait l'objet de la norme XP P 18-458 [XP P 18-458, 2008]. Pour les deux types d'essais, le processus de carbonatation est caractérisé par pulvérisation à la phénolphthaléine après 28 jours de cure dans des conditions normalisés pour une période de carbonatation accélérée de 15 jours.

V.2.1.1 Détection par pulvérisation à la phénolphthaléine

La plus répandue de techniques utilisées pour quantifier la cinétique de carbonatation est la détection d'une limite en deçà de laquelle le pH avoisine 9 appelées front de carbonatation détecté par le virage coloré de la phénolphthaléine. Cette dernière est répandue sur un échantillon fraîchement fendu, la partie non carbonatée se colore alors en rose tandis que la partie carbonatée reste incolore (Figure V.2).

L'avantage de cette technique est qu'elle révèle une ligne d'équipH (pH autour de 9) correspondant à la valeur limite de pH en dessous de laquelle il y a risque de corrosion (Saeki et al., 1983) ; (Kashino, 1984). En revanche, elle présente un inconvénient majeur qui consiste en le fait que la corrosion des armatures peut démarrer à un pH supérieur à 9. En effet, sachant que le dé-passivation des armatures peut se produire pour un pH égal à 11,4 (Parrott, 1987), il est probable que la zone où il y a risque de corrosion soit plus profonde dans le matériau que le front relevé par la phénolphthaléine (pH = 9 à ± 1 unité pH près).

La Figure V.2 présente un schéma représentatif d'une éprouvette carbonatée et pulvérisée par la phénolphtaléine.

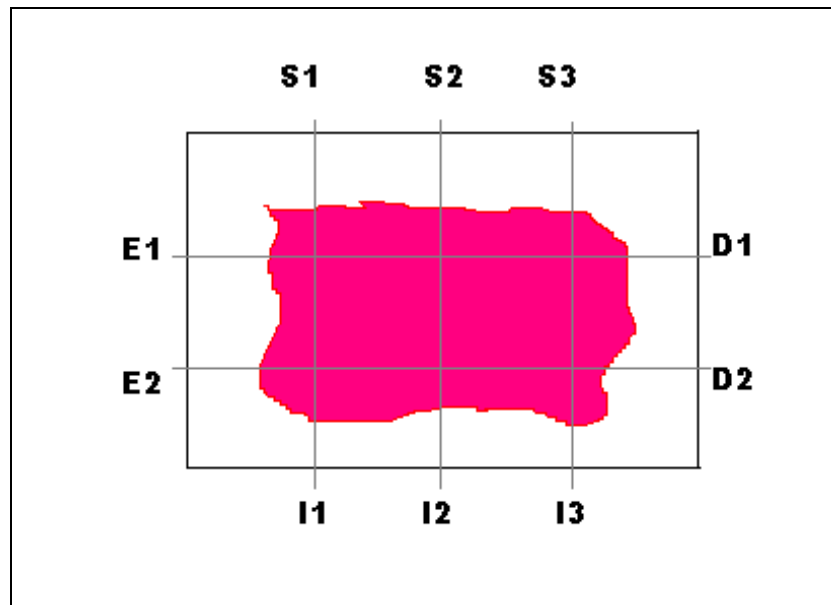


Figure V-2 Schémas représentatifs de mesure de carbonatation au périmètre d'une éprouvette

Les valeurs moyennes de carbonatation des éprouvettes de mortiers testés sont enregistrées sur le Tableau V.1.

Tableau V-1 Valeur moyennes des zones carbonatées (cm)

Liant	Ajout	S1	S2	S3	I1	I2	I3	E1	E2	D1	D2	Valeurs moyennes
CEM I (OPC)	/	0,30	0,30	0,23	0,20	0,20	0,20	0,30	0,27	0,33	0,33	0,27
CTc	35 % Calcaire	0,20	0,30	0,23	0,23	0,23	0,20	0,20	0,27	0,37	0,30	0,25
CTp	35 % Pouzzolane	0,60	0,57	0,53	0,33	0,33	0,37	0,40	0,37	0,47	0,37	0,43
CTl	35 % Laitier	0,60	0,67	0,70	0,50	0,47	0,50	0,60	0,57	0,63	0,60	0,58
A II	17,5% Cal+ 17,5% Pouz	0,37	0,33	0,37	0,30	0,27	0,30	0,30	0,33	0,33	0,27	0,32
B II	17,5% Cal+ 17,5% Lait	0,63	0,53	0,57	0,37	0,40	0,43	0,50	0,53	0,53	0,60	0,51

Les valeurs moyennes de profondeurs et les rapports de carbonatation des éprouvettes testés sont représentés sur la Figure V.3.

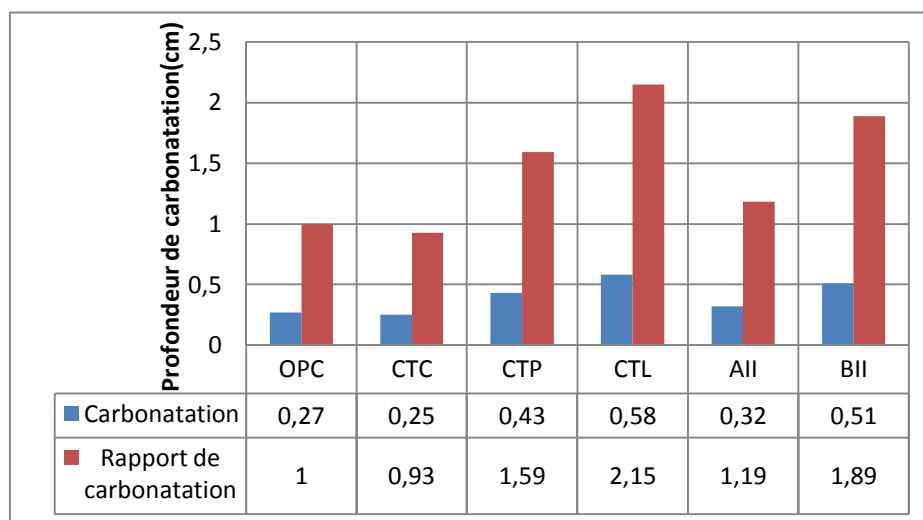


Figure V-3 Degré et rapport de carbonatation des éprouvettes de mortiers : témoin, liants binaires et liants ternaires

Il ressort de cette synthèse de résultats de travaux sur la carbonatation des mortiers à base de ciments binaires et ternaires à la pouzzolane et au laitier de haut-fourneau en présence de l'ajout calcaire (Figure V.3) que ces deux additions minérales diminuent la résistance des matériaux cimentaires à la carbonatation. Toutefois, les taux de substitution à partir desquels leur effet devient significatif diffèrent selon les auteurs :

Litvan et Mayer (Litvan and Meyer, 1986) montrent que des bétons à base de ciment au laitier de haut-fourneau se carbonatent, après dix-huit années d'exposition en conditions naturelles, d'environ 70 % plus que des bétons au ciment Portland. Selon Osborne (Osborne, 1986), des bétons à 70 et 80 % de substitution massique du ciment Portland par du laitier de haut-fourneau se carbonatent fortement; ces résultats sont en concordance avec nos résultats expérimentaux, examinant les résultats inscrits au niveau du Tableau V.1, qui montre la profondeur de carbonatation tout autour des éprouvettes testées et la figure V.5, on remarque que les échantillons les plus affectés par ce test accéléré sont ceux qui contiennent plus de laitier, entre 89% pour le ciment ternaire et 115% pour le ciment binaire, en deuxième lieu ceux à base de pouzzolane soit combiné ou seul (19% pour le ciment ternaire et 59% pour le ciment binaire), les échantillons les plus résistants à la carbonatation même par rapport au ciment témoin sont ceux qui contiennent plus de calcaire (-7% pour le ciment binaire).

Les mortiers à base de ces ajouts ont une teneur en clinker réduite dans la mesure où une partie est remplacée par la pouzzolane ou le laitier de haut-fourneau. Par conséquent, ils ont une faible quantité de Portlandite. Sachant que la cinétique de carbonatation est plus importante lorsque la quantité de Portlandite (principal produit carbonatable) présente est plus

faible, la cinétique de carbonatation est donc accélérée en présence de pouzzolane et de laitier de haut fourneau. De surcroît, les mortiers à base de ces ajouts ont une faible teneur en Portlandite, car celle-ci réagit avec la silice contenue dans les ajouts actifs, de sorte qu'une plus petite quantité de CO_2 est nécessaire pour consommer toute la Portlandite en produisant du CaCO_3 (Neville et al., 2000). Ce qui peut justifier aussi la carbonatation réduite des ciments contient plus de calcaire.

À travers ces résultats, on constate que la profondeur de carbonatation est en relation linéaire avec le degré de perméabilité à l'oxygène, ces résultats sont en concordance totale avec la littérature (Gräf and Grube, 1986).

V.2.2 Étude du comportement des mortiers face aux milieux agressifs

V.2.2.1 Préparation et Conservation des Éprouvettes

Le mortier étudié dans ce travail expérimental est réalisé conformément à la norme EN 196-1, il est identique à celui du chapitre précédent (mortier normal). Les échantillons sont démoulés après 24h et conservés dans l'eau (99% d'humidité relative, 20°C) pendant 28 jours, puis ils sont conservés en salle climatisée (50% d'humidité relative, 20°C) jusqu'obtention d'une masse constante. Ensuite, ils sont immergés dans les deux solutions agressives, les échantillons conservés dans l'eau servent de témoin et ceci pendant toute la période de conservation choisie. Les échantillons sont ensuite sortis des bains de conservation et mis à nouveau en salle sèche pendant 28 jours environ, durée nécessaire à la stabilisation des masses.

V.2.2.2 L'auscultation visuelle des surfaces des échantillons

pour une période d'immersion de 56 jours des deux types de mortiers à base des ciments ternaire (types A et B), la surface des échantillons ne présente aucun signe d'altération par contre pour une période plus prolongée (200 jours), les grains de sable se retrouvent très peu liés par la matrice cimentaire et se détachent très aisément, Les mortiers exposés à l'acide sulfurique développent un dépôt extérieur dense de gypse, l'action expansible du gypse est responsable de l'ouverture progressive de la structure du matériau par dislocation de sa surface, tandis que, ceux exposés à l'acide chlorhydrique développent une couche extérieure de couleur jaune (figure (photo) V.17).

V.2.2.3 Caractérisation des Dégradations

Les principales techniques de caractérisation des dégradations utilisées sont la mesure de : la perte de masse, la chute de résistance, la profondeur de l'alcalinité réduite, la microporosité et la perte de portlandite à travers l'analyse thermogravimétrique (ATG).

À noter que, pour casser en compression ou en flexion les éprouvettes exposées aux milieux agressifs, une plaque protectrice plus au moins rigide est placée sur les deux faces d'appuis, pour permettre la bonne application de la charge et mieux caractériser la résistance intrinsèque du mortier.

V.2.2.3.1 Perte de masse et de résistance

L'attaque des matériaux cimentaires par les sulfates et les chlorures sont des processus très complexes, plusieurs facteurs interviennent tels que : le type de ciment, le type de cation lié au sulfate, la concentration en sulfate, les ajouts minéraux utilisés et la période d'exposition peuvent affecter la résistance des mortiers. C'est dans ce sens que cette partie expérimentale étudie la durabilité des mortiers à base de ciment ordinaire, des ciments binaires et des ciments ternaires avec ajouts cimentaires utilisés en substitution partielle.

Dans cette partie du chapitre V, des écomortiers ont été mis en contact avec deux types d'acides, sulfurique (concentration initial 37%) et chlorhydrique (concentration initial 96%) de pH 4 afin de simuler l'agression et saisir la contribution de chaque type d'ajout face aux milieux agressives. Le but du travail est la comparaison de la stabilité des éléments majeurs composant la matrice cimentaire, et déduire la composition chimique, la combinaison massique favorable vis-à-vis de l'attaque chimique et puis déduire la composition la plus stable dans tel environnement.

Les échantillons ont été exposés pendant 56 et 200 jours dans les deux milieux agressifs : acide chlorhydrique HCl (1%) et acide sulfurique H₂SO₄ (3,5%). Afin d'attaquer les échantillons, les deux sont de loin supérieures à celles rencontrées dans les eaux pluviales (la pluie acide), dans certains sols, certaines eaux souterraines et certaines nappes aquifères. Elles sont choisies pour que la cinétique soit compatible avec des délais raisonnables. Les résultats obtenus de la perte de masse (56 et 200 jours) et de résistance (200 jours) pour les différents liants et pour les mêmes bains de conservation sont représentés sous forme de Figures (V.4 /V.15). On observe:

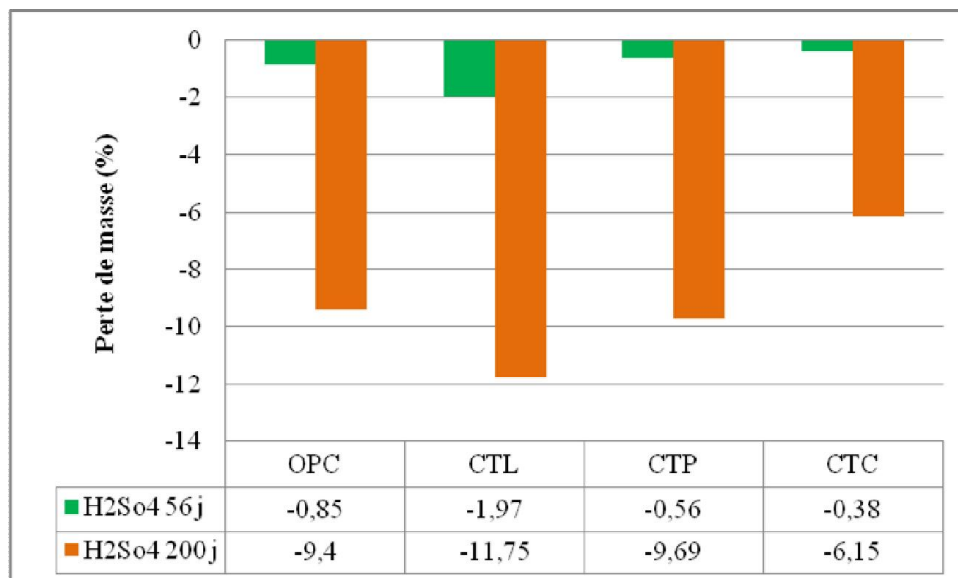


Figure V-4 Pertes de masse des ciments témoins immergé dans (H2SO4)

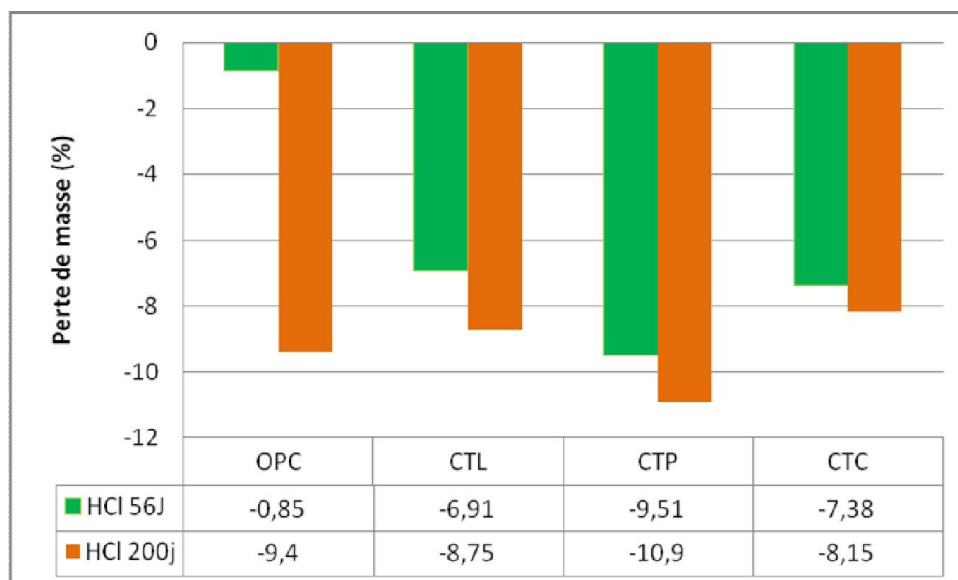


Figure V-5 Pertes de masse des ciments témoins immergé dans (HCl)

Pour les mortiers immergés dans le HCl « 1% », après 2 mois (56 jours) d'immersion, les hydrates de ciment ternaire à base de pouzzolane/calcaire (Type A) présentent une chute de masse plus au moins importante, atteignant les 9% à 56 jours et 13.16% après 200 jours d'immersion et une chute de résistance considérable qui attend les 60%, a un degré moins les combinaisons ternaires (Type B) qui contiennent du laitier de haut fourneau /calcaire, atteignant au maximum 5,85 à 56 jours et 7.11% après 200 jours, les mortiers témoins (OPC et liants binaires) ont des grandeurs de perte de masse et chute de résistance intermédiaires.

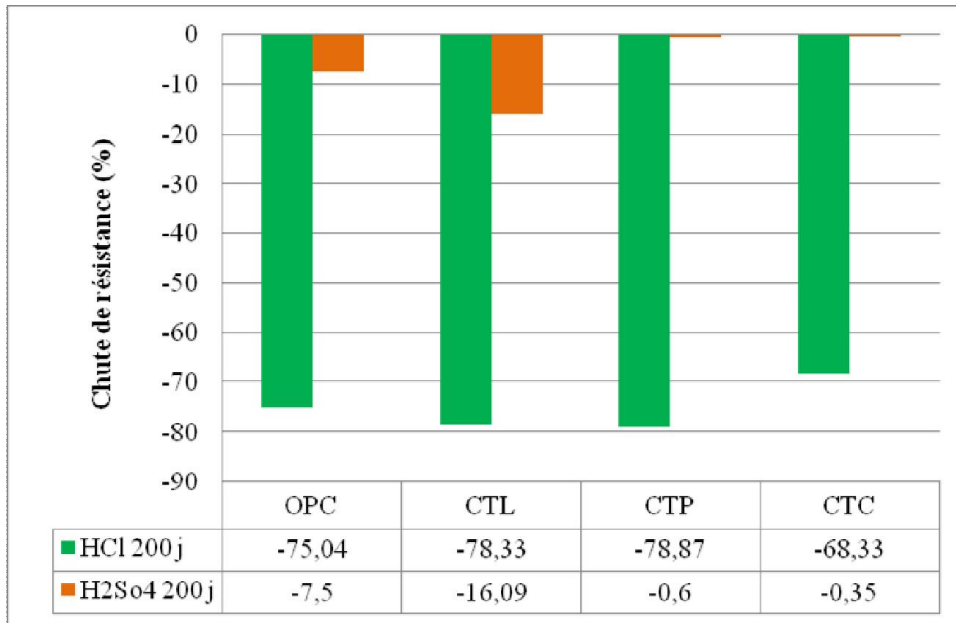


Figure V-6 chutes de résistance à la compression des ciments témoins

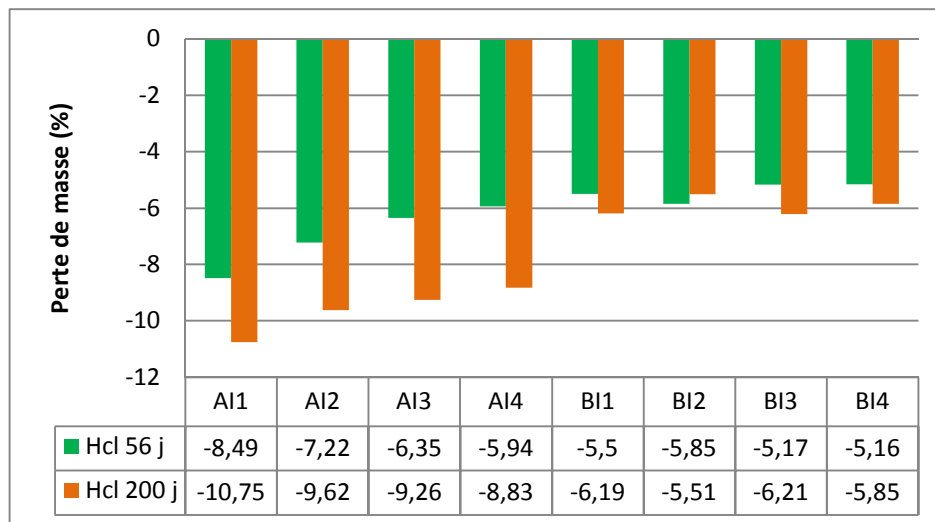


Figure V-7 Pertes de masse des ciments ternaires type I immergé dans (HCl)



Figure V-8 Pertes de masse des ciments ternaires type I immergé dans (H₂SO₄)

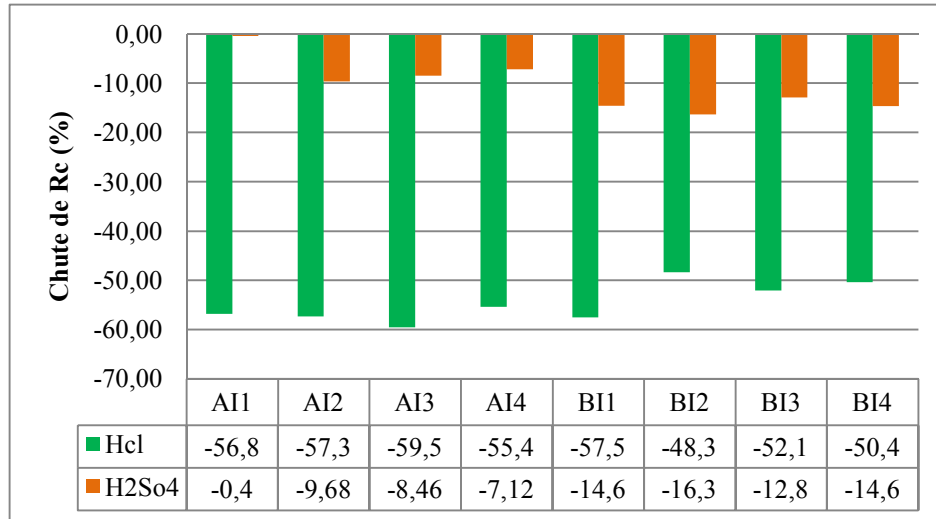


Figure V-9 chutes de résistance à la compression des ciments ternaires type I

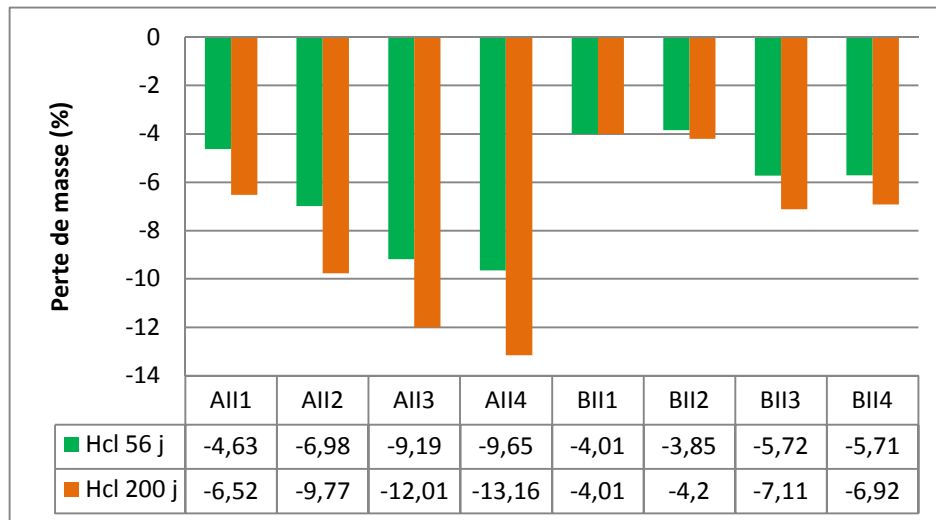


Figure V-10 Pertes de masse des ciments ternaires type II immergé dans (HCl)

Par contre, l'immersion dans la solution H₂SO₄ « 3,5% » pour la même période est en faveur des ciments ternaires contiennent plus de pouzzolane et calcaire (Type A), qui ne dépasse pas une perte de masse de 1,04% à 56 jours et entre 3 et 9 % après 200 jours d'immersion et une chute de résistance entre 3 et 12%. Ensuite; les ciments ternaires qui contiennent le laitier et le calcaire (Type B) se présentent en deuxième rang avec une perte de masse de 2,41% à 56 jours et 13,94% après 200 jours d'immersion et une chute de résistance de 27,26%.

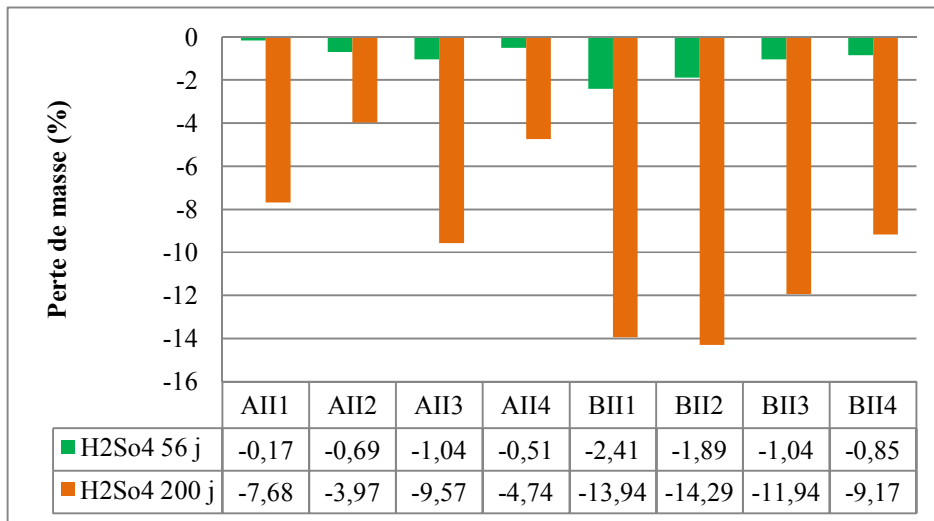


Figure V-11 Pertes de masse des ciments ternaires type II immergé dans (H₂SO₄)

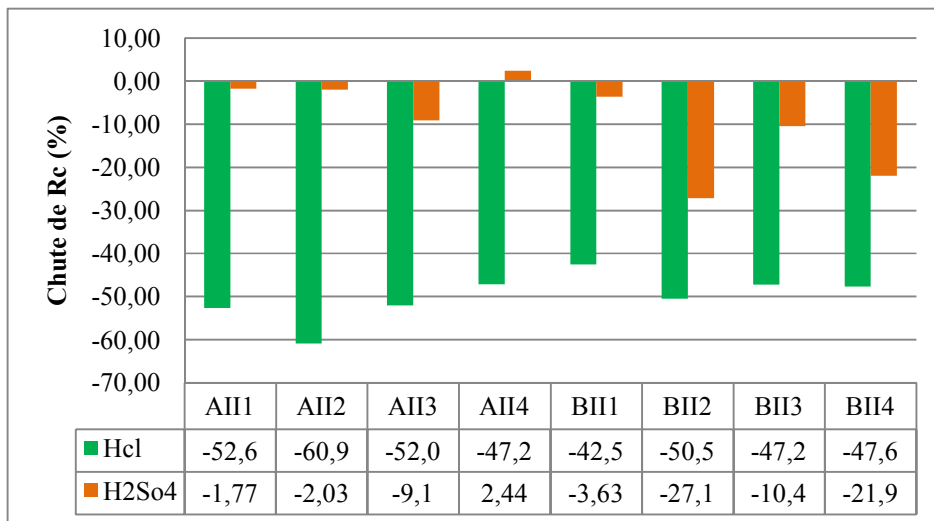


Figure V-12 chutes de résistance à la compression des ciments ternaires type II

Notons que plus le taux des ajouts actifs est important, plus le degré de résistance face aux milieux agressifs est considérable, vu la perte de masse et de résistance du ciment témoin dans les deux solutions agressifs. Le deuxième résultat important est le comportement différent des deux types d'ajouts actifs en combinaison avec le calcaire qui en faveur des ciments ternaires type A dans les bains de l'acide sulfurique (H₂SO₄) et en faveur des ciments ternaires type B dans les bains de l'acide chlorhydrique (HCl).

Faisons une comparaison entre les résultats de perte de masse et de résistance par rapport au facteur variable (SSB), on constate que ce facteur n'a pas une influence dans un même sens, elle est parfois en faveur des valeurs basses (3500cm²/g) et d'autres fois en faveur des combinaisons à base des ajouts à forte surface spécifique (5500cm²/g).

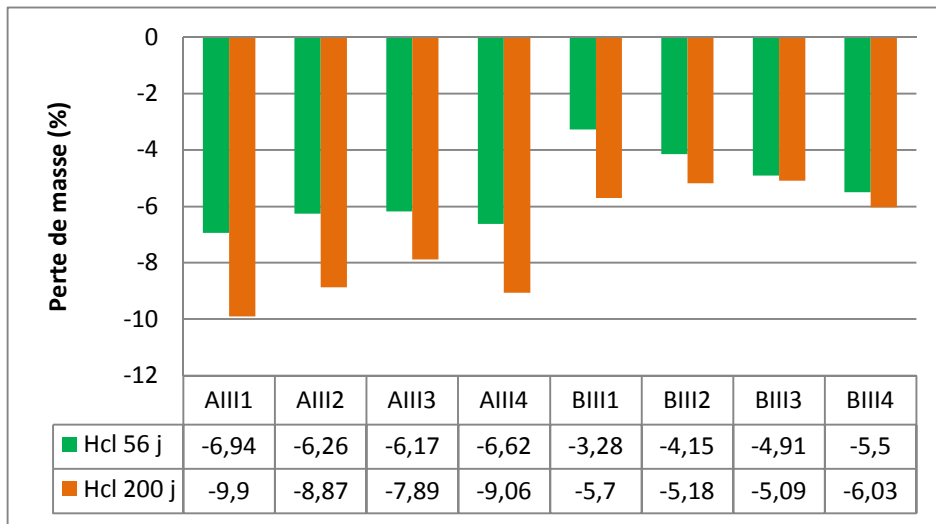


Figure V-13 Pertes de masse des ciments ternaire type III immergé dans (HCl)

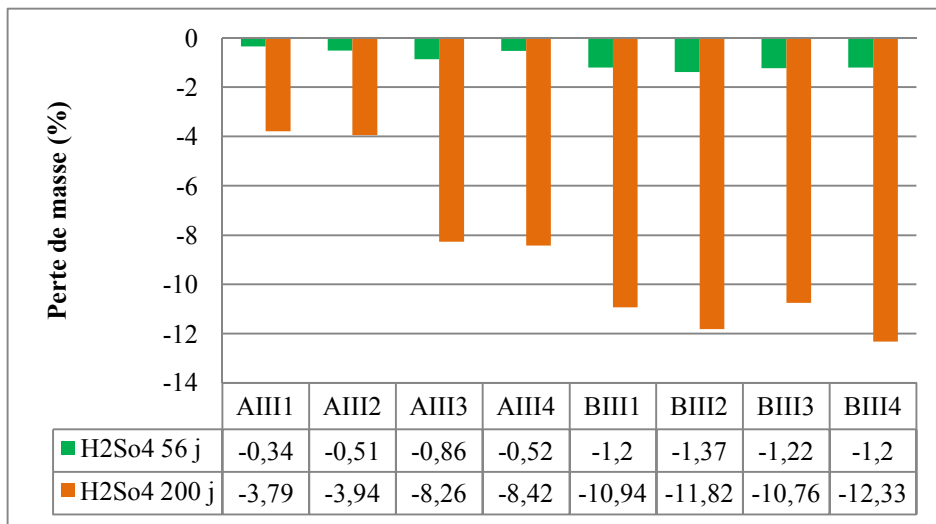


Figure V-14 Pertes de masse des ciments ternaire type III immergé dans (H₂SO₄)

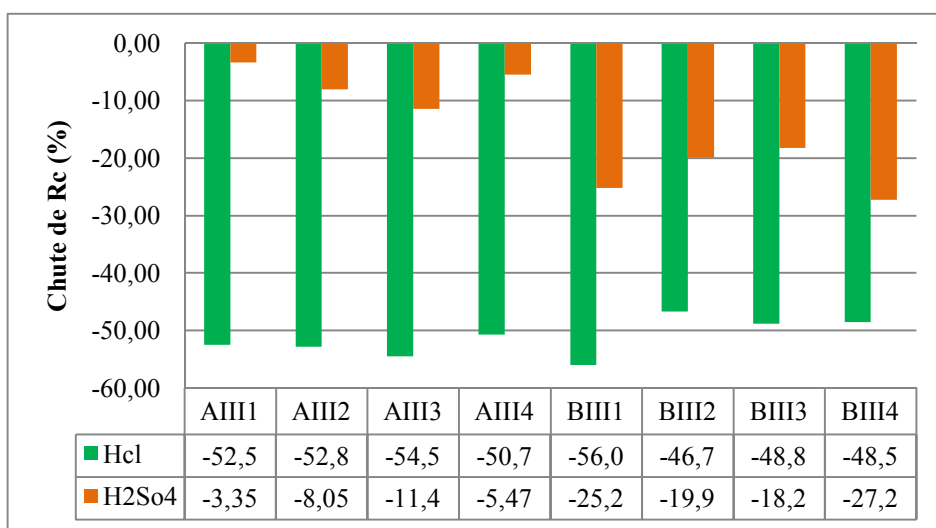


Figure V-15 chutes de résistance à la compression des ciments ternaire type III

V.2.2.3.2 Détermination de la profondeur d'alcalinité réduite

La profondeur de l'alcalinité réduite du mortier a été déterminée par pulvérisation avec une solution de phénolphthaléine (0,1g dans 50ml d'éthanol+ 50ml eau distillée) sur les cassures fraîches des échantillons obtenues par flexion. Des photographies de la section examinée sont montrées dans la Figure V.13. Les valeurs de la profondeur de l'alcalinité réduite après 200 jours d'immersion dans les solutions agressives sont enregistrées sur le Tableau V.2.

Pour les échantillons conservés dans le même bain d'acide sulfurique à une concentration de 3,5%, les mortiers à base de laitier ont une profondeur d'alcalinité réduite faible. La profondeur varie entre 1 et 3mm. Pour ceux exposés à l'acide chlorhydrique (1%), la profondeur varie entre 1 et 4mm. Pour les échantillons à base de pouzzolane, la plus petite est celle du mortier AIII (2 mm) conservé dans l'acide chlorhydrique et la plus grande est celle du mortier AI, conservé dans le même acide (8mm).

Tableau V-2 Profondeurs de l'alcalinité réduite des mortiers à base de ciments ternaires (mm)

Mortier	H ₂ O	H ₂ SO ₄ (3,5%)	HCl (1%)
AI	0	6	8
BI	0	3	4
AII	0	5	5
BII	0	2	2
AIII	0	4	3
BIII	0	1	1

Les résultats présentés dans le Tableau V.6 indiquent, dans le cas de l'acide chlorhydrique à 1%, que la profondeur de l'alcalinité réduite est corrélée à la quantité de fillers de calcaire présente dans le liant. En effet, plus la quantité de fillers de calcaire est importante, plus la profondeur d'alcalinité réduite est importante (mortier III < mortier II < mortier I). Bien que dans le cas du H₂SO₄, les mortiers à base de laitier présentent la profondeur d'alcalinité réduite la plus importante.

Jauberthie et Rendell (Jauberthie et al., 1998a) ont montré que la dureté Vickers sur la surface est en corrélation avec la profondeur d'alcalinité réduite. En effet, dans le cas de l'échantillon exposé à l'acide sulfurique, la dureté est réduite en surface, mais aux profondeurs supérieures à 2 mm, le micro dureté est pratiquement identique à l'échantillon témoin immergé dans l'eau. En revanche, la dureté de l'échantillon immergé dans le l'acide chlorhydrique est diminuée de manière significative jusqu'à une profondeur de 5 millimètres. La profondeur d'alcalinité réduite est donc liée à la quantité de fillers de calcaire : elle croit avec la quantité de calcaire; ce qui nous oblige à limiter le taux de cet ajout dans la production des ciments ternaires destiné à des environnements fortement agressifs.

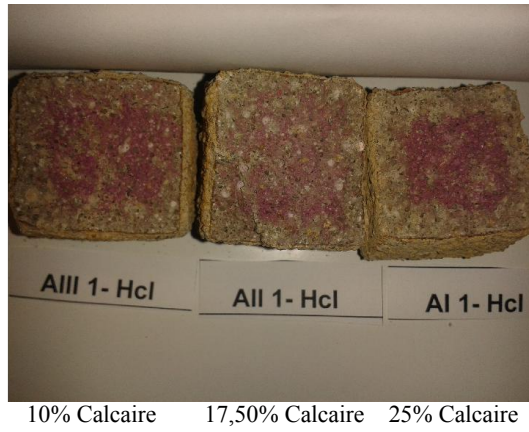


Figure V-16 Profondeurs de l'alcalinité réduite des mortiers type A (HCl 1%)



Figure V-17 Profondeurs de l'alcalinité réduite des mortiers types A et B (H₂SO₄ /HCl)

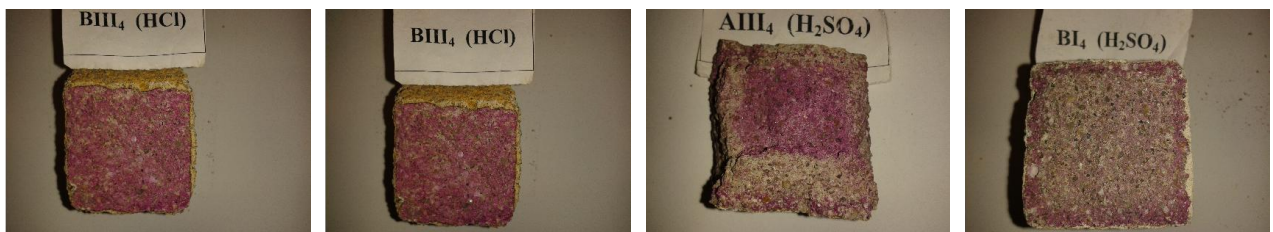


Figure V-18 Profondeurs de l'alcalinité réduite des mortiers types A et B (H₂SO₄ /HCl)

V.2.2.3.3 Altération de microporosité aux conditions de cure agressive

Les porosités accessibles au mercure des mortiers sains et conservés dans des milieux chimiquement agressifs (H₂SO₄ et HCl) sont enregistrées au Tableau V.3 et présentées aux Figures V.19 jusqu'à V.25. Les liants choisis pour ce test sont de surface spécifique fixe (3500 cm²/g).

Le processus d'attaque chimique des solutions agressives est réputé pour diminuer les phases hydratées et augmenter par conséquent la porosité par dégradation des hydrates des pâtes de ciments durcis. Les tests ont été faits sur des échantillons suffisamment affectés par les milieux agressifs.

Les ajouts cimentaires interviennent au niveau de la microstructure de la pâte de ciment Portland tout en raffinant encore plus la distribution poreuse. La porosité totale est plus ou moins intacte. D'après (Baroghel-Bouny 1994) et (De Larrard, 2000) la porosité totale n'est d'ailleurs pas le facteur principal qui gouverne les propriétés du transfert ; la distribution des tailles de pores est probablement le facteur prédominant.

Tableau V-3 valeurs de MIP après immersion dans des milieux agressifs

U	AII			AII 1			AIII 1			AIV
	Eau	H ₂ SO ₄	HCl	Eau	H ₂ SO ₄	HCl	Eau	H ₂ SO ₄	HCl	
Volume total d'intrusion =	0.0658	0.0723	0.0751	0.0646	0.0652	0.0737	0.0621	0.0690	0.0728	0.0704
Surface totale des pores =	6.353	8.510	7.331	7.729	8.663	8.139	8.600	8.628	6.684	8.918
Diamètre moyen de pore (volume) =	0.0691	0.0730	0.0773	0.0614	0.0587	0.0744	0.0500	0.0612	0.0953	0.0560
Diamètre moyen des pores (Air) =	0.0201	0.0129	0.0194	0.0164	0.0141	0.0152	0.0139	0.0166	0.0173	0.0160
Diamètre moyen des pores (4V/A) =	0.0414	0.0340	0.0410	0.0334	0.0301	0.0362	0.0289	0.0320	0.0436	0.0316
Densité en poudre à 14.50 psia =	2.1634	2.1197	2.1397	2.1388	2.1198	2.1229	2.1638	2.1235	2.1441	2.1224
Densité apparente (squelettique) =	2.4679	2.4754	2.5200	2.4517	2.4448	2.4977	2.4796	2.4763	2.5113	2.4800
Porosité =	13.9646	15.1746	15.9110	13.6701	13.7454	15.5466	13.3507	14.5991	15.4571	14.8663
Volume de tige utilisé =	36	35	55	41	48	50	23	36	33	36

En effet, au vu des résultats expérimentaux, les échantillons présentent une évolution vers plus de porosité après une conservation une année dans de milieux acides (HCl et H₂SO₄), ces résultats sont représentés dans les deux Figures (V.15 et V.16) où on remarque que les mortiers à base de ciments ternaire contiennent de la pouzzolane sont moins résistants à la solution agressive (HCl) avec un pic important à 0,08 µm au contraire à ceux aux ciments ternaires qui contiennent du laitier des hauts fourneaux résistent moins à la solution (H₂SO₄) et qui présente un pic très important à 0,07µm, ces résultats confirment les résultats de la perte de masse et de résistances (& V.3.2.4). Il est logique de constater une évolution différente de porosité, le degré d'évolution de porosité dépend de la nature de l'addition minérale utilisée.

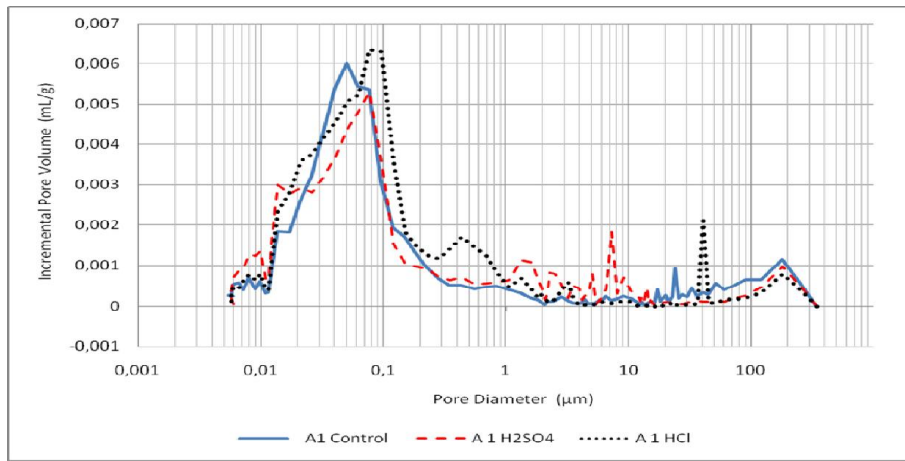


Figure V-19 Évolutions de la porosité et de la distribution de la taille des pores dans de différents milieux de conservation (Mortiers Type A)

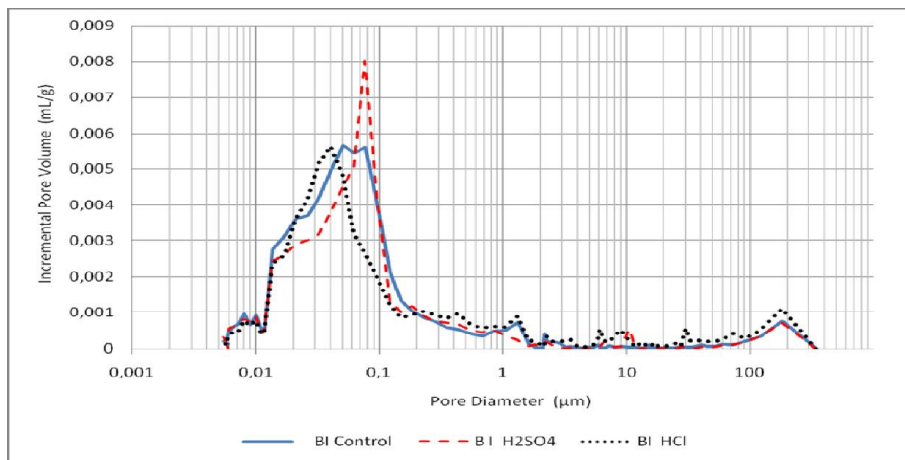


Figure V-20 Évolutions de la porosité et de la distribution de la taille des pores dans de différents milieux de conservation (Mortiers Type B)

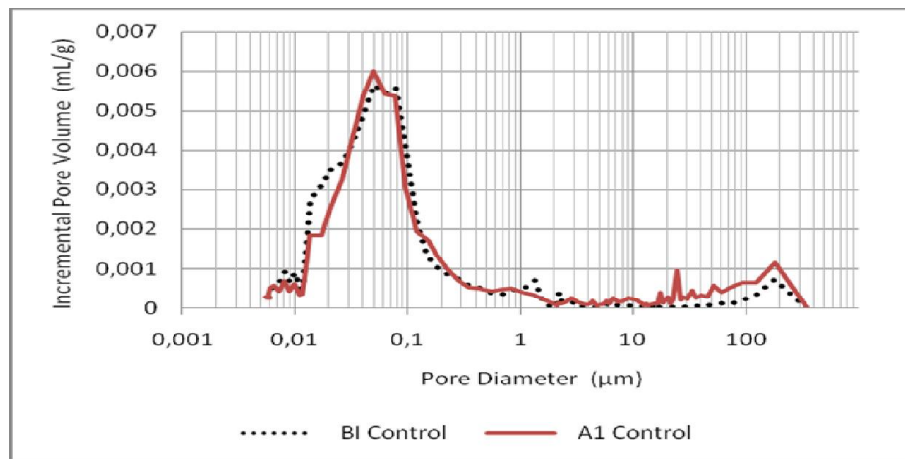


Figure V-21 Évolutions de la porosité et de la distribution de la taille des pores des mortiers témoin

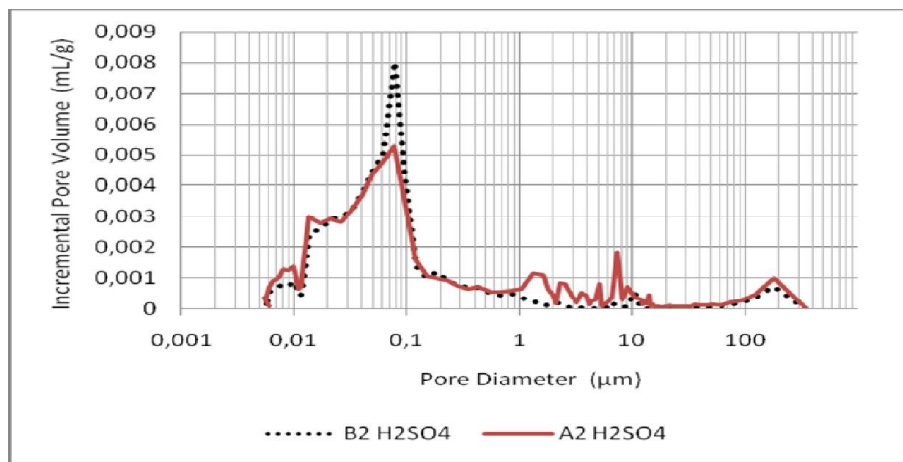


Figure V-22 Évolutions de la porosité et de la distribution de la taille des pores des deux types de mortiers (H₂SO₄)

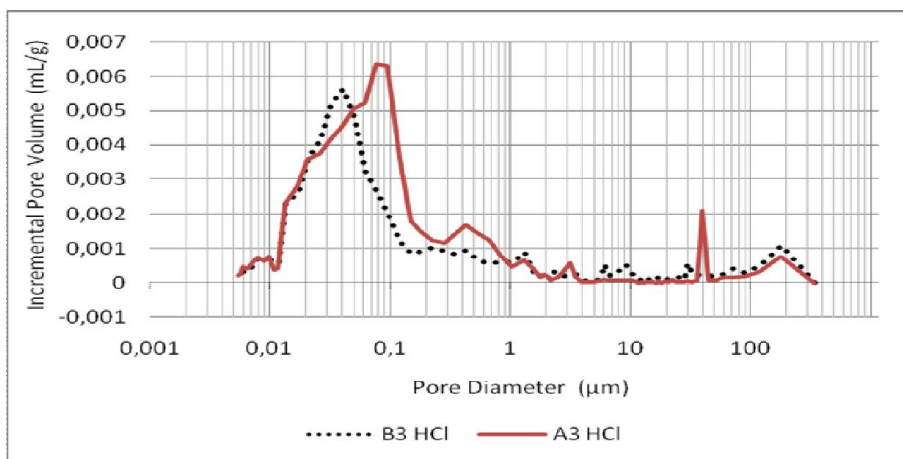


Figure V-23 Évolutions de la porosité et de la distribution de la taille des pores des deux types de mortiers (HCl)
 Prenant l'exemple des liants type A, on remarque plus de résistances face au milieu agressif (H₂SO₄) lorsque le taux de calcaire tend vers le maximum (25%), il présente pour le même pourcentage le pic le moins large pour les mortiers conservés dans le bain de (HCl).

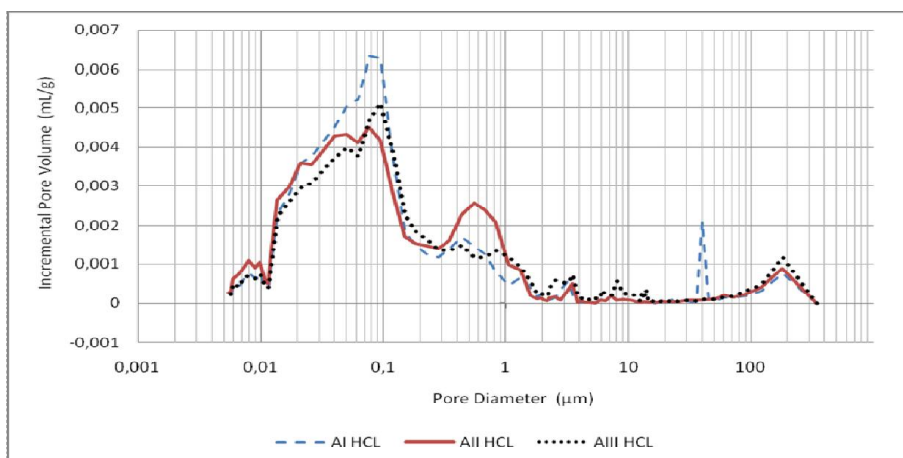


Figure V-24 Influences du % et du type d'ajout sur l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores des mortiers type A (HCl)

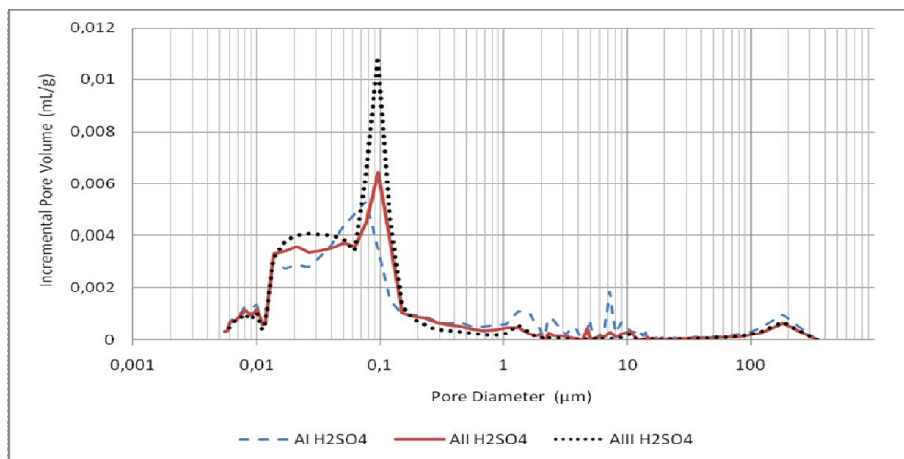


Figure V-25 Influences du % et du type d'ajout sur l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores des mortiers type A (H_2SO_4)

Néanmoins, dans le cas des acides forts ou des solutions d'acide faible fortement concentrées, l'effet Pouzzolanique devient négligeable, les silicates de calcium étant solubles à partir d'un pH de 9. La réaction Pouzzolanique n'offre aucun gain de performance par rapport au ciment ordinaire (Lea, 1956).

Face à une attaque acide, les mécanismes responsables de la durabilité semblent liés à la nature des grains anhydres résiduels et à la composition chimique de l'ajout minéral. Les essais de lixiviation menés par (Bertron et al., 2005b) BERTRON et al. (2005b) ont prouvé que les phases riches en silicium, aluminium et fer sont plus stables face à une attaque acide puisque ces éléments sont faiblement lixiviés et largement présents dans la zone dégradée, contrairement aux teneurs en calcium et en magnésium. De même, les phases anhydres du laitier de haut fourneau, ajout minéral le plus durable par rapport aux fumées de silice et aux cendres volantes, présentent une bonne stabilité au cours de l'agression. Les phases anhydres sont largement préservées dans l'ensemble de la zone dégradée.

Finalement, si on s'intéresse séparément à la résistance chimique régie par le coefficient de diffusion des ions chlorures et la porosité, on remarque que plus le taux de substitution du clinker par un ajout cimentaire actif augmente, plus la résistance chimique augmente ; cas des liants (AIII et BIII). Ceci revient à dire que l'augmentation de la quantité d'ajouts dans le mortier conduit à l'augmentation de sa résistance chimique, face aux environnements agressifs.

En contre partie, l'augmentation de la résistance mécanique du mortier est limitée par un taux de substitution du ciment par un ajout cimentaire précis, dépendant de la nature de l'ajout lui-même (Tableau V.3). Afin de mettre en évidence le dosage adéquat en ajout, la majorité des

auteurs (Saillio, 2012) testent les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés chimiques aux mêmes dosages.

L'introduction du laitier de haut fourneau granulé broyé peut consommer une grande partie de Portlandite fournie par le ciment Portland lors de son hydratation. Il réduit le pH du mélange et par conséquent améliore les résistances dans les milieux agressifs acides (Achoura et al., 2008).

De même, l'introduction de la pouzzolane naturelle d'origine volcanique, ajout minéral actif jouant un double rôle : il y a d'abord l'effet filler (ou de remplissage) caractérisé par une mouture poussée qui facilite leur pénétration entre les grains de ciment et la diminution du rapport E/C, ensuite l'effet Pouzzolanique correspondant à l'association partielle ou totale des fines avec l'eau et la chaux libérée par l'hydratation du ciment pour former d'autres hydrosilicates de calcium (Achoura et al., 2008). Ainsi, les bétons confectionnés à partir de ciments avec ajout de pouzzolane naturelle ultrafine, ont une compacité très élevée : réduction supplémentaire de la porosité et, par voie de conséquence, augmentation des caractéristiques mécaniques, frein à la pénétration des produits agressifs (Chaid et al., 2004).

Par contre, l'addition de taux important du calcaire dans le ciment ternaire (AI et BI) augmente la diffusion d'ions chlorures selon le taux de l'addition (Cochet and Sorrentino, 1993) (Bonavetti et al., 2000). En outre, et selon la littérature (Hartshorn et al., 1999), le problème grave lié à l'utilisation de calcaire dans le mortier de ciment ou dans le béton est la formation de thaumasite résultant de l'attaque des sulfates aux basses températures (en dessous de 15°C). Dans les pays arides et chauds comme l'Afrique du Nord et le Moyen-Orient, la température moyenne dépasse les 20°C, et la production du ciment Portland contenant jusqu'à 20% de filler calcaire s'est développée pendant les dernières années.

V.2.2.3.4 Analyse thermogravimétrique

Les modifications à la surface de mortier qui était en contact avec la solution de HCl ou d'acide sulfurique avec une concentration de 1 et 3,5% successivement sont examinées par analyse thermogravimétrique (ATG). La partie analysée est prélevée par broyage léger, peu de matière a été récoltée, elle à été finement broyée, passant en totalité au tamis de 50µm.

Les deux solutions agressives dégradent les surfaces des éprouvettes avec des grains du sable déchaussés. Entre les grains de sable, la surface est couverte d'une couche blanc très dense pour celle conservée à l'acide sulfurique (Figure V.17) et couleur jaune pour celles conservées dans l'acide chlorhydrique (Figure V.18).

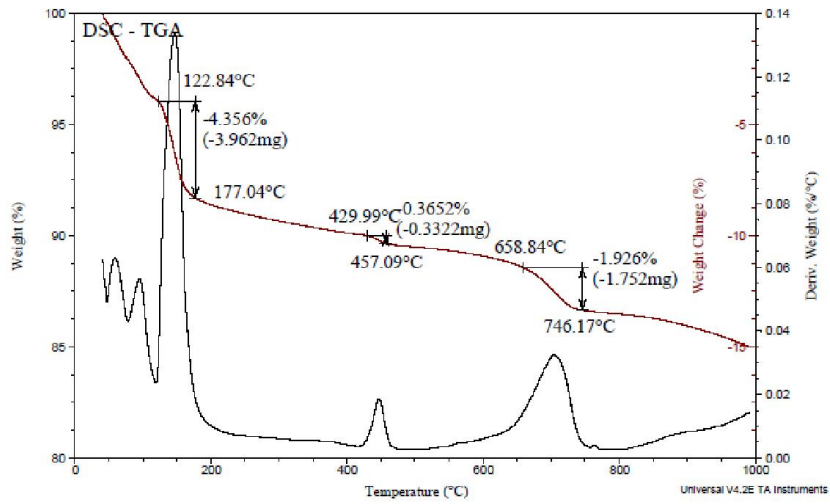


Figure V-26 Courbes ATG de la pâte de ciment AI après 200 Jours de temps de cure à la solution H₂SO₄ (3,5%)

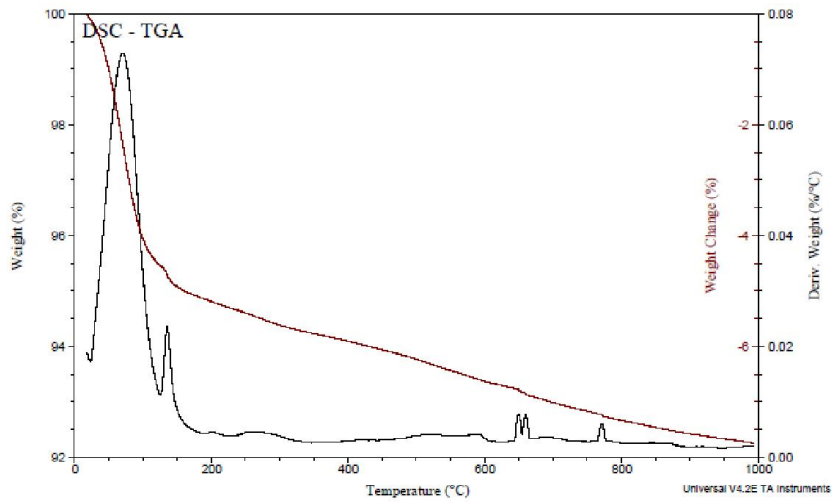


Figure V-27 Courbes ATG de la pâte de ciment AI après 200 Jours de temps de cure à la solution HCl (1%)

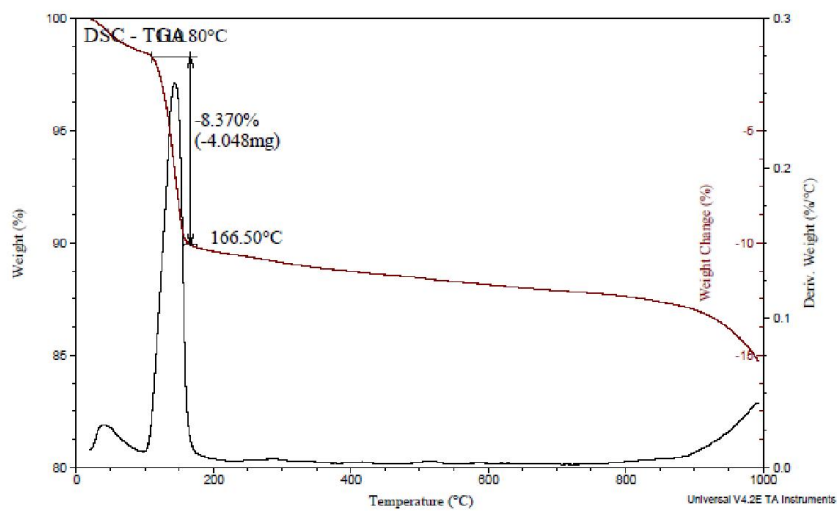


Figure V-28 Courbes ATG de la pâte de ciment BI après 200 Jours de temps de cure à la solution H₂SO₄ (3,5%)

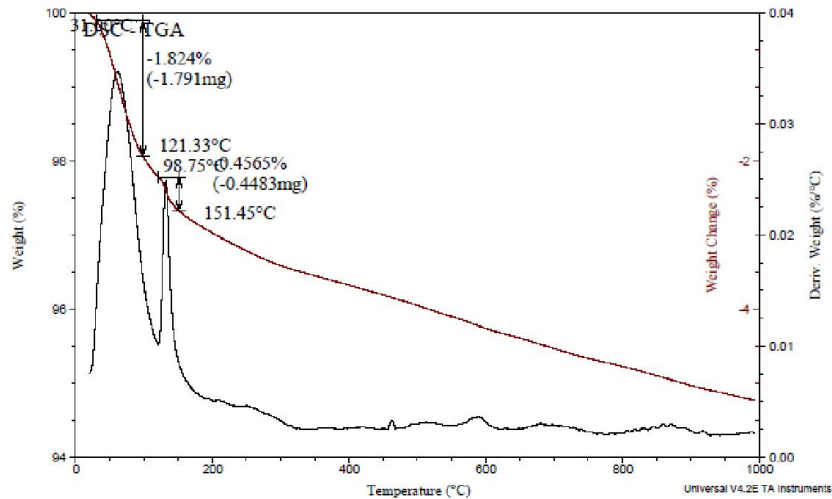


Figure V-29 Courbes ATG de la pâte de ciment BI après 200 jours de temps de cure à la solution HCl (1%)

L'ATG a confirmé la quasi-disparition de la Portlandite pour tous les échantillons sauf celle à base de pouzzolane en combinaison avec le calcaire conservé dans le bain de l'acide sulfurique à concentration (1%), ou l'on remarque aussi la présence de la calcite avec une perte de masse de 1,93% (figure V.26), ce résultat confirme la résistivité de l'ajout pouzzolane face à l'acide sulfurique affirmé précédemment (perte de masse, perte de résistance et microporosité).

L'acide sulfurique est un acide très agressif qui réagit avec la chaux libre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le mortier et forme un gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Cette réaction est associée à une augmentation du volume du mortier. Une action bien plus destructive est la réaction entre l'aluminat de calcium et les cristaux formés de gypse. Ces deux produits forment l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) ce qui peut justifier le pic important au niveau de la Figure V.28 (perte de 8%) qui correspond aux CSH et à l'ettringite, ce pic dépasse les 2% pour celle conservée dans l'acide chlorhydrique (figure V.29).

V.3 Conclusion

L'originalité de ce chapitre a été de mettre en évidence les différences entre la résistivité des matériaux cimentaires à la carbonatation et à l'exposition aux milieux agressifs. D'après les études antérieures (Saillio, 2012), la diffusion de gaz et des ions de sulfates ou chlorures se font au travers des pores contenant la solution interstitielle en équilibre avec les phases de la matrice cimentaire. La diffusion des ions chlorures dépend donc de paramètres comme la connectivité/tortuosité du réseau poreux, la résistivité et les capacités de fixation des matrices cimentaires.

Notre étude montre, que ces paramètres dépendants de la nature et du taux d'additions minérales utilisés, mais aussi du temps de cure à l'eau du matériau. De plus, les conditions extérieures (pH, concentration en ions, présence d'autres ions comme les sulfates, température...) peuvent influencer cette diffusion ou migration.

Le chapitre IV avait montré que l'utilisation de calcaire en combinaison avec la pouzzolane ou le laitier réduit la taille des pores et la connectivité du réseau poreux à long terme, par rapport à l'utilisation d'un CEM I seul. Il en résulte que plus le taux d'additions minérales est assez élevé plus la vitesse et le taux de diffusion seront faibles à condition que l'ensemble du liant puisse réagir (ce qui renvoie à des problèmes de cinétiques). Le réseau poreux se formant au cours de l'hydratation (Figure IV.57) les vitesses de diffusion dépend donc du taux d'hydratation des liants autrement dit du degré de réactivité Pouzzolanique (& V.3.2). Une corrélation linéaire entre les diamètres moyens des pores et le taux des ajouts actifs pour chaque type a ainsi pu être mise en évidence (Figure IV.60).

Cette étude a quantifié ces 2 types de contaminations (carbonatation et attaque en présence des solutions agressifs) et a montré les pertes d'équilibres lorsque la durée de conservation au sein de milieux agressifs augmente. Les phases AFt et les aluminiums incorporés dans le réseau de C-S-H peuvent se dissoudre pour former des sels de Friedel lors d'une augmentation en ions chlorures de la solution (Saillio, 2012).

Chapitre VI CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

VI.1 CONCLUSIONS GÉNÉRALES

VI.1.1 Introduction

L'objectif de ce travail de thèse était l'étude des effets du taux d'incorporation d'ajouts minéraux avec différentes surfaces spécifique sur les propriétés physiques et mécaniques et la durabilité des écomortiers élaborés selon de différentes combinaisons.

Dans ce contexte, notre choix s'est tout d'abord porté vers des matériaux disponibles localement (en Algérie) tels que : calcaire, Pouzzolane et le laitier des hauts fourneaux et qui sont largement utilisées au niveau des cimenteries algériennes, soit pour produire de ciment binaire, ternaire et parfois quaternaire. Réellement, n'existe-t-il pas de règles qui définissent l'utilisation des ajouts minéraux naturels ou artificiels en combinaison, pour produire ces types de ciments qui présentent des caractéristiques physiques, mécaniques et de durabilité bien définie, et ce afin d'arrêter les proportions optimales correspondantes.

Ainsi, pour mener à bien le développement de ciments ternaires résultants dans notre action expérimentale, les protocoles et les techniques de caractérisation de la microstructure, du comportement mécanique et de durabilité utilisés dans la littérature ont été dans un premier temps revus. Les plus pertinents et disponible ont été sélectionnés.

Dans un deuxième temps, les ajouts cimentaires utilisés (calcaire, pouzzolane et laitier), ainsi les mortiers élaborés ont été caractérisés finement. L'étude microstructurale est caractérisée en particulier par une utilisation des techniques d'imagerie par MEB, analyses à rayons X, analyses thermiques gravimétriques et la technique de microporosité par injection de mercure, a amené à une compréhension et explication de plusieurs grandeurs expérimentales voir complexe à interpréter.

Étant donné le grand nombre d'expériences dans cette étude, il apparaissait nécessaire de regrouper les principaux résultats obtenus afin de distinguer l'évolution des différentes propriétés et grandeurs expérimentales du matériau en fonction du type de ciment utilisé et du temps de cure. Pour rappel, les mortiers ont été formulés avec le même rapport (E/L), le même sable (normalisé) et même clinker, tous ces paramètres fixes fournissent donc une base comparative. (Voir tous les Tableaux à partir du chapitre III).

Enfin, l'avantage apporté par les ajouts en combinaison sur les propriétés mécaniques à l'état durci a été évalué. Dans un premier temps, nous avons montré que tous les mortiers formulés à base de ciments ternaires ont des propriétés physiques et mécaniques convenables,

quelque mortier parmi eux permet de dépasser les performances mécaniques du ciment CEMI témoin sans ajout (OPC). Dans un deuxième temps, l'effet de l'activation mécanique (broyage poussé) sur les propriétés mécaniques et sur la durabilité a été évalué.

Il est important de rappeler que l'ensemble des ciments ternaires préparés même à un taux important en calcaire ont présenté un bon comportement mécanique. Donc l'incorporation des ajouts à côté du clinker peut améliorer au fur et à mesure du progrès technologique dans ce domaine. Après avoir réalisé certains essais typiques de caractérisation des ciments et mortiers, on a constaté les points suivants :

VI.1.2 Caractéristiques physiques

La croissance de la finesse des ciments avec ajouts engendre la croissance de la demande en eau de consistance notamment pour les mélanges à forte teneur en ajouts actifs (laitier et pouzzolane).

L'incorporation des ajouts minéraux provoque un changement sensible des caractéristiques physiques des liants préparés vus leurs natures différentes par rapport au clinker et même par rapport à eux même, il ya une demande en eau plus importante pour avoir une consistance normale, il provoque aussi de changements des délais de prise plus aux moins importants.

Cette consistance est en fonction du type, taux et finesse des ajouts utilisés. Au cours de notre action expérimentale, on obtient ainsi les temps de début et de fin de prise qui sont fortement influencés par les facteurs variables choisis durant notre expérience. Nous remarquons cependant, que le taux et la finesse élevés du calcaire influent d'une manière significative sur la consistance (besoin en eau inférieur), également sur les délais de prise, ou au fur et à mesure de la formation du gel d'hydrates, la croissance et l'interpénétration des C-S-H se traduisent par la prise plus au moins rapide de la matrice cimentaire contenant plus d'ajouts calcaires notamment les ciments de types AI, BI (25%).

D'après les résultats obtenus, on peut affirmer que les ajouts minéraux utilisés provoquent de faibles gonflements sur les éprouvettes de mortier normal. Le retrait est légèrement important, mais reste dans le domaine normalisé pour la totalité des échantillons étudiés.

Les retraits provoqués par les ciments avec ajouts pouzzolane et laitier dépassent ceux provoqués par le ciment Portland sans ajout (OPC) ($10\mu\text{m/m}$), d'après (BOUASKER et al., 2011) l'effet combiné de ces « additions » sur l'évolution du retrait chimique dépend du niveau d'avancement des réactions d'hydratation.

En revanche, le gonflement provoqué par le ciment témoin (OPC) est plus élevé que celui des ciments composés (188 $\mu\text{m}/\text{m}$). Le gonflement observé est dû à la constitution d'hydrates massifs comme la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dont la croissance fait pression sur l'ensemble de la structure et en provoque la dilatation. Ce gonflement s'oppose en partie au retrait et est lié à la quantité de chaux libres non hydratées restant après le début de prise.

VI.1.3 Caractéristiques mécaniques

La résistance à la compression sur mortier témoin CEM I est de 69 MPa après un an de cure à l'eau. Le CEM I a une hydratation rapide et quasi complète après 1 an de cure à l'eau (taux d'hydratation des phases anhydres proche à 90% pour la formation de C-S-H des pâtes saines) par rapport à celle des ciments binaire et ternaire. Cet avancement de l'hydratation de CEM I fait que la plupart de leurs propriétés se stabilisent rapidement (degré d'hydratation, R_c , porosité, taille et connectivité des pores... etc).

Les propriétés des matériaux cimentaires à ajout de laitier se stabilisent très lentement du fait de la faible réactivité des laitiers à court terme. Cette réactivité retard conduite à la formation lente de C-S-H produit par les réactions Pouzzolaniques ce qui procure à ces liants de bonnes propriétés de résistance à la compression à des échéances prolongées. En effet, pour les mortiers à base de ciments ternaires notamment ceux à fortes teneurs en laitier, prenant par exemple la résistance à la compression du mortier BIII (25% Laitier+10% calcaire) est de 49, 78 et 86 MPa après 28jours, 1 et 3ans de cure à l'eau successivement. Elle est la meilleure de tous les mortiers, ce mélange contient le taux optimal de substitution en laitier et calcaire. En revanche, les réponses des mortiers type AI qui contient un taux important en calcaire (25%) en présence de pouzzolane (10%) présente la plus basse résistances (32.5, 41 et 51 MPa) après 28jours, 1 et 3ans de cure à l'eau successivement, par rapport aux autres mortiers testés. Mais ils restent dans l'intervalle normalisés.

De ce fait, l'amélioration des performances mécanique augmente avec le taux d'ajout actif, elle a tendance à se diminuer avec sa diminution. Tenant en compte la variation de la surface spécifique des ajouts utilisés, le gain est remarquable et très significatif surtout pour les ciments ternaires à fortes teneurs en ajouts actifs, notamment ceux qui ont subi une activation mécanique importante ($\text{SSB} = 5500 \text{ cm}^2/\text{g}$).

L'activité Pouzzolanique jusqu'aux 7 jours est plus au moins en égalité (les mêmes réponses mécaniques), au-delà de ce délai, l'activité sera en faveur du laitier. Ce phénomène est dû à l'évolution de la réaction d'hydratation au cours de laquelle le laitier n'est activé

qu'une fois l'hydratation de la Portlandite est amorcée, en plus de sa réactivité chimique supérieure.

L'intervalle de l'utilisation du calcaire, en combinaison avec les deux ajouts actifs peut être élevé jusque 25%, car au-delà de cette valeur le liant aura une résistance inférieure à la résistance minimale garantie (30 MPa) à 28 jours (l'exemple CT calcaire avec 35% de calcaire seul).

Les hautes performances ont été obtenues pour les mortiers à base d'un liant binaire CT Laitier (35% de laitier) et des liants ternaires (25% laitier + 10% de calcaire).

Les mélanges qui contiennent un fort taux de calcaire activé mécaniquement jusqu'à 11000 cm²/g soit avec la pouzzolane ou le laitier réduisant ainsi sa porosité et servant, par conséquent, l'amélioration des performances mécanique à long terme (3 ans), qui est similaire à celle du mortier témoin à base de ciment témoin sans ajouts CEM I (Rc = 79 MPa).

Le deuxième paramètre influençant les propriétés mécaniques est la surface spécifique, ou on constate que l'activation mécanique des ajouts soit actif (laitier ou pouzzolane) ou inerte (calcaire), joue un rôle primordial vis-à-vis du comportement mécanique des mortiers notamment à long terme, ce qui confirme l'influence de ce paramètre sur le degré de réactivité des ajouts cimentaires en combinaison entre eux même en présence du clinker, prenant l'exemple des ciments type IV (AIV et BIV) (Tableau IV.11).

Le nombre et la diversité des résultats de ce travail expérimental, nous à conduit à calculé un rapport entre la réactivité de chaque un des ajouts actifs, ce rapport montre la contribution de l'ajout laitier par rapport à celle de la pouzzolane dans l'amélioration des performances mécanique des ciments ternaires, on les a appelés **Rapport D'activité Pouzzolanique** (R.A.P). À court terme (28 jours) ce rapport est de 17%, par contre à très long terme (3ans) il atteint un niveau important (**29%**).

L'activation mécanique de l'ajout calcaire jusqu'à 11000cm²/g (ciment type IV) présente la meilleure valeur moyenne de ce rapport, elle atteint **40%** après 3ans de cure à l'eau, malgré le taux limité du laitier (17,50%).

D'après la littérature le module C/S est un facteur déterminant des performances mécanique, à travers ce rapport ont peut estimer le degré d'activité Pouzzolanique des ajouts minéraux entre dans la formulation des ciments avec ajouts, la corrélation entre ce rapport et le (R.A.P) déjà calculé précédemment est ascendante linéaire, la relation entre ces deux

grandeurs on les à appelé « **L'indice d'Activité Pouzzolanique** » (**I.A.P**). Il est inférieur à « **1** » dans la plupart des cas des mortiers étudiés à court terme, il est aussi dans le même intervalle dans le cas des mortiers à base des ciments ternaire type A (% de laitier et pouzzolane =10%) à toute échéance, il a tendance de s'élever au-delà de ce pourcentage.

La relation entre le rapport d'activité Pouzzolanique et le rapport des composants chimiques (C/S) est parfaitement linéaire croissante, elle n'est pas forcément sur la ligne horizontale de la valeur de « **1** » c.-à-d. que l'activité Pouzzolanique peut dépendre d'autres facteurs en plus du rapport C/S.

À travers les résultats des essais mécaniques, en comparaison avec celles des analyses thermogravimétriques, on peut noter que la teneur en Ca(OH)_2 décroît avec l'augmentation de la teneur en ajouts actifs. En effet, les travaux de recherches effectués par Dron (Dron, 1974) et Regourd (Regourd, 1986) affirment que la cinétique d'hydratation des ciments aux laitiers s'effectue en deux phases ; la première phase, très rapide, est due à la réaction des alcalins (CaO , K_2O et Na_2O) produits par l'hydratation du clinker, la deuxième phase très lente est due aux réactions de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 lors de l'hydratation du laitier.

L'hydratation du laitier produit principalement des C-S-H, des aluminates et des silico-aluminates de calcium hydratés. Elle ne produit pas de Portlandite, il semble même qu'une partie de la Portlandite provenant de l'hydratation du ciment Portland soit consommée dans un processus réactif de type Pouzzolanique (Maltais, 1997). Donc le laitier mélangé sera catalysé par la chaux provenant de l'hydratation du clinker, ce qui justifier les hautes performances mécaniques des mélanges à base de cet ajout.

La pente initiale des courbes de corrélation de la quantité de Portlandite (Figures IV.49 et IV.50) semble constituer un bon indicateur du degré d'activation des ajouts actif.

Un autre paramètre très important (la microporosité), qui à un impact direct sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état durcis notamment sur les réponses mécaniques et sur la durabilité, la microporosité est influencée à son tour par l'effet des additions minérales sur le degré de réactivité des matériaux cimentaire à base des ajouts actifs (laitier et pouzzolane), les distributions porales évoluent significativement vers moins de porosité, une corrélation linéaire a été trouvée entre la distribution porale et le taux de substitution des ajouts actifs.

Pour des temps de cure prolongés, l'effet des trois ajouts utilisés sur la porosité est prépondérant par rapport à un ciment sans ajouts. Les mortiers au laitier associé à une durée

de mûrissement plus longue évoluent vers moins de porosité mieux que ceux à base de pouzzolane pour le même taux de remplacement du clinker. En effet, la présence des ajouts actifs avec un taux important et à moutures très fines permet de modifier la structure de la pâte de ciment durcie par une redistribution des larges pores en pores de plus petits diamètres.

VI.1.4 Durabilité

La durabilité des bétons armés est un enjeu majeur d'où la nécessité de prendre en compte et d'identifier les mécanismes d'interactions physico-chimiques entre la matrice cimentaire et les agents potentiellement agressifs.

On constate que le sens de variation de la perméabilité intrinsèque à court terme est dans le même sens de variations de profondeurs de carbonatation. Elles sont importantes pour des mélanges à forte teneur en ajouts actifs et elles prennent les petites valeurs pour les ciments à teneurs importantes en calcaire. Pour avoir une perméabilité au gaz limité, il faut introduire des quantités optimales d'ajouts minéraux associés à une longue durée de mûrissement.

L'utilisation de la carbonatation naturelle est très difficile dans le cadre d'études expérimentales sur les matériaux cimentaires (la progression du phénomène étant très lente). De plus, d'autres paramètres interviennent comme les changements de température et d'humidité relative qui provoquent un séchage plus ou moins avancé dans les matériaux. Il a été choisi un mode de carbonatation en conditions accélérées pour avoir des résultats plus rapides et évitons l'interaction de différents paramètres qui peuvent influencer sur la lecture des réponses finales.

La plus répandue des techniques utilisées pour quantifier la cinétique de carbonatation est la détection d'une limite en deçà de laquelle le pH avoisine 9 appelées front de carbonatation détecté par le virage coloré de la phénolphtaléine. Il ressort de cette synthèse de résultats de travaux que les deux additions minérales (pouzzolane et laitier) diminuent la résistance des mortiers à la carbonatation. Ces mortiers ont aussi la profondeur de carbonatation la plus élevée due notamment à leur très faible taux de Portlandite.

Sachant que la cinétique de carbonatation est plus importante lorsque la quantité de Portlandite (principal produit carbonatable) présente est plus faible, la cinétique de carbonatation est donc accélérée en présence de pouzzolane et de laitier de haut fourneau. De surcroît, les mortiers à base de ces ajouts ont une faible teneur en Portlandite, car celle-ci réagit avec la silice contenue dans les ajouts actifs, de sorte qu'une plus petite quantité de CO₂

est nécessaire pour consommer toute la Portlandite en produisant du CaCO_3 . Ce qui peut justifier aussi les résultats de carbonatation des liants contiennent plus de calcaire.

À travers nos résultats, nous avons constaté que la profondeur de carbonatation est en corrélation linéaire avec le degré de perméabilité à l'oxygène, ces résultats sont en concordance totale avec la littérature (Gräf and Grube, 1986).

Durant notre action expérimentale, une attention particulière a été accordée aux aspects de durabilité vis-à-vis des milieux agressifs (H_2SO_4 et HCl). En conclusion de nos résultats, la durabilité des mortiers dépend de leurs natures chimiques qui est influencé par la composition chimique des ajouts eux-mêmes et le taux de remplacement du clinker par ces ajouts cimentaire, ainsi que leurs degré de pouzzolanité et de sa relation avec le développement de la porosité, les dimensions des pores et la distribution poreuse, ce qui a été démontré aussi par (Hearn and Young, 1999) (Taylor, 1997).

L'augmentation du taux des additions minérales dans les liants permet d'obtenir des réseaux poreux plus tortueux et moins connectés à long terme ce qui ralentit les espèces ioniques qui diffusent dans le matériau comme les chlorures ou les sulfates. En contrepartie, l'augmentation de ce taux ralentit l'hydratation des liants ce qui rend les matériaux plus sensibles aux agents agressifs au jeune âge. De plus, l'augmentation de ce taux diminue la quantité de Portlandite produite au cours de l'hydratation ou après les réactions Pouzzolaniques.

La durabilité des mortiers est fortement influencée par : le type de l'additif utilisé, la surface spécifique des ajouts et enfin la concentration de solutions agressives et le durée de cure.

Notons que plus le taux des ajouts actif est important plus le degré de résistance face aux milieux agressifs est considérable vu la perte de masse et de résistance du ciment témoin dans les deux solutions agressifs. En plus des pertes enregistrées, la technique de MIP nous a permis de constater le comportement différent des deux types d'ajouts actifs en combinaison avec le calcaire, qui est en faveur des ciments ternaires qui contiennent plus de pouzzolane (type A) dans les bains de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à concentration de 3,5%, et en faveur des ciments ternaires à base de liants à un taux élevé en laitier (type B) dans les bains de l'acide chlorhydrique (HCl) à concentration de 1%.

Pour viser une durabilité meilleure en milieux sulfuriques, un taux de 25% de pouzzolane est suffisant, et un pourcentage compris entre 25 à 35% de laitier est suffisant pour optimiser cette durabilité dans un milieu chlorhydrique. D'autre part, les fillers de

calcaire jouent un rôle important sur la compacité, mais son dosage recommandé en présence d'un ajout actif est de l'ordre de 10 à 20%.

D'autre part, nous avons constaté que les dégradations des matériaux cimentaires sont fortement influencées par la durée de cure, ce qui a été démontré dans plusieurs recherches dans cet axe (De Belie et al., 1997).

En général, nos résultats sont confirmés par la littérature, notamment en ce qui concerne l'effet de l'ajout laitier sur les différentes performances par l'amélioration de la durabilité en affinant la structure forale et en diminuant la perméabilité et la diffusion d'ions chlorure (Jau and Tsay, 1998), améliorant la résistance mécanique à long terme. Toutefois, massivement ajoutés, ils retardent la prise (Javelle and Ponteville, 1968), réduisent la résistance mécanique au jeune âge (Chern and Chan, 1989), augmentent le retrait endogène et diminuent la résistance à la carbonatation (BOUASKER et al., 2011).

L'originalité de cette étude repose sur la complémentarité des techniques d'investigation microstructurales utilisées (ATG, DRX, et la porosimétrie par intrusion de mercure) associées avec des mesures macroscopiques (R_c , pertes de masses et de résistances). Cette complémentarité de techniques a permis de quantifier l'évolution des phases de la matrice cimentaire et les produits de dégradation issus de la diffusion des ions chlorures et sulfates et de les relier aux propriétés macroscopiques (indicateurs de durabilité).

VI.2 Perspectives

En perspectives de ce travail de recherche, il pourrait être intéressant d'entamer une étude plus détaillée sur la pouzzolanité, à l'aide de l'association de diffraction aux rayons X avec la résonance magnétique.

Aussi, les différentes grandeurs expérimentales de la microstructure sont nécessaires à identifier afin de mieux comprendre les phénomènes observés. Les quantités de Portlandite, de C-S-H, de phases aluminates ainsi que les quantités de phases produites ou dégradées apparaissent comme fondamentales. D'autres grandeurs comme la porosité totale, la distribution porale, le taux d'hydratation des phases anhydres, la quantité de C-S-H, la longueur moyenne des chaînes de C-S-H seront aussi nécessaires pour mieux comprendre les évolutions de la microstructure.

Afin de compléter cette étude il sera important d'étudier les couplages de phénomènes agressifs (étude de durabilité sur des matériaux sains et sur d'autres, carbonatés).

Déterminer le Rapport et l'indice d'Activité Pouzzolanique à court et à long terme, entre les ajouts actifs utilisés dans la fabrication des ciments en combinaison avec des ajouts actifs, dans les mêmes conditions de préparation et de cure.

Le processus de carbonatation des matériaux cimentaires engendre généralement un retrait qui peut créer des microfissurations. Ces dernières sont des chemins préférentiels pour la diffusion des espèces ce qui peut accroître la diffusivité des chlorures. Il serait donc intéressant de quantifier leur nombre ainsi que leurs caractéristiques (ouverture, profondeur...) pour ainsi déterminer leur influence globale sur la diffusion des espèces par le biais d'expérience de diffusion d'ions chlorures. Le MEB environnemental et la microscopie optique avec l'analyse d'images sont sans doute les techniques les mieux indiquées pour ce type d'étude (Saillio, 2012).

Vu les hautes performances des liants étudiés, il serait judicieux d'étudier leur influence sur les propriétés physiques et mécaniques des bétons à hautes performances à l'état frais et durcis.

Références

- ACHOURA, D., LANOS, C., JAUBERTHIE, R. & REDJEL, B. Influence d'une substitution partielle du ciment par du laitier de hauts fourneaux sur la résistance des mortiers en milieu acide. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 2004. EDP sciences, 159-164.
- ACHOURA, D., REDJEL, B., JAUBERTHIE, R. & LANOS, C. 2008. Influence des conditions de maturation sur les comportements physico-chimique et mécanique des mortiers à base de laitier granulé en substitution partielle au ciment. *Matériaux & Techniques*, 96, 189-199.
- ACKER, P. 1988. *Comportement mécanique du béton: apports de l'approche physico-chimique*.
- AÏTCIN, P.-C. 2016. Phenomenology of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier.
- AL-ABIDEEN, H. Z. 1998. Concrete practices in the Arabian Peninsula and the Gulf. *Materials and Structures*, 31, 275-280.
- AL-AMOUDI, O. & MASLEHUDDIN, M. Rasheeduzzafar, "Permeability of Concrete: Influential Factors,". Proceedings of 4th international conference on deterioration and repair of reinforced concrete in the arabian Gulf, Bahrain, 1993. 717-33.
- AL-AMOUDI, O., MASLEHUDDIN, M. & ASI, I. M. 1996. Performance and correlation of the properties of fly ash cement concrete. *Cement, Concrete and Aggregates*, 18, 71-77.
- AL-AMOUDI, O. S. B. 2002. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement and Concrete Composites*, 24, 305-316.
- AL-AMOUDI, O. S. B., MASLEHUDDIN, M., LASHARI, A. & ALMUSALLAM, A. A. 2003. Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete. *Cement and Concrete Composites*, 25, 439-449.
- AL-DULAIJAN, S. U., MASLEHUDDIN, M., AL-ZAHRANI, M., SHARIF, A., SHAMEEM, M. & IBRAHIM, M. 2003. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. *Cement and Concrete Composites*, 25, 429-437.
- AMDE, A. M., SABNIS, G. M. & TAN, J. S. Y. 2007. *Proceedings of the First International Conference on Recent Advances in Concrete Technology: 19-21 September 2007, Washington, D.C., USA*, DEStech Publications Incorporated.
- ARYA, C., BUENFELD, N. & NEWMAN, J. 1990. Factors influencing chloride-binding in concrete. *Cement and Concrete research*, 20, 291-300.
- ASSOCIATION, E. C. 2010. Activity Report 2010. *Brussels: CEMBUREAU*.
- ATIŞ, C. D. 2003. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials*, 17, 147-152.
- BALONIS, M., LOTHENBACH, B., LE SAOUT, G. & GLASSER, F. P. 2010. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, 40, 1009-1022.
- BAROGHEL-BOUNY, V. 2005. *Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes*, Ed. Techniques Ingénieur.
- BAROGHEL-BOUNY, V., CHAUSSADENT, T., CROQUETTE, G., DIVET, L., GAWSEWITCH, J., GODIN, J., HENRY, D., PLATRET, G. & VILLAIN, G. 2002. Méthodes d'essai N±58. *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons: Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire Coll. Techniques et Méthodes des Laboratoires des Ponts et Chaussées-LCPC*. Cerca con Google.

- BARON, J., DESDEVISES, A., BUIL, M., DETRICHE, C., VERNET, C., DUVAL, R., CARLES-GIBERGUES, A., PIGEON, M., HORNAIN, H. & CAPMAS, A. 1992. *La durabilité des bétons*.
- BARON, J., HYDRAULIQUES, A. T. D. L. I. D. L. & OLLIVIER, J. P. 1996. *Les bétons: bases et données pour leur formulation*, Eyrolles.
- BARON, J. & OLLIVIER, J. 1992. *La durabilité des Bétons*—Presse de l'école nationale des ponts et chaussées. Paris.
- BEAUDOIN, J. J., RAMACHANDRAN, V. S. & FELDMAN, R. F. 1990. Interaction of chloride and C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 20, 875-883.
- BELARIBI, N. B., SEMCHA, M. & LAOUFI, L. 2003. Influence de la pouzzolane de Beni-saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 30, 580-584.
- BEN-YAIR, M. 1974. The effect of chlorides on concrete in hot and arid regions. *Cement and Concrete Research*, 4, 405-416.
- BENTZ, D. P. 2007. Internal curing of high-performance blended cement mortars. *ACI Materials Journal*, 104, 408.
- BENTZ, E. C., MASSAM, L. & COLLINS, M. P. 2010. Shear strength of large concrete members with FRP reinforcement. *Journal of Composites for Construction*, 14, 637-646.
- BENZAOUA, M. 1996. *Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation*. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- BERTRON, A., COUTAND, M., CAMELEYRE, X., ESCADEILLAS, G. & DUCHESNE, J. 2005a. Attaques chimie et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires. *Matériaux & Techniques*, 93, s. 111-s. 121.
- BERTRON, A., DUCHESNE, J. & ESCADEILLAS, G. 2005b. Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect. *Cement and Concrete Research*, 35, 155-166.
- BERTRON, A., DUCHESNE, J. & ESCADEILLAS, G. LEACHING OF CEMENT PASTES EXPOSED TO THE ACTION OF MANURE ORGANIC ACIDS: COMPARISON OF THE RELATIVE AGGRESSIVENESS OF THE DIFFERENT ACIDS. *Cement Combinations for Durable Concrete: Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK on 5–7 July 2005*, 2005c. Thomas Telford Publishing, 601-610.
- BERTRON, A., DUCHESNE, J. & ESCADEILLAS, G. 2007. Degradation of cement pastes by organic acids. *Materials and structures*, 40, 341-354.
- BERTRON, A., ESCADEILLAS, G. & DUCHESNE, J. 2004. Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, 34, 1823-1835.
- BESSA, A., BIGAS, J. & GALLIAS, J. 2003. Influence des additions minérales naturelles et industrielles sur les principaux paramètres de formulation de mortiers. *XXIèmes Rencontres Universitaires de Génie Civil, La Rochelle, France*.
- BICZOK, I. & BLASOVSKY, N. 1964. Concrete corrosion and concrete protection.
- BOMBLED, J. 1976. Prismétrie des pâtes de ciment—Rhéographe et prismètre automatique CERILH. *Revue des Matériaux de Construction*.
- BONAVETTI, V., DONZA, H., RAHHAL, V. & IRASSAR, E. 2000. Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement. *Cement and Concrete Research*, 30, 703-708.
- BONAVETTI, V., RAHHAL, V. & IRASSAR, E. 2001. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31, 853-859.

- BORGES, P. H., COSTA, J. O., MILESTONE, N. B., LYNSDALE, C. J. & STREATFIELD, R. E. 2010. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research*, 40, 284-292.
- BOUASKER, M., KHALIFA, N. E. H., MOUNANGA, P. & BENKHALA, N. 2011. Approche physico-chimique et mécanique de la fissuration endogène de liants binaires et ternaires au jeune âge.
- BOUASKER, M., MOUNANGA, P., TURCRY, P., LOUKILI, A. & KHELIDJ, A. 2008. Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: effect of limestone filler and granular inclusions. *Cement and Concrete Composites*, 30, 13-22.
- BOUIKNI, A., SWAMY, R. & BALI, A. 2009. Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Construction and Building Materials*, 23, 2836-2845.
- BRESSON, A. 2006. Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge. *Université Laval, Québec*.
- CALDARONE, M. A., GRUBER, K. A. & BURG, R. G. 1994. High reactivity metakaolin (HRM): a new generation mineral admixture for high performance concrete. *Concrete International*, 16, 37-41.
- CALLEJA, J. Durability. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1980.
- CAMPS, J., JAUBERTHIE, R. & RENDELL, F. The influence of surface absorption on sulfate attack. Concrete Durability and Repair Technology: Proceedings of the International Conference Held at the University of Dundee, Scotland, UK on 8-10 September 1999, 1999. Thomas Telford, 197.
- CAO, H., BUCEA, L., RAY, A. & YOZGHATLIAN, S. 1997. The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 19, 161-171.
- CASTELLOTE, M., FERNANDEZ, L., ANDRADE, C. & ALONSO, C. 2009. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. *Materials and Structures*, 42, 515-525.
- CEMBUREAU, T. Association; 2008, Brussels. *European construction in service of society ecoserve network, Cluster, 2*.
- CHAID, R., JAUBERTHIE, R., BALI, A. & ABADLIA, M. 2004. Résistances mécaniques et chimiques des bétons à base de pouzzolane naturelle. 1er congrès international sur la technologie et la durabilité du béton. *USTHB, Alger*.
- CHALENCON, F. 2010. *Etude des interactions rhéologie, fissuration et microstructure pour le développement d'un outil de formulation: application aux mortiers poreux minces fibrés dédiés à l'ITE*. PhD thesis, INSA Lyon.
- CHATTERJI, S., THAULOW, N. & CHRISTENSEN, P. 1982. Pozzolanic activity of byproduct silica-fume from ferro-silicom production. *Cement and Concrete Research*, 12, 781-784.
- CHAUSSADENT, T. 1999. *Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé*.
- CHEN, W. 2007. Hydration of slag cement-Theory, Modelling and Application.
- CHEN, W. & BROUWERS, H. 2007. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of materials science*, 42, 428-443.
- CHERN, J.-C. & CHAN, Y.-W. 1989. Deformations of concretes made with blast-furnace slag cement and ordinary portland cement. *Materials Journal*, 86, 372-382.
- COCHET, G. & SORRENTINO, F. 1993. Limestone filled cements: Properties & uses, Mineral Admixtures in Cement & Concrete, ed. *SN Ghosh, Pub: ABI Books Pvt. Ltd.*
- COURARD, L., DARIMONT, A., SCHOUTERDEN, M., FERAUCHE, F., WILLEM, X. & DEGEIMBRE, R. 2003. Durability of mortars modified with metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 33, 1473-1479.

- DAÏAN, M. J.-F. 2005. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*. CEA Saclay.
- DAIMON, M., AKIBA, T. & KONDO, R. 1971. Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars. *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 423-428.
- DE BELIE, N., DEBRUYCKERE, M., VAN NIEUWENBURG, D. & DE BLAERE, B. 1997. Attack of concrete floors in pig houses by feed acids: influence of fly ash addition and cement-bound surface layers. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 68, 101-108.
- DE LARRARD, F. 2000. *Structures granulaires et formulation des bétons*, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- DELMI, M. M. Y. 2004. *Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et les bétons*. La Rochelle.
- DIAMOND, S. 1981. Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes. *Cement and Concrete Research*, 11, 383-394.
- DIAMOND, S. 2004. The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cement and Concrete Composites*, 26, 919-933.
- DOUGLAS, M. R. & SHENKER, S. H. 1990. Strings in less than one dimension. *Nuclear Physics B*, 335, 635-654.
- DRON, R. 1974. *Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline*, [Laboratoire Central des Ponts et Chaussées](LCPC).
- DUNSTER, A. 1989. An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, 2, 99-106.
- DUVAL, R. & HORNAIN, H. 1992. La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives. *La durabilité des bétons*, J. Baron and JP Ollivier (eds.). Presses Ponts et Chaussées, Paris, 351-391.
- EN, B. 2011. 197-1: 2011. *Cement, Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements*. London, England: British Standard Institution (BSI).
- EN, N. 2000. 206-1. *Concrete Part, 1*.
- EN, N. 2001. 197-1-Ciment—Partie 1: composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants. *AFNOR, Paris*.
- EN, T. 2002. 196-3, Methods of testing cement-part 3: determination of setting time and soundness. *Turkish Standards Institution, TURKEY*.
- ERNDT, A., FIEDOROWICZ, M., KOSTUCH, A. & PARA, A. 1993. Photochemical reactions of caffeine with aliphatic aldehydes. *European Journal of Organic Chemistry*, 1993, 1043-1046.
- FATTUNI, N. & HUGHES, B. 1983. Effect of acid attack on concrete with different admixtures or protective coatings. *Cement and Concrete Research*, 13, 655-665.
- FELDMAN, R. F. 1983. Significance of porosity measurements on blended cement performance. *Special Publication*, 79, 415-434.
- FELDMAN, R. F. & CHENG-YI, H. 1985. Properties of portland cement-silica fume pastes I. Porosity and surface properties. *Cement and Concrete Research*, 15, 765-774.
- FEN-CHONG, T. 2008. *Durabilité sous percolation et/ou cristallisation confinée en milieu poreux*. Université Paris-Est; Université de Marne la Vallée.
- FIGG, J. 1979. Chemical attack on hardened concrete, effect of sulphates and chlorides. *Bulletin of the Institution of Corrosion Science and Technology*, 75, 12-23.
- FLOWER, D. J. & SANJAYAN, J. G. 2007. Green house gas emissions due to concrete manufacture. *The international Journal of life cycle assessment*, 12, 282.
- GAGNON, J.-P. 1998. *Influence d'un superplastifiant sur l'énergie d'activation lors de l'hydratation d'un coulis de ciment*.

- GARCIA-BOIVIN, S. 1999. Retrait au jeune âge du béton: Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène. *THESE PRESENTEE POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES-SPECIALITE: STRUCTURES ET MATERIAUX*.
- GARRAULT, S. & NONAT, A. 2001. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, 17, 8131-8138.
- GHRICI, M., KENAI, S. & MEZIANE, E. 2006. Mechanical and durability properties of cement mortar with Algerian natural pozzolana. *Journal of materials science*, 41, 6965-6972.
- GIRAO, A., RICHARDSON, I., TAYLOR, R. & BRYDSON, R. 2010. Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55° C. *Cement and Concrete Research*, 40, 1350-1359.
- GIRODET, C. 1996. *Endommagement des mortiers sous sollicitations thermo-mécaniques: Influence des caractéristiques des matériaux sur la résistance au gel interne des bétons*. Lyon, INSA.
- GLEIZE, P. J., CYR, M. & ESCADEILLAS, G. 2007. Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes. *Cement and Concrete composites*, 29, 80-87.
- GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D., LYMAN, C., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. & MICHAEL, J. 2003. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.
- GRÄF, H. & GRUBE, H. 1986. Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser. *beton*, 36, 184-187.
- GRIST, E. R., PAINE, K. A., HEATH, A., NORMAN, J. & PINDER, H. 2013. Compressive strength development of binary and ternary lime-pozzolan mortars. *Materials & Design (1980-2015)*, 52, 514-523.
- GRUBER, K., RAMLOCHAN, T., BODDY, A., HOOTON, R. & THOMAS, M. 2001. Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. *Cement and concrete composites*, 23, 479-484.
- GUIDE, A. 2004. Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages. *Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction, Etat de l'art et Guide pour la mise en place d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité*, Association Française de Génie Civil, animateur BAROGHEL-BOUNY V.
- GUILLON, E. 2004. *Durabilité des matériaux cimentaires: modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles*. École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan.
- HABERT, G. & ROUSSEL, N. Comment concevoir un béton ayant un faible impact environnemental? *Annales du Bâtiment et des Travaux Publics*, 2008. 12.
- HAIDAR, M. 2011. *Optimisation et durabilité des micro-bétons à base d'époxyde*. Cergy-Pontoise.
- HARTSHORN, S., SHARP, J. & SWAMY, R. 1999. Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29, 1331-1340.
- HASHOLT, M. T., JENSEN, O. M., KOVLER, K. & ZHUTOVSKY, S. 2012. Can superabsorbent polymers mitigate autogenous shrinkage of internally cured concrete without compromising the strength? *Construction and Building Materials*, 31, 226-230.
- HATAKEYAMA, T. & LIU, Z. 1998. *Handbook of thermal analysis*, Wiley.

- HEARN, N. & YOUNG, J. F. 1999. w/c ratio, porosity and sulfate attack—a review. *Materials Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms, The American Ceramic Society, Westerville, USA*, 189-205.
- HEIKAL, M., EL-DIDAMONY, H. & MORSY, M. 2000. Limestone-filled pozzolanic cement. *Cement and Concrete Research*, 30, 1827-1834.
- HOUST, Y. 1989. Le retrait de carbonatation. *Chantiere (Suisse)*, 20, 55-60.
- HOUST, Y. 1992. *Carbonatation, diffusion de gaz et retrait de la pâte de ciment durcie*. Thèse EPFL.
- HOUST, Y. 1996. The role of moisture in the carbonation of cementitious materials. *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege*, 2, 49-66.
- HUNT, C. M. & TOMES, L. A. 1962. Reaction of hardened Portland cement paste with carbon dioxide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 66, 473-481.
- HWANG, C. L. & LIN, C. Y. 1986. Strength development of blended blast-furnace slag-cement mortars. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 9, 233-239.
- ITIM, A., EZZIANE, K. & KADRI, E.-H. 2011. Compressive strength and shrinkage of mortar containing various amounts of mineral additions. *Construction and Building Materials*, 25, 3603-3609.
- JAAFAR, W. 2003. Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons. *DEA Géomatériaux. Division Bétons et Composites Cimentaires. Section Microstructure et Durabilité du Béton, LCPC*.
- JALAL, M., POULADKHAN, A., HARANDI, O. F. & JAFARI, D. 2015. Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 94, 90-104.
- JAU, W.-C. & TSAY, D.-S. 1998. A study of the basic engineering properties of slag cement concrete and its resistance to seawater corrosion. *Cement and Concrete Research*, 28, 1363-1371.
- JAUBERTHIE, R., LANOS, C., TEMIMI, M., LAQUERBE, M. & RENDELL, F. Concrete damage due to sulphate attack. Proceedings of Second International Conference on Concrete under Severe Conditions, Tromso, Norway, 1998a. E & FN Spon London, 232-241.
- JAUBERTHIE, R. & RENDELL, F. 2003. Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. *Cement and concrete research*, 33, 85-91.
- JAUBERTHIE, R., ROBU, I., LANOS, C., MORTREUIL, F. & CAMPS, J. 1998b. Caractérisation par diffraction X de l'attaque superficielle de pâtes de ciment en milieu sulfatiques. *Le Journal de Physique IV*, 8, Pr5-519-Pr5-523.
- JAVELLE, P. & PONTEVILLE, P. 1968. Laitier de haut fourneau. Propriétés et emplois. *M*, 1, 850.
- JAWED, I., SKALNY, J., BACH, T., SCHUBERT, P., BIJEN, J., GRUBE, H., NAGATAKI, S., OHGA, H. & WARD, M. 1991. Hardened mortar and concrete with fly ash. *RILEM Report, Fly Ash in Concrete: Properties and Performance*, Wesche, K (Ed.).
- JIANG, S., MUTIN, J. & NONAT, A. 1995. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting. *Cement and Concrete Research*, 25, 779-789.
- JONES, T., WALTERS, G. & KOSTUCH, J. Role of metakaolin in suppressing ASR in concrete containing reactive aggregate and exposed to saturated NaCl solution. Proceedings of the 9th International Conference Alkali-Aggregate Reaction Concrete, 1992. 485-496.
- JOUENNE, C. A. 2010. *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Société de l'industrie minérale.

- KAID, N., CYR, M., JULIEN, S. & KHELAFI, H. 2009. Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach. *Construction and Building Materials*, 23, 3457-3467.
- KARATASIOS, I., KILIKOGLU, V., THEOULAKIS, P., COLSTON, B. & WATT, D. 2008. Sulphate resistance of lime-based barium mortars. *Cement and Concrete Composites*, 30, 815-821.
- KERBOUCHE, A., MOULI, M., LAOUFI, L., SENHADJI, Y. & BENOSMAN, A. 2009. *INFLUENCE DES AJOUTS MINERAUX SUR LES RESISTANCES MECANIQUES DES MORTIERS*.
- KHAN, M. I. & LYNDALE, C. 2002. Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 32, 123-131.
- KHATIB, J. & WILD, S. 1996. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*, 26, 1545-1553.
- KHUNTHONGKEAW, J., TANGTERMSIRIKUL, S. & LEELAWAT, T. 2006. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and building materials*, 20, 744-753.
- KJELLEN, K. & LAGERBLAD, B. 1995. Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars. Swedish Cement and Concrete Research Institute.
- KLINKENBERG, L. The permeability of porous media to liquids and gases. Drilling and production practice, 1941. American Petroleum Institute.
- KONAN, K. L. 2006. *Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. Limoges.
- LAMBERT, P., PAGE, C. & SHORT, N. 1985. Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate/sodium chloride/water. *Cement and Concrete Research*, 15, 675-680.
- LAMMERTIJN, S. & DE BELIE, N. 2008. Porosity, gas permeability, carbonation and their interaction in high-volume fly ash concrete. *Magazine of Concrete Research*, 60, 535-545.
- LANGAN, B., WENG, K. & WARD, M. 2002. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. *Cement and Concrete research*, 32, 1045-1051.
- LAPLANTE, P. 1993. Propriétés mécaniques des bétons durcissants: analyse comparée des bétons classiques et à très hautes performances. *THESE DE DOCTORAT DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES-SPECIALITE: STRUCTURES ET MATERIAUX*.
- LARBI, J. A. 1991. The cement paste-aggregate interfacial zone in concrete.
- LAWRENCE, P., CYR, M. & RINGOT, E. 2003. Mineral admixtures in mortars: effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and concrete research*, 33, 1939-1947.
- LE ROUX, A. & ORSETTI, S. 2000. Les réactions sulfatiques: conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés. *BULLETIN-LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSEES*, 41-50.
- LEA, F. 1956. *The Chemistry of Cement and Concrete*. London, Edward Arnold, 1959. New York, St. Martin's Press.
- LEA, F. M. 1970. *The chemistry of cement and concrete. 3rd edition*, Edward Arnold (Publishers) Ltd, London, 727.
- LEMAIGNAN, C. 2012. *La rupture des matériaux*, EDP sciences.
- LITVAN, G. G. & MEYER, A. 1986. Carbonation of granulated blast furnace slag cement concrete during twenty years of field exposure. *Special Publication*, 91, 1445-1462.
- LYNCH, J. 2003. *Physico-chemical analysis of industrial catalysts: a practical guide to characterisation*, Editions Technip.

- MAK, S., RITCHIE, D., TAYLOR, A. & DIGGINS, R. Temperature effects on early age autogenous shrinkage in high performance concretes. Proceedings of international workshop on autogenous shrinkage of concrete, Hiroshima, Japan, 1999. 155-165.
- MALTAIS, Y. 1997. Etude de l'évolution du degré d'hydratation de ciments et du développement des résistances mécaniques de mortiers et de bétons soumis à différentes températures de mûrissement (French text, concrete).
- MANAI, K. 1996. Etude de l'effet d'ajouts chimiques et minéraux sur la maniabilité, la stabilité et les performances des bétons autonivelants (French text).
- MARCHAND, J., ODLER, I. & SKALNY, J. P. 2003. *Sulfate attack on concrete*, CRC Press.
- MATSCHER, T., LOTHENBACH, B. & GLASSER, F. 2007. The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 37, 118-130.
- MAYS, T. 2007. A new classification of pore sizes. *Studies in surface science and catalysis*, 160, 57-62.
- MEBROUKI, A., BELAS BELARIBI, N., BOUHAMOU, N. & CYR, M. 2004. Contribution à l'étude de l'influence de la pouzzolane de BENI-SAF sur les caractéristiques mécaniques des mortiers. 1er congrès international sur la technologie et la durabilité du béton. *USTHB, Alger*.
- MECHTI, W. & MNIF, M. R. A. T. Compressive strength and hydration with age of cement pastes containing finely ground sand.
- MEHTA, P. 1981. Studies on blended Portland cements containing Santorin earth. *Cement and Concrete Research*, 11, 507-518.
- MEHTA, P. 1985. Studies on chemical resistance of low water/cement ratio concretes. *Cement and Concrete Research*, 15, 969-978.
- MEHTA, P. & MANMOHAN, D. 1980. 7th ICCO Paris, vol. III, p. VII-1. Paris.
- MEHTA, P. & MONTEIRO, P. 1993. Concrete: structure, properties, and methods.
- MEHTA, P. K. 1973. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 3, 1-6.
- MEHTA, P. K. 1986. Concrete. Structure, properties and materials.
- MEINHARD, K. & LACKNER, R. 2008. Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements. *Cement and Concrete Research*, 38, 794-802.
- MERCIER, J. P., ZAMBELLI, G. & KURZ, W. 1999. *Introduction à la science des matériaux*, PPUR presses polytechniques.
- MESBAH, A., FRANÇOIS, M., CAU-DIT-COUMES, C., FRIZON, F., FILINCHUK, Y., LEROUX, F., RAVAUX, J. & RENAUDIN, G. 2011. Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CaCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction. *Cement and Concrete Research*, 41, 504-509.
- MEYER, A. 1968. Investigations on the carbonation of concrete. Proceedings of the 5th international symposium on the chemistry of cements. *Cement Assoc Jpn*, 394-401.
- MEYERS, S. 1949. Effects of carbon dioxide on hydrated cement and concrete. *Rock Products*.
- MEZGHICHE, B. 1996. Résistance et déformabilité de Béton Basique.
- MONOSI, S., MORINOCI, G., PAURI, M. & COLLEPARDI, M. Effect of retarding admixtures on the Portland cement hydration. Proceedings, 1986. 130-135.
- NAGATAKI, S. & UJIKE, I. 1986. Air permeability of concretes mixed with fly ash and condensed silica fume. *Special Publication*, 91, 1049-1068.
- NEVILLE, A. 2004. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete research*, 34, 1275-1296.
- NEVILLE, A. M., NEVILLE, A. M., NEVILLE, A. M. & NEVILLE, A. M. 2000. *Propriétés des bétons*, Eyrolles.

- NKINAMUBANZI, P., BAALBAKI, M., BICKLEY, J. & AITCIN, P. The use of slag for making high performance concrete. Sixth NCB International Seminar on Cement and Building Materials, XIII, NCB, New Delhi, 1998. 13-39.
- NONAT, A. 1994. Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate. *Materials and structures*, 27, 187-195.
- NONAT, A. 2004. The structure and stoichiometry of CSH. *Cement and Concrete Research*, 34, 1521-1528.
- NORME, N. 1996. P 18-305. *Bétons prêts à l'emploi préparés en usine*.
- O'DONNELL, C., DODD, V., O'KIELY, P. & RICHARDSON, M. 1995. A study of the effects of silage effluent on concrete: part 1, significance of concrete characteristics. *Journal of agricultural engineering research*, 60, 83-92.
- OLIVEIRA, M. G. D., XAVIER, C. B., DEMARCO, F. F., PINHEIRO, A. L. B., COSTA, A. T. & POZZA, D. H. 2007. Comparative chemical study of MTA and Portland cements. *Brazilian dental journal*, 18, 3-7.
- OLLIVIER, J.-P. & TORRENTI, J.-M. 2008. La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert. *La durabilité des bétons*, 1.
- OLLIVIER, J.-P. & VICHOT, A. 2008. *La durabilité des bétons: bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées.
- OMIKRINE METALSSI, O. 2007. *Étude des couplages hydratation-échanges hydriques-carbonatation dans les mortiers modifiés polymères*. La Rochelle.
- OMIKRINE METALSSI, O. & AÏT-MOKHTAR, A. 2009. A PROPOSED METHODOLOGY FOR A QUANTITATIVE INVESTIGATION OF CARBONATION IN POLYMER-MODIFIED MORTARS. *Experimental Techniques*, 33, 59-65.
- ÖNER, M., ERDOĞDU, K. & GÜNLÜ, A. 2003. Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement. *Cement and Concrete Research*, 33, 463-469.
- OSBORNE, G. 1986. Carbonation of blastfurnace slag cement concretes. *Durability of building materials*, 4, 81-96.
- OSBORNE, G. 1989. Carbonation and permeability of blastfurnace slag cement concretes from field structures. *Special Publication*, 114, 1209-1238.
- OSBORNE, G. 1999. Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, 21, 11-21.
- OUESLATI, O. 2011. *Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques*. Université Laval.
- PAROTT, L. 1987. Review of carbonatation of concrete. *British Cement Association*, 5.
- PERLOT, C. 2005. *influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert: application au stockage profond de déchets radioactifs*. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- PERRATON, D. 1992. *La perméabilité aux gaz des bétons hydrauliques*. Toulouse, INSA.
- PETER, M., MUNTEAN, A., MEIER, S. & BÖHM, M. 2008. Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study. *Cement and Concrete Research*, 38, 1385-1393.
- PIALY, P. 2009. *Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité*. Limoges.
- PIPILIKAKI, P. & KATSIOTI, M. 2009. Study of the hydration process of quaternary blended cements and durability of the produced mortars and concretes. *Construction and Building Materials*, 23, 2246-2250.

- PLANEL, D. 2002. *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation des bétons*. PhD thesis, University of Marne La Vallée.
- POWERS, T. 1968. Properties of Fresh Concrete, John Wiley and Sons. Inc., New York, 301.
- POWERS, T. C. & BROWNYARD, T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal Proceedings*, 1946. 101-132.
- PRESSLER, E., BRUNAUER, S., KANTRO, D. & WEISE, C. H. 1961. Determination of the free calcium hydroxide contents of hydrated portland cements and calcium silicates. *Analytical Chemistry*, 33, 877-882.
- RADLINSKI, M. & OLEK, J. 2012. Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume. *Cement and Concrete Composites*, 34, 451-459.
- REGOURD, M. 1982. L'hydratation du ciment Portland. *Le béton hydraulique*, 193-221.
- REGOURD, M. 1986. Slags and slag cements. *Cement Replacement Materials*, 3, 73-99.
- RENDELL, F. & JAUBERTHIE, R. 1999. The deterioration of mortar in sulphate environments. *Construction and building materials*, 13, 321-327.
- ROELFSTRA, G. 2001. Modèle d' évolution de l' état des ponts-routes en béton.
- ROY, D., ARJUNAN, P. & SILSBEE, M. 2001. Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. *Cement and Concrete Research*, 31, 1809-1813.
- ROY, D. M., LUKE, K. & DIAMOND, S. 1984. Characterization of fly ash and its reactions in concrete. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 43.
- ROY, S., POH, K. & NORTHWOOD, D. 1999. Durability of concrete—accelerated carbonation and weathering studies. *Building and environment*, 34, 597-606.
- ROZIÈRE, E. 2007. *Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle*. Nantes.
- SABIR, B., WILD, S. & BAI, J. 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23, 441-454.
- SABIR, B., WILD, S. & KHATIB, J. Strength development and workability of concrete blended with metakaolin and fly ash. Second International Conference on High Performance Concrete and Performance and Quality of Concrete Structures, Supplementary papers, CD ROM, SP144doc. Brazil, 1999. 1-13.
- SAILLIO, M. 2012. *Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique*. Université Paris Est Marne la Vallée.
- SANJUÁN, M. A. & DEL OLMO, C. 2001. Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating. *Building and Environment*, 36, 949-953.
- SANTHANAM, M., COHEN, M. & OLEK, J. 2006. Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 36, 2132-2137.
- SCIENTIFIC, C. O., RESEARCH, I. & ACADEMY, I. N. S. 1978. *Indian Journal of Technology*, Council of Scientific and Industrial Research.
- SELLEVOLD, E. 1994. High performance concrete: early volume change and cracking tendency. *Thermal Cracking in concrete at Early Ages*, 229-236.
- SELLEVOLD, E. J. The function of condensed silica fume in high strength concrete. Symposium on Utilization of HSC, Trondheim, Norway, ISVN, 1987. 82-519.
- SEMCHA, A. 2006. *Valorisation des sédiments de dragage: Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug*. Reims.
- SENIOR, A. E. & AL-SHAWI, M. K. 1992. Further examination of seventeen mutations in Escherichia coli F1-ATPase beta-subunit. *Journal of Biological Chemistry*, 267, 21471-21478.

- SIBIL, A. 2011. *Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircon: investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique*. Lyon, INSA.
- SIERRA, R. THEME VI-LES PATES DE CIMENT: RHEOLOGIE, EVOLUTION DES PROPRIETES ET DES STRUCTURES-REPARTITION DES DIFFERENTES FORMES D'EAU DANS LA STRUCTURE DES PATES PURES DES C3S ET DE CIMENT PORTLAND. 7E CONGRES INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS, 1982.
- SILVERLOCK, R. 1999. Strengthening applications. *Concrete Engineering International*, 3.
- SISOMPHON, K. & FRANKE, L. 2007. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. *Cement and Concrete Research*, 37, 1647-1653.
- SNELSON, D. G., WILD, S. & O'FARRELL, M. 2008. Heat of hydration of Portland cement–metakaolin–fly ash (PC–MK–PFA) blends. *Cement and Concrete Research*, 38, 832-840.
- SONG, H.-W. & KWON, S.-J. 2009. Evaluation of chloride penetration in high performance concrete using neural network algorithm and micro pore structure. *Cement and Concrete Research*, 39, 814-824.
- SPRINGENSCHMID, R. 1994. *Thermal cracking in concrete at early ages: proceedings of the international RILEM symposium*, CRC Press.
- SULAPHA, P., WONG, S., WEE, T. & SWADDIWUDHIPONG, S. 2003. Carbonation of concrete containing mineral admixtures. *Journal of materials in civil engineering*, 15, 134-143.
- SURYAVANSHI, A., SCANTLEBURY, J. & LYON, S. 1996. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. *Cement and concrete research*, 26, 717-727.
- SWENSON, E. G. & SEREDA, P. J. 1967. Some ageing characteristics of lime. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 17, 198-202.
- TAGNIT-HAMOU, A., PETROV, N. & LUKE, K. 2003. Properties of concrete containing diatomaceous earth. *ACI materials journal*, 100, 73-78.
- TALERO, R., TRUSILEWICZ, L., DELGADO, A., PEDRAJAS, C., LANNEGRAND, R., RAHHAL, V., MEJÍA, R., DELVASTO, S. & RAMÍREZ, F. 2011. Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. *Construction and building materials*, 25, 2370-2380.
- TAYLOR, H. F. 1997. *Cement chemistry*, Thomas Telford.
- TAYLOR, R., RICHARDSON, I. & BRYDSON, R. 2010. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*, 40, 971-983.
- THEISSING, E., HEST-WARDENIER, P. & DE WIND, G. 1978. The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 8, 683-691.
- THIERY, M. 2006. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires: prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. *ETUDES ET RECHERCHES DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSEES-SERIE OUVRAGES D'ART*.
- THIERY, M., BAROGHEL-BOUNY, V., BOURNETON, N., VILLAIN, G. & STÉFANI, C. 2007. Modélisation du séchage des bétons: analyse des différents modes de transfert hydrique. *Revue européenne de génie civil*, 11, 541-577.
- THOMAS, M. & MATTHEWS, J. 1992. Carbonation of fly ash concrete. *Magazine of Concrete Research*, 44, 217-28.

- THOMAS, M., OSBORNE, G., MATTHEWST, J. & CRIPWELL, J. 1990. A comparison of the properties of OPC, PFA and GGBS concretes in reinforced concrete tank walls of slender section. *Magazine of Concrete Research*, 42, 127-134.
- THONGSANITGARN, P., WONGKEO, W., CHAIPANICH, A. & POON, C. S. 2014. Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size. *Construction and Building Materials*, 66, 410-417.
- TURCRY, P., LOUKILI, A., BARCELO, L. & CASABONNE, J. M. 2002. Can the maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage and thermal deformation of a cement paste at early age? *Cement and Concrete Research*, 32, 1443-1450.
- UCHIKAWA, H., OGAWA, K. & UCHIDA, S. 1985. Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 15, 561-572.
- VAN BALEN, K. & VAN GEMERT, D. 1994. Modelling lime mortar carbonation. *Materials and structures*, 27, 393-398.
- VAN DAMME, H., PELLENQ, R. & DELVILLE, A. 1998. La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire. *revue française de génie civil*, 2, 767-779.
- VENUAT, M. & ALEXANDRE, J. 1968. De la carbonatation du béton. *Revue des matériaux de construction*, 638, 640.
- VIALIS-TERRISSE, H. 2000. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. *These, Université de Bourgogne*.
- VIALIS-TERRISSE, H., NONAT, A. & PETIT, J.-C. 2001. Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. *Journal of colloid and interface science*, 244, 58-65.
- WAINWRIGHT, P. & REY, N. 2000. The influence of ground granulated blastfurnace slag (GGBS) additions and time delay on the bleeding of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 22, 253-257.
- WASEDA, Y., MATSUBARA, E. & SHINODA, K. 2011. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*, Springer Science & Business Media.
- WEAST, R. C., ASTLE, M. J. & BEYER, W. H. 1989. *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, Boca raton FL.
- WIENER, J. J. & POLITZER, P. 1998. Comparison of various density functional methods for computing bond dissociation energies. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 427, 171-174.
- WILD, S. & KHATIB, J. 1997. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and concrete research*, 27, 137-146.
- WILD, S., KHATIB, J. M. & JONES, A. 1996. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and concrete research*, 26, 1537-1544.
- XIE, S., QI, L. & ZHOU, D. 2004. Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory. *Atmospheric Environment*, 38, 4457-4466.
- YOUNSI, A. 2011. *Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales*. Université de La Rochelle.
- YU, L.-H., OU, H. & LEE, L.-L. 2003. Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete. *Cement and Concrete Research*, 33, 73-76.
- ZEGHICHI, L. 2006. The effect of replacement of naturals aggregates by slag products on the strength of concrete.

- ZHANG, Y. & GERBRANDS, J. J. Segmentation evaluation using ultimate measurement accuracy. *Image Processing Algorithms and Techniques III*, 1992. International Society for Optics and Photonics, 449-461.
- ŽIVICA, V. 2006. Deterioration of cement-based materials due to the action of organic compounds. *Construction and building materials*, 20, 634-641.
- ZUR STRASSEN, H. 1957. Die Prüfung der Zementklinker. *Die Prüfung nichtmetallischer Baustoffe*. Springer.