

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE-CIVIL

N⁰ D'ordre :
Série :

THESE

Présentée pour obtenir du diplôme de
Doctorat en science
en Génie Civil

*Contribution à l'étude de l'influence des différents ajouts
sur les propriétés des matrices cimentaires
(Caractérisation, Performances, Durabilité)*

Option : Matériaux

Présentée par :

AMOURI Chahinez

Directeur de thèse

Professeur : **HOUARI Hacène**

Soutenue le.....2009 devant le jury composé de :

Président :	Dr. CHIKH. N.E	Professeur, Université Mentouri, Constantine
Rapporteur :	Dr. HOUARI. H	Professeur, Université Mentouri, Constantine
Examineurs :	Dr. BELACHIA.M	Professeur, Université de Skikda
	Dr. CHEIKH-ZOUAOUL.M	Maître de Conférences, Université de Oum El-Bouaghi
	Dr. ABDOU. K	Maître de Conférences, Université Mentouri, Constantine

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes parents dont le soutien et les
encouragements ininterrompus ont permis à ce travail de voir le jour*

Je tiens à exprimer tout au fond de mon cœur mes reconnaissances à toute ma famille.

Remerciements

J'ai l'honneur d'être dirigé par mon Professeur HOUARI. H, dans la présente recherche. Je vous remercie énormément mon professeur pour avoir encadré et suivi ce travail avec patience au long de ces quatre années.

OUSTADI merci beaucoup pour votre disponibilité, pour les nombreuses et intéressantes discussions scientifiques, pour les remarques et orientations constructives, pour les nombreux conseils avisés, pour vos encouragements quotidiens, pour ne pas avoir cessé, pour le soutien permanent, pour votre compréhension, pour la confiance que vous avez accordée et qu'il a toujours témoignée à mon égard, pour votre écoute et, tout simplement pour votre gentillesse.

Je vous remercie OUSTADI énormément, c'est vous qui a su attiser en moi l'intérêt et l'amour pour la science des matériaux de construction et qui m'a donné toute ma motivation ces derniers mois de mémoire. Vous voyez que votre geste à portée fruit. Grâce à votre aide précieuse, ce mémoire ne se serait pas terminé de la sorte....

Le grand humanisme, la simplicité, l'enthousiasme et la pédagogie, le dynamique et la grande compétence ainsi la démarche scientifique de notre Professeur HOUARI. H resteront pour nous un modèle. Nous avons trouvé dans ses grandes qualités humaines et sa culture une source inépuisable d'enrichissement. J'ai bénéficié, grâce à lui, d'un Professeur vrai.

Je tiens à exprimer tout au fond de mon cœur mes reconnaissances à votre famille dont vous avez pris une grande part de leur temps afin d'accomplir ce travail, qu'ils trouvent ici toutes mes reconnaissances et l'expression de toute ma gratitude.

Je voudrais également adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur CHIKH. N.E. Professeur à l'Université de Constantine, pour avoir, sacrifié de leur temps, accepté de présider le jury.

Je désire très sincèrement remercier Monsieur BELACHIA. M. Professeur à l'Université de Skikda, Monsieur CHEIKH-ZOUAOUI. M. Maître de conférence à l'Université d'Oum El-Bouaghi et Monsieur ABDOU. K. Maître de conférences à l'Université de Constantine, pour avoir acceptés la lourde tâche d'en être les rapporteurs, malgré leurs multiples responsabilités.

Le travail a été réalisé avec l'aide attentionnée du personnel des organismes suivants : (L.M.D.C Constantine, L.T.P. Est Constantine, Cimenteries Tébessa et Constantine, E.N.G. Constantine).

Une thèse ne se bâti pas seul, aux personnes qui m'ont soutenu, de près ou de loin, tout au long de ce travail, trouvent ici le témoignage de ma plus sincère gratitude.

Résumé :

Les matrices cimentaires confectionnées avec des ajouts ont fait l'objet de nombreuses études. Toutefois aucune règle générale n'a encore été dégagée pour quantifier les effets de telles additions, vis-à-vis des performances des mortiers, car le mélange des différents matériaux n'est pas une opération simple, à cause des incompatibilités qui peuvent exister entre différents constituants. Par ailleurs, le mélange de matériaux compatibles ne conduit pas toujours aux mêmes résultats ; des interactions (ou interactivités) éventuelles peuvent exister entre les différents types de matériaux. Ces interactions peuvent se manifester par des synergismes ou des antagonismes entre les constituants, et sont difficiles à détecter.

Ainsi, peu d'études ont été effectuées pour mettre en évidence les interactions éventuelles entre les différents composants des mélanges cimentaires. Les chercheurs reconnaissent le besoin d'outils complexes et performants pour mener des études dans ce domaine.

La durée de vie d'un ouvrage en béton est très souvent liée à la capacité du béton à empêcher les agents agressifs de pénétrer dans sa porosité. Certains environnements sont agressifs pour le béton, ils peuvent occasionner des attaques acides importantes. Des gonflements et l'éclatement du béton,... c'est notamment le cas des zones soumises au gel, des environnements marins et des environnements chimiques (notamment les milieux industriels et agricoles).

Cette étude apporte un éclairage sur l'adéquation des différents composants. Dans le but d'étudier des additions, sur les performances à l'état frais et durci des mortiers. Les paramètres de l'étude sont la nature et la teneur de l'addition minérale, type des adjuvants, types de ciments et le rapport E/C. ainsi cette étude a mis en évidence, l'effet du mode de traitement.

Pour améliorer l'état de connaissance sur ce sujet, un programme expérimental a été établi dans le but d'obtenir des informations sur la lixiviation accélérée sur mortier sous solution de nitrate d'ammonium.

Ainsi nous nous sommes intéressés uniquement à l'étude de lixiviation, ses effets sur les caractéristiques physiques et mécaniques.

Mots clés : Matrices cimentaires, additions, adjuvants, mode de conservation performance, propriétés, durabilité.

Abstract

Cementing matrices made with additives were the subject of many studies. However no general rule was still released to quantify the effects of such additions, with respect to the performances of the mortars, because the mixture of various materials is not a simple operation, because of the incompatibilities which can exist between various components. In addition, the mixture of compatible materials always does not lead to the same results; interactions (or interactivities) possible can exist between the various types of materials. These interactions can appear by synergisms or antagonisms between the components, and are difficult to detect.

Thus, few studies were carried out to highlight the possible interactions between the various components of the cementing mixtures. The researchers recognize the need for complex and powerful tools to undertake studies in this field.

The lifespan of a concrete work is very often related to the capacity of the concrete to prevent the aggressive agents from penetrating in its porosity. Certain environments are aggressive for the concrete, they can cause significant acid attacks. Swellings and the bursting of the concrete,... it is in particular the case of the zones subjected to freezing, the marine environments and the chemical environments (in particular industrial and agricultural circles).

This study brings a lighting on the adequacy of the various components. With an aim of studying additions, on the performances in a state fresh and hardened mortars. The parameters of the study are nature and T enor of the mineral, standard addition of the additives, types of cements and the report/ratio E/C. thus this study highlighted, the effect of the mode of treatment.

To improve the state of knowledge on this subject, an experimental program was established with an aim of obtaining information on the leaching accelerated on mortar under ammonium nitrate solution.

Thus we were interested only in the study of leaching, its effects on the physical and mechanical characteristics.

Mots clés : Cementing matrices, additions, additives, mode of conservation performance, properties, durability.

الملخص :

مصفوفة تتكون مع اضافات الأسمنت وقد تم دراسة مستفيضة. ومع ذلك ، لا توجد قاعدة لم يتم بعد العثور على كمية من آثار تلك الإضافات ، بالمقارنة إزاء أداء ومدافع الهاون ، وذلك لأن خليط من مواد مختلفة ليست عملية بسيطة ، وذلك بسبب عدم التوافق التي قد توجد بين العناصر المكونة المختلفة. بالإضافة إلى ذلك ، خليط من مواد متوافقة لا يؤدي دائما إلى نتائج مماثلة ؛ التفاعلات (أو التفاعل) المحتملة قد تكون موجودة بين أنواع مختلفة من المواد. هذه التفاعلات يمكن أن تحدث من خلال التآزر أو العداوات بين المستوطنين ، والتي يصعب كشفها. وبالتالي ، عدد قليل من الدراسات التي أجريت لتسليط الضوء على التفاعلات الممكنة بين مختلف مكونات المخالط لاصقة. يتعرف الباحثون على الحاجة إلى أدوات معقدة وقوية من أجل إجراء دراسات في هذا المجال.

مدة حياة الهيكل الخرساني غالبا ما ترتبط قدرة ملموسة لمنع وكلاء العدوانية من الدخول في المسامية. بعض بيانات عدوانية لاتخاذ إجراءات ملموسة ، فإنها يمكن أن تسبب هجمات الحامض كبيرة. تورم وملموسة للانفجار... وهذا صحيح بصفة خاصة في المناطق التي تخضع للتجميد والبيئات البحرية والبيئات الكيميائية (بما في ذلك الصناعية والزراعية).

هذه الدراسة تلقي الضوء على مدى ملاءمة مكونات مختلفة. من أجل دراسة الإضافات على أداء الهاون الطازجة وصلابة. المعلمات للدراسة في طبيعة ومضمون المضافات المعدنية ومواد مضافة من هذا القبيل ، وأنواع من الأسمنت وواط / C. وهذه الدراسة قد سلط الضوء على تأثير العلاج.

لتحسين المعرفة حول هذا الموضوع ، برنامجا تجريبيا أنشئت من أجل الحصول على معلومات عن قذائف هاون المعجل النض في حل من نترات الامونيوم.

وبالتالي نحن مهتمون فقط في الدراسة الرشح ، وآثارها على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية.

الكلمات الرئيسية : مصفوفات لاصقة ، والإضافات ، نوع من الحفاظ على خصائص الأداء ، وقوة التحمل.

Table des matières

Table des matières	I
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VI
Notation	VII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Introduction	5
1.2. Le ciment portland	6
1.2.1. Les constituants du ciment portland	6
1.2.2. Hydratation du ciment portland	10
1.2.3. Composition du ciment	17
1.3. Définition des ajouts minéraux	26
1.3.1. Classification des additions	27
1.3.2. Normalisation des additions	35
1.3.3. Importance des additions dans l'industrie cimentière	37
1.3.4. Fonction des additions	38
1.3.5. Notion de liant équivalent	39
1.3.6. Caractérisation de l'activité d'une addition minérale	40
1.4. Définition des ajouts chimiques	45
1.4.1. Intérêt des adjuvants	46
1.4.2. Classification des adjuvants	46
1.5. Durabilité des matériaux hydrauliques (lixiviation)	57
1.5.1. Définition	57
1.5.2. Mécanisme d'attaque	58
1.5.3. Conséquence de la lixiviation	59
1.5.4. Agression par le nitrate d'ammonium	60
1.6. Conclusion	70
CHAPITRE 2 : LES NORMES, LES MATERIAUX, LES ESSAIS ET LES PROCEDURES UTILISES	
2.1. Introduction	67
2.2. Justification de choix des matériaux de base	68
2.2.1. Pourquoi étudier les mortiers	68
2.2.2. Le choix des matériaux	68
2.2.3. Méthodologie d'essais	70
2.3. Normes	71
2.4. Essais et procédures des mortiers élaborés	72
2.4.1. Maniabilité	72
2.4.2. Masse volumique à l'état frais	72
2.4.3. Air occlus	72
2.4.4. masse volumique et de la porosité accessible à l'eau	73
2.4.5. Résistance à la compression	73
2.4.6. Résistances à la traction par flexion	74
2.4.7. Profondeur de dégradation	74

2.5. Identification et caractérisation des constituants	74
2.5.1. Ciments	75
2.5.2. Additions	78
2.5.3. Adjuvants	81
2.5.4. sable normalisé	83
2.5.5. Eau	84
2.6. Programme expérimental	84
2.7. Confection des éprouvettes	86
2.7.1. Gâchage	86
2.7.2. Procédure de malaxage	86
2.7.3. Prélèvement et cure des échantillons	87
2.8. Conclusion	87

CHAPITRE 3 : EFFET DES ADDITIONS SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS

3.1. Introduction	90
3.2. Les travaux antérieurs	90
3.3. Choix des paramètres	97
3.4. Formulation des mélanges	98
3.5. Résultats et discussions	99
3.5.1. Effet du type des additions	99
3.5.2. Effet de taux de substitution	107
3.6. Conclusion	115

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DU MODE DE CONSERVATION ET DE TYPE DES ADJUVANTS

4.1. Introduction	118
4.2. Les travaux antérieurs	118
4.3. Choix des paramètres	120
4.4. Formulation des mélanges	121
4.5. Résultats et discussions	122
4.5.1. Mortiers sans addition	123
4.5.2. Mortiers avec cendres volantes	125
4.6. Conclusion	131

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE COMPOSITION

5.1. Introduction	133
5.2. Les travaux antérieurs	134
5.3. Choix des paramètres	137
5.4. Formulation des mélanges	137
5.5. Résultats et discussions	138
5.5.1. Mortier sans traitement	138
5.5.2. Mortiers traités	144
5.6. Conclusion	155

CONCLUSION GENERALE	157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	161

Liste des figures

Figure 1.1	Figure 1.1 : principe de fabrication du ciment Portland	7
Figure 1.2	dessin représentant les minéraux observables au microscope optique d'un grain de clinker	7
Figure 1.3	représentation schématiquement les constituants anhydres du clinker et des produits d'hydratation	11
Figure 1.4	Cinétique d'hydratation du C3S	12
Figure 1.5	Cinétique d'hydratation du C3A	14
Figure 1.6	dégagement de chaleur lors de l'hydratation du ciment en fonction du temps (Neville,	18
Figure 1.7	Paramètres influençant la réactivité des laitiers	22
Figure 1.8	triangle des compositions principales des ciments	23
Figure 1.9	variation de la taille des pores dans une pâte de ciment avec addition des matériaux pouzzolaniques en fonction du temps	25
Figure 1.10	a . Action des moléculaires de SP b. Action des moléculaire de SP	48
Figure 1.11	Zone d'une éprouvette de béton soumise à une attaque radiale par une solution agressive	62
Figure 1.12	Zonation d'une pâte de ciment portland (E/C=0.4) après dégradation à l'eau déionisée à PH 7	62
Figure 2.1	Analyse granulométrique laser du ciment CEM I	77
Figure 2.2	Diffractogramme de rayons X du ciment CEM I anhydre	77
Figure 2.3	Analyse granulométrique laser des fillerscalcaires	80
Figure 2.4	Diffractogramme de rayons X de filler	80
Figure 2.5	Courbe granulométrique du sable normalisé	83
Figure 3.1	Comparaison des effets des différentes additions sur la masse volumique pour un taux de 10%	99
Figure 3.2	Variation de la masse volumique en fonction du type des additions pour un taux de 20%	100
Figure 3.3	Variation de l'air occlus en fonction du type des additions pour un taux de 10%	101
Figure 3.4	Variation de l'air occlus en fonction du type des additions pour un taux de 20%	101
Figure 3.5	Variation de l'écoulement en fonction du type des additions pour un taux de 10%	102
Figure 3.6	Variation de l'écoulement en fonction du type des additions pour un taux de 20%	103
Figure 3.7	L'évolution des résistances à la compression des mortiers contenant les additions pour un taux de 10%	105
Figure 3.8	L'évolution des résistances à la compression des mortiers contenant les additions pour un taux de 20%	105
Figure 3.9	Effet des additions sur l'évolution des résistances à la flexion pour un taux de 10%	106
Figure 3.10	Effet des additions sur l'évolution des résistances à la flexion pour un taux de 20%	107
Figure 3.11	Variation de la masse volumique en fonction du taux des additions	107
Figure 3.12	Variation de l'air occlus en fonction de taux des additions	108
Figure 3.13	Variation de l'écoulement en fonction du taux des additions	109
Figure 3.14	Variation de la résistance à la compression en fonction de l'âge pour les deux taux de substitution de filler calcaire	110
Figure 3.15	Variation de la résistance à la compression en fonction de l'âge pour les	111

	<i>deux taux de substitution de cendre volante</i>	
Figure 3.16	<i>Variation de la résistance à la flexion en fonction de l'âge pour les deux taux de substitution de filler calcaire</i>	112
Figure 3.17	<i>Variation de la résistance à la flexion en fonction de l'âge pour les deux taux de substitution de cendre volante</i>	112
Figure 3.18	<i>Variation de la résistance à la compression en fonction de l'âge</i>	113
Figure 3.19	<i>Résistance en compression en fonction de la résistance en flexion</i>	114
Figure 4.1	<i>Evolution de la résistance des mortiers témoins avec superplastifiant en fonction du temps sous deux modes de conservation</i>	124
Figure 4.2	<i>Evolution de la résistance des mortiers témoin avec accélérateur et retardateur en fonction du temps sous deux modes de conservation.</i>	125
Figure 4.3	<i>Evolution des résistances des mortiers superplastifiés et avec cendre volante.</i>	126
Figure 4.4	<i>Evolution des résistances des mortiers avec et sans superplastifiant en présence de cendre volante.</i>	127
Figure 4.5	<i>Influence du mode de la conservation sur les mortiers avec cendres volantes sans superplastifiant en fonction du temps.</i>	128
Figure 4.6	<i>Influence du mode de la conservation sur les mortiers avec cendres volantes avec superplastifiant en fonction du temps.</i>	128
Figure 4.7	<i>Evolution des résistances des mortiers avec accélérateur en fonction du temps.</i>	129
Figure 4.8	<i>Comparaison des résistances des mortiers avec et sans accélérateur en fonction du temps.</i>	129
Figure 4.9	<i>Evolution de la résistance des mortiers avec retardateur en fonction du temps.</i>	130
Figure 4.10	<i>Comparaison des résistances des mortiers avec et sans retardateur en fonction du temps.</i>	130
Figure 5.1	<i>Variation de la masse volumique en fonction du rapport E/C</i>	138
Figure 5.2	<i>Variation de la porosité en fonction du rapport E/C</i>	139
Figure 5.3	<i>Variation de la résistance à la compression pour E/C=0,4</i>	141
Figure 5.4	<i>Variation de la résistance à la compression pour E/C=0,5</i>	141
Figure 5.5	<i>Variation de la résistance à la compression pour E/C=0,6</i>	141
Figure 5.6	<i>Variation de la résistance à la compression du ciment CEM I</i>	142
Figure 5.7	<i>Variation de la résistance à la compression du ciment CEM III</i>	143
Figure 5.8	<i>Variation de la résistance à la compression du ciment CEM V</i>	143
Figure 5.9	<i>Masse volumique en fonction du rapport E/C pour CEM I</i>	145
Figure 5.10	<i>Masse volumique en fonction du rapport E/C pour CEM III</i>	145
Figure 5.11	<i>Masse volumique (Kg/m³) en fonction du rapport E/C pour CEM V</i>	146
Figure 5.12	<i>Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour CEM I</i>	147
Figure 5.13	<i>Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour CEM III</i>	148
Figure 5.14	<i>Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour CEM V</i>	148
Figure 5.15	<i>Profondeur dégradée en fonction du temps pour CEM I</i>	150
Figure 5.16	<i>Profondeur dégradée en fonction du temps pour le CEM III</i>	150
Figure 5.17	<i>Profondeur dégradée en fonction du temps pour le CEM V</i>	151
Figure 5.18	<i>Résistance mécanique en fonction du rapport E/C pour CEM I</i>	153
Figure 5.19	<i>Résistance mécanique en fonction du rapport E/C pour CEM III</i>	154
Figure 5.20	<i>Résistance mécanique en fonction du rapport E/C pour CEM V</i>	154

Liste des tableaux

<i>Tableau 1.1</i>	<i>Principaux minéraux du ciment Portland et leurs caractéristiques</i>	<i>7</i>
<i>Tableau 1.2</i>	<i>Les différents types de ciments</i>	<i>17</i>
<i>Tableau 1.3</i>	<i>La proportion des constituants des ciments CEM V/A et CEM V/B</i>	<i>22</i>
<i>Tableau 2.1</i>	<i>composition chimique et minéralogique du ciment (CPA-CEMI)</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 2.2</i>	<i>composition chimique et minéralogique du ciment (CEMIII)</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 2.3</i>	<i>composition chimique et minéralogique du ciment (CEM V)</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 2.4</i>	<i>propriétés chimiques des fillers</i>	<i>79</i>
<i>Tableau 2.5</i>	<i>composition chimique de la cendre volante</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 2.6</i>	<i>caractéristiques de l'adjuvant SP</i>	<i>82</i>
<i>Tableau 2.7</i>	<i>caractéristiques de l'accélérateur de prise</i>	<i>82</i>
<i>Tableau 2.8</i>	<i>caractéristiques du retardateur de prise</i>	<i>83</i>
<i>Tableau 2.9</i>	<i>Composition chimique de l'eau (mg/l)</i>	<i>84</i>
<i>Tableau 2.10</i>	<i>les paramètres et les essais effectués.</i>	<i>85</i>
<i>Tableau 3.1</i>	<i>Composition des mortiers</i>	<i>98</i>
<i>Tableau 4.1</i>	<i>Composition des mortiers</i>	<i>121</i>
<i>Tableau 4.2</i>	<i>la variation des résistances mécaniques en (MPa)</i>	<i>123</i>
<i>Tableau 5.1</i>	<i>Les matériaux composant nos mélanges ainsi que les fractions de chacun d'eux</i>	<i>126</i>
<i>Tableau 5.2</i>	<i>Masse volumique en (Kg/m³)</i>	<i>145</i>
<i>Tableau 5.3</i>	<i>Porosité en (%) mesurée à 28 jours de traitement</i>	<i>147</i>
<i>Tableau 5.4</i>	<i>Profondeur dégradée en (mm)</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 5.5</i>	<i>Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et traitées)</i>	<i>153</i>

Notations

C	Masse de ciment
A	Masse de l'addition
E	Masse de l'eau
S	Masse de sable
L	Masse de l'addition et de ciment
ρ	Taux de substitution
t	Temps
R_c	Résistance en compression du mortier
ρ_c	Masse volumique apparente du ciment
ρ_a	Masse volumique apparente de l'addition
PF	Perte au feu

Unités

kg
kg
kg
kg
kg
%
jour
MPa
Kg/m^3
Kg/m^3
%

Introduction générale

La formulation des bétons qui, pendant très longtemps, a reposé sur une simple association ternaire ciment, eau et granulats, s'est progressivement compliquée au point qu'un béton actuel comporte de façon courante cinq constituants : ciment, eau, granulats, additions minérales et adjuvants.

Cet accroissement du nombre de constituants est, d'un point de vue pratique, très avantageux car il conduit, généralement, à l'amélioration très significative des performances mécaniques, physiques et durabilités des bétons.

L'incorporation des additions minérales est maintenant une technique importante en améliorant les propriétés du béton telle que la fluidité, la résistance, la durabilité, etc. ces additions minérales affectent de manière significative la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais, qui est directement relié avec le développement de la résistance, la durabilité des matériaux durcis.

Néanmoins, pour profiter pleinement de ces avantages et ainsi choisir la meilleure solution permettant d'optimiser la formulation, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de ces nouveaux composants (additions minérales et adjuvants) et leurs actions sur les propriétés des bétons.

Par conséquent, plusieurs questions se posent :

L'ajout d'un tel constituant à-t-il une influence sur les rôles de base des autres et comment peut-il modifier le comportement d'une matrice cimentaire ? Pour y répondre, il faut avoir une bonne compréhension des effets propres de chaque composant et des interactivités.

Les formulations des bétons résultent pour l'essentiel d'une approche empirique basée sur des tâtonnements en laboratoire et de ce fait, plusieurs échecs ont été essuyés lors de la mise en œuvre de ces bétons sur chantier.

Généralement, lorsqu'un problème de compatibilité ciment- adjuvants-additions se pose sur chantier, il se règle en remplaçant l'adjuvant ou le ciment ou même parfois les deux, sans connaître vraiment les causes de cette incompatibilité.

Le principal effort fourni pour palier à cette difficulté est de choisir le triplet ciment-adjuvant-addition le plus efficace permettant d'obtenir des propriétés rhéologiques et mécaniques satisfaisantes.

L'analyse des travaux publiés, ne permet pas encore de disposer d'une approche suffisamment construite et approfondie qui permette de prévoir l'effet que peut produire une addition donnée dans une formulation et de ce fait, nous ne maîtrisons pas encore les critères de choix des additions pour améliorer les propriétés rhéologiques d'une formulation donnée. Donc un des problèmes principaux en technologie du béton moderne est le choix approprié de Ciment-superplastifiant compatible avec d'autres additions minérales.

Beaucoup de recherches ont étudié le sujet de la pâte de ciment avec les adjuvants et ou addition. Cependant, il y a peu d'études rapportées sur l'influence du mode de durcissement sur le couple ou triplet Ciment-adjuvant-addition.

Les altérations du béton sont variées. Elles atteignent soit la matrice cimentaire soit les armatures, parfois les deux. Leurs origines sont très nombreuses : chaque étape depuis la formulation, jusqu'à la mise en œuvre, mais aussi l'agressivité de l'environnement peuvent être source de dégradation.

L'objectif de notre étude est d'évaluer expérimentalement la compatibilité (l'adéquation) entre les constituants de base des mortiers.

La compatibilité entre les différents constituants des ciments nécessite sans doute de prendre en compte tous les paramètres susceptibles d'influer son comportement. Or, cela nécessite un très grand nombre d'essais qu'il nous est impossible d'étudier tous à la fois, de ce fait on s'est limité aux paramètres d'étude suivants (donc on a divisé notre étude en trois parties) :

- Influence des additions sur les performances des mortiers : d'abord on a étudié l'impact des additions pour différents taux de substitution sur la compatibilité du couple ciment-superplastifiant. (influence du type et du taux des additions sur l'écoulement, masse volumique, air occlus et les résistances mécaniques (compression et traction) pour différentes échéances (1, 2, 7, 14, 28, 90 jours).
- Influence du type d'adjuvant sur les performances des mortiers suivant deux modes de conservation : en second lieu on a étudié l'influence du mode de cure (l'air et l'eau) a été étudié sur les pâtes de ciment contenant cendre volante et différents adjuvants.

- Influence de la nature du ciment et le rapport E/C sur les performances des matrices cimentaire suivant deux modes de conservation : finalement les propriétés rhéologiques et mécaniques ont été étudiées expérimentalement sur différents types de ciment avec différents rapports E/C (influence du type de ciment et E/C sur la MV, porosité et la résistance en compression à 28 et 56 jours). Pour améliorer l'état de connaissance sur ce sujet, un programme expérimental a été établi dans le but de obtenir des informations sur la lixiviation accélérée sur mortier sous solution de nitrate d'ammonium.

Ce mémoire s'articule sur cinq chapitres :

Le premier chapitre constitue une mise au point des concepts utilisés tout au long du mémoire. Il tente de faire le point des connaissances actuelles sur les principaux mécanismes d'hydratation et les caractéristiques des matériaux à base. Les actions des additions minérales et des adjuvants dans les matériaux cimentaires sont présentées afin de clarifier en particulier la façon dont elles contribuent à l'activité liante du ciment.

Le deuxième chapitre décrira la composition et la provenance des matériaux pour la réalisation de ce travail, Nous précisons également les différentes méthodes de essais utilisés ainsi que leurs modes opératoires et les références de leurs normes correspondantes. Enfin, nous listons les différents mélanges étudiés.

La contribution du troisième chapitre consiste principalement à mettre en lumière l'effet de l'influence des additions cendres volantes et des fillers calcaires sur les performances des mortiers superplastifiés. Tous les résultats sont commentés et font l'objet d'une première interprétation.

Le quatrième chapitre présente des résultats expérimentaux de résistances à la compression suivant deux modes de conservation des mortiers adjuvantés à base de cendre volante. Les comportements des différents mélanges seront également décrits en détail.

Le cinquième chapitre rend compte de l'effet du type de ciment et du rapport E/C sur les performances des mortiers (maniabilité, air occlus, porosité, résistance, durabilité), nous décrivons également en détails les résultats obtenus.

Au terme de cet exposé, nous tirerons quelques conclusions, recommandations et nous indiquerons les voies qui nous semblent possibles, pour le développement futures.

1.1. Introduction

Il y a plus de cent ans, Le Chatelier a été le premier à remarquer que les produits d'hydratation du ciment étaient chimiquement identiques à ceux des composés seuls obtenus dans des conditions similaires.

La compréhension de la prise et du durcissement du ciment Portland, présente un intérêt technologique majeur. La complexité des réactions chimiques qui se produisent durant l'hydratation font que les détails du processus physico-chimique qui transforment la pâte de ciment Portland en un matériau mécaniquement résistant ne sont pas encore totalement compris. Le comportement du ciment devient encore plus complexe lors de l'ajout d'additions minérales telles que le laitier de haut fourneau, les cendres volantes et les fillers calcaires.

L'avancement de l'hydratation se traduit par une évolution progressive de la structuration de la pâte de ciment. L'évolution physique est essentiellement due à la variation de la taille et de la fraction volumique des pores, tandis que l'évolution chimique est caractérisée par l'évolution des phases en présence (consommation progressive du clinker et formation des hydrates).

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 et comment cette contribution liante est prise en compte dans les méthodes de formulation des mortiers ou des bétons avec additions.

Notre recherche bibliographique s'appuie sur les études les plus récentes dans le domaine ainsi que sur la normalisation française et européenne dont la lecture critique a permis de dégager les principaux arguments sur lesquels nous appuyons notre approche méthodologique pour la formulation des mortiers de ciment.

Ce chapitre se divise en quatre sections. La première porte sur les constituants du ciment, leurs caractéristiques chimiques ainsi que leurs évolutions au cours de l'hydratation ; on présente ensuite les caractéristiques générales des additions minérales, leurs rôles et leurs mécanismes d'action dans les matrices cimentaires. Ce chapitre traitera aussi l'effet des ajouts chimiques utilisés dans le cadre de notre programme de recherche sur les propriétés des bétons. Les différents mécanismes d'action de ces ajouts seront présentés de façon à mieux comprendre le comportement du béton vis-à-vis de la présence de ces ajouts. Finalement, on passe à une présentation sommaire du mécanisme de dégradation des matériaux cimentaires par le nitrate d'ammonium.

1.2. Le ciment portland

Cette partie porte sur les constituants du ciment portland, leurs caractéristiques chimiques ainsi que leurs évolutions au cours de l'hydratation.

Grâce à la simplicité de sa technologie, le ciment portland est, de nos jours, le matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction [1]. On peut théoriquement fabriquer du ciment

Portland à partir de matériaux renfermant de la chaux, de la silice, de l'alumine et du fer. Quel que soit son lieu de fabrication, le ciment Portland possède toujours, à quelques exceptions près, la même composition.

Cependant, cette simplicité apparente cache une série de réactions chimiques très complexe que l'on ne sait pas toujours expliquer de façon précise. On peut donc dire que les produits à base de ciment Portland sont le fruit d'une technologie simple et d'une science complexe.

1.2.1. Les constituants du ciment Portland

Le ciment Portland est un mélange de clinker et de sulfate de calcium [2,3]. Le clinker est obtenu à la suite de réactions chimiques qui se produisent à haute température (environ 1450°C) et qui transforment la matière première constituée essentiellement de calcaire (80%), d'argile (20%) et de fer en silicates et en aluminates de calcium. Les silicates et les aluminates de calcium proviennent de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). Le calcaire (CaCO₃) apporte essentiellement le CaO et l'argile comble le manque en oxydes SiO₂, Al₂O₃ tandis que le fer Fe₂O₃ manquant est apporté par le fer. Les différentes phases de la réaction de transformation de la matière première en clinker sont présentées à la figure 1.1 [4].

Puisque les matières premières utilisées pour fabriquer le clinker ne sont généralement pas pures et ne subissent aucun traitement visant à améliorer leur qualité, elles contiennent invariablement des impuretés (autres que les quaternaires oxydes de base) telles que du périclase, des alcalis, des sulfates, des chlorures alcalins et de la chaux vive dont l'influence se manifeste sur le fonctionnement de l'usine ou sur la qualité du ciment et du béton que l'on produit avec ce ciment.

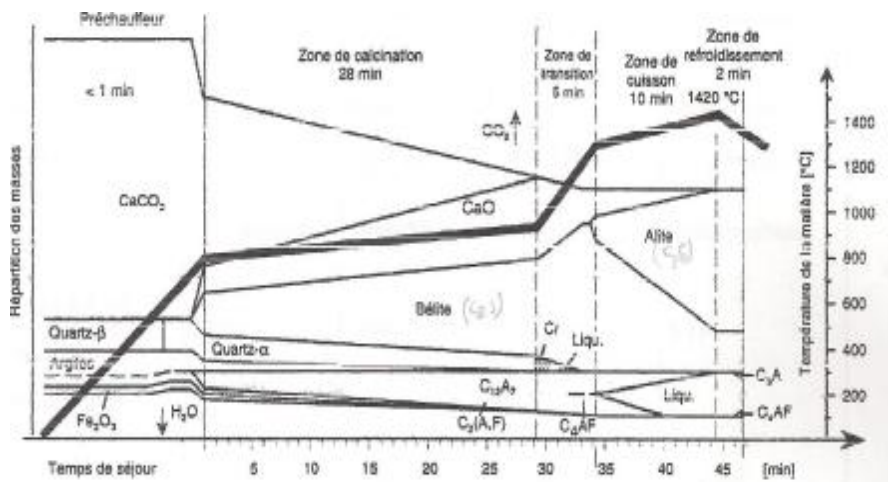


Figure 1.1 : principe de fabrication du ciment Portland [4]

On peut dire que le clinker est un produit minéral constitué de quatre phases principales (C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF) et quelques composés mineurs (Figure 1.2)

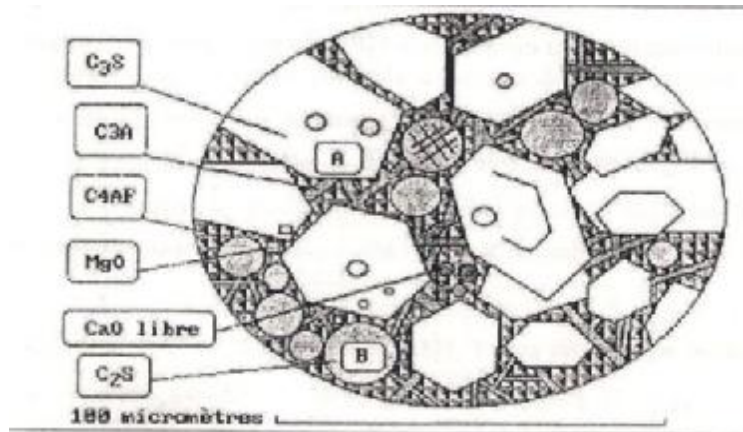


Figure 1.2 : dessin représentant les minéraux observables au microscope optique d'un grain de clinker [5]

Les caractéristiques des principaux composants du ciment Portland sont présentées dans le tableau 1.1 [6].

Tableau 1.1 : Principaux minéraux du ciment Portland et leurs caractéristiques [6]

Composition approximative	3CaOSiO_2	$\beta\text{-}2\text{CaOSiO}_2$	$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$	$4\text{CaOAl}_2\text{O}_4\text{Fe}_2\text{O}_3$
Formule abrégée	C_3S	$\beta\text{C}_2\text{S}$	C_3A	C_4AF
Nom	Alite	Bélite		Phase ferrite
Principales impuretés	MgO , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\dots$	MgO , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\dots$	SiO_2 , MgO , Alcalis...	SiO_2 , $\text{MgO}\dots$
Forme cristalline commune	Monoclinique	Monoclinique	Cubique Orthorhombique	Orthorhombique
Proportion des composés présents (%)	35-65	10-40	0-15	5-15
Moyenne dans le ciment normal	50	25	8	8
Réactivité avec l'eau	Rapide	Lente	Rapide	Moyenne
Contribution à la résistance :				
• Bas âge	Bonne	Faible	Bonne	Bonne
• Long terme	Bonne	Excellente	Moyenne	Moyenne
Chaleur d'hydratation typique (kJ/kg)	Moyenne 120	Basse 60	Elevée 320	Moyenne 100

Lors du broyage du clinker, une petite quantité de sulfate de calcium est ajoutée sous forme de gypse, d'hémihydrate ou d'anhydrite afin de contrôler (réguler) la prise du ciment.

Les minéraux des clinkers industriels admettent des éléments étrangers dans leur réseau cristallin (Cr, Ti, Sr,...) ce qui modifie leur composition, leur structure ainsi que leur réactivité. Les variétés impures du silicate tricalcique et du bicalcique sont appelées respectivement « alite » et « belite ». A la sortie du four, le clinker se présente sous forme de boules d'un diamètre de l'ordre du centimètre.

1.2.1.1. Silicate tricalcique (C_3S)

Cette phase constitue le composé principal du ciment (50 à 70%). Les cimentiers la désignent par le mot alite qui est une forme impure de C_3S . En effet, le C_3S contient soit en substitution des ions Ca ou Si, soit en insertion dans le réseau cristallin des traces de Mg, Al et Fe. Ces impuretés améliorent généralement la réactivité du ciment. La teneur en impureté du C_3S dépend, entre autres, de la nature des matières premières, de la température de cuisson et de mode de refroidissement du clinker. Il est bon de souligner que l'alite confère essentiellement sa résistance au ciment, en particulier à court terme.

1.2.1.2. Silicate bicalcique (C_2S)

Le C_2S constitue entre 15 et 30% du ciment Portland. Les cimentiers le désignent par bélite qui est une forme impure de C_2S . Dans le C_2S , on retrouve, en plus du potassium, les mêmes ions étrangers que dans le C_3S , mais ils y sont en plus grande quantité. La bélite fournit au ciment sa résistance à long terme.

Il existe au moins quatre variétés polymorphiques de C_2S (α , α' , β , γ) et leur domaine de stabilité est différent selon le chauffage et le refroidissement. La forme β est celle que l'on rencontre le plus souvent dans les clinkers industriels. Lors d'un refroidissement lent, la forme β peut se transformer en γ qui n'a aucune propriété hydraulique. Contrairement au C_3S , les propriétés hydrauliques du C_2S varient considérablement selon la variété polymorphique.

1.2.1.3. Aluminate tricalcique (C_3A)

Le C_3A , qui représente de 5 à 10% de la composition du ciment Portland, est la phase du clinker dont la vitesse de réaction initiale est la plus importante. Dans les clinkers, la présence d'alcalis (surtout le sodium) modifie la symétrie cristalline du C_3A . Ainsi, selon la quantité totale d'alcalis dissous dans le réseau cristallin, le C_3A peut être cubique, orthorhombique ou monoclinique. Généralement dans le ciment, le C_3A est toutefois un mélange des formes cubique et orthorhombique, mais rarement monoclinique. Le C_3A orthorhombique stabilisé par la présence de sodium est moins réactif que le C_3A cubique.

1.2.1.4. Aluminoferrite tétracalcique (C_4AF)

Le C_4AF représente entre 5 et 10% de la composition du ciment Portland. Les formes C_6A_2F et C_4AF sont les plus couramment rencontrées dans le ciment. La réactivité de l'aluminoferrite tétracalcique dans l'eau est modérée et elle augmente avec la teneur en alumine.

Les phases C_3A et C_4AF sont liquides à la température de formation du clinker, et elles constituent au cours du refroidissement, une phase interstitielle qui cristallise entre les cristaux de C_3S et C_2S .

1.2.1.5. Les composés mineurs

Comme il a été dit précédemment, aucune des phases principales du clinker ne se trouve à l'état pur. La présence d'impuretés dans le clinker (MgO , sulfates alcalins, CaO) joue un rôle important sur les propriétés hydrauliques du ciment. Ces composés mineurs proviennent généralement des matières premières, du combustible et parfois des réfractaires ou des équipements.

1.2.2. Hydratation du ciment Portland

Lorsque l'on ajoute de l'eau à du ciment, on obtient une fluide qui se transforme assez rapidement en une masse durcie. Cette transformation est obtenue grâce à l'hydratation du ciment. Ainsi, l'hydratation est un ensemble de réactions chimiques qui interviennent dès le début de gâchage et qui se poursuivent dans le temps, pendant plusieurs mois.

Les deux premières théories de l'hydratation du ciment datent de la fin du siècle dernier [7]. Elles ont été proposées par Le Chatelier (1887) et Michaelis (1893).

D'après la théorie cristalloïdale de Le Chatelier ou théorie de la dissolution-cristallisation, le ciment mis en présence d'eau donne naissance à une solution sursaturée. Les composés anhydres se dissolvent puis les hydrates formés, peu solubles, précipitent sous forme de microcristaux, ce qui permet une nouvelle dissolution des éléments anhydres. Les réactions se poursuivent jusqu'à la mise en solution de la totalité du liant. Le durcissement est alors dû à la multiplication et à l'adhérence des cristaux formés.

Michaelis, quant à lui, suggère une théorie dite topo-chimique. Selon lui, il se produit d'abord un phénomène de dissolution provoquant un gonflement des grains et l'apparition d'une solution très concentrée en chaux. Cette solution agit sur les silicates pour donner un gel de silice et de chaux qui augmente peu à peu de volume en absorbant continuellement l'eau et la chaux. Le gel durcit, devient imperméable et l'hydratation se poursuit à l'intérieur des grains de ciment protégés par cette enveloppe.

On voit que les deux théories s'accordent sur la dissolution des aluminates et sur le rôle prépondérant du silicate tricalcique. Elles diffèrent essentiellement sur l'appréciation du rôle joué par la silice.

Comme le clinker est un mélange de différents constituants anhydres, il est nécessaire, dans un premier temps, de considérer séparément les processus d'hydratation de chacun des composants du clinker. L'accent sera mis sur les processus d'hydratation du C_3S et du C_3A qui sont les phases les plus réactives, donc les plus susceptibles d'influencer la rhéologie des pâtes de ciment et du béton. La figure 1.3 présente schématiquement des constituants anhydres du clinker du ciment Portland et leurs produits d'hydratation, l'aire des cases donne le volume approximatif des phases [8].

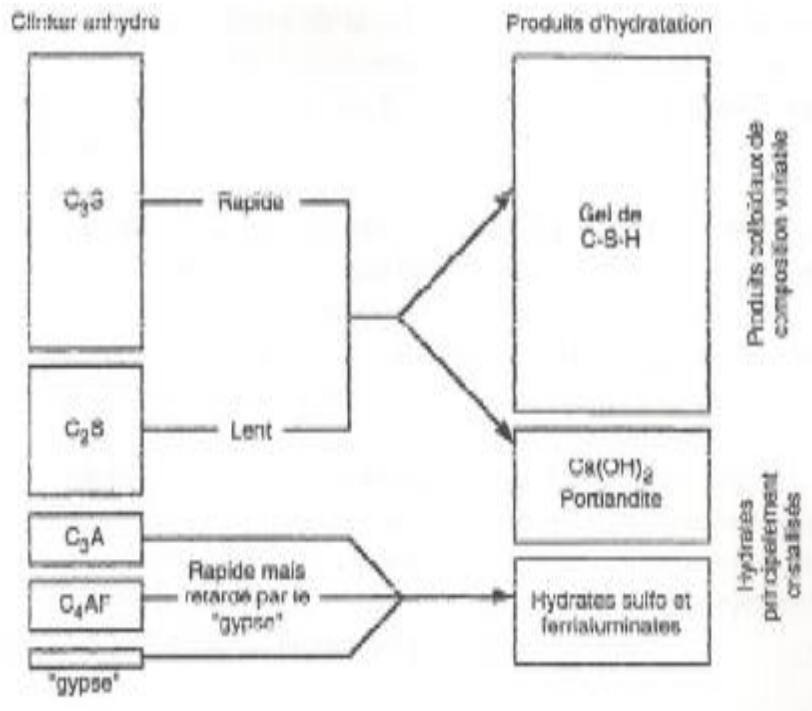
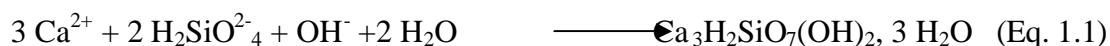


Figure 1.3 : représentation schématiquement les constituants anhydres du clinker et des produits d'hydratation [8]

1.2.2.1. Hydratation du silicate tricalcique

Au contact de l'eau, le silicate tricalcique se dissout superficiellement en libérant des ions silicates $H_2SiO_4^{2-}$, des ions hydroxydes OH^- et des ions calcium Ca^{2+} dans la solution [9]. Selon Regourd [10], l'hydratation du C_3S conduit à la formation de trois produits distincts :

- Le silicate de calcium hydraté (C-S-H) suivant la réaction :



C'est la phase principale de la pâte de ciment hydraté. Elle forme avec l'eau un gel peu ou pas cristallin. Sa composition chimique est variable et le rapport CaO/SiO_2 peut s'écarter de la composition stoechiométrique en fonction de la composition de la solution mère qui beigne l'hydrate [11].

- L'hydrate de chaux : la portlandite $Ca(OH)_2$
- Un silicate calcique hydraté : la tobermorite

Le processus d'hydratation du C_3S passe par quatre phases successives qui sont illustrées à la figure 1.4 [9]:

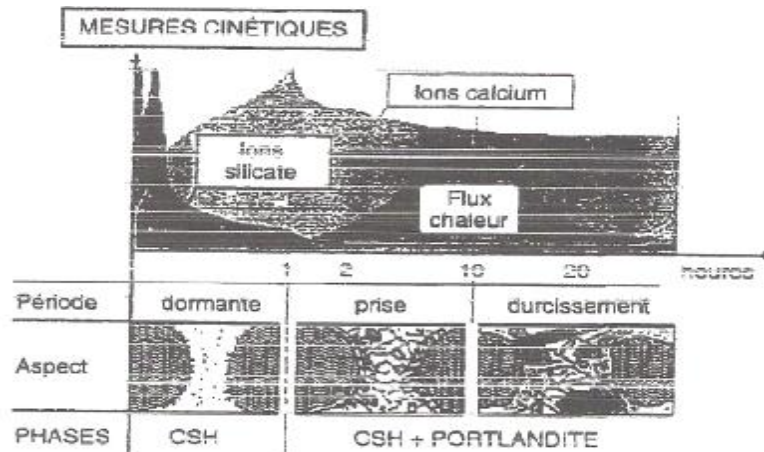


Figure 1.4 : Cinétique d'hydratation du C3S [9]

I. Période pré-dormante :

Réaction instantanée et exothermique du C_3S avec l'eau. En quelques secondes, la solution est sursaturée par rapport aux C-S-H et la teneur en ions silicate atteint son maximum. On assiste à une compétition entre les germinations des C-S-H et du $Ca(OH)_2$. Tant que la teneur en ions silicate de la solution dépasse une certaine valeur limite, la germination des C-S-H l'emporte.

II. Période dormante

Les réactions précédentes se poursuivent pendant quelques heures à vitesse décroissante par suite du PH élevé et de la forte concentration en calcium. La quantité des C-S-H formés est très faible de même que la consommation en eau. Lorsque la solution est saturée en portlandite, celle-ci précipite et il se produit alors un effet de « pompe à calcium » à la surface des grains qui accélère leur dissolution. Le « gâchage chimique » selon les termes de Christian Vernet, que constitue le début de la précipitation de la portlandite déclenche une nouvelle formation rapide des C-S-H, caractérisée par une diminution des ions Ca^{2+} et OH^- ainsi que par l'augmentation du flux thermique. Ces phénomènes marquent la fin de la période dormante.

III. Période de prise

Pendant cette période, l'essentiel des propriétés du ciment durci (stabilité de volume, durabilité) se forme. L'atteinte de ces propriétés est due à la formation d'une grande quantité de C-S-H en un réseau rigide. Les fibres de C-S-H et les cristaux de portlandite s'enchevêtrent et remplissent les pores. Le matériau se densifie et devient solide.

IV. Période de durcissement

La réaction d'hydratation du C_3S se poursuit lentement tant qu'il subsiste de l'eau dans les pores capillaires de la pâte durcie. La couche d'hydrates qui enrobe les grains de silicate anhydre atteint une épaisseur suffisante pour ralentir la diffusion des ions et de l'eau. L'hydratation totale du C_3S peut prendre entre plusieurs mois et plusieurs années.

Il faut souligner que la réaction du C3S est grandement influencée par son histoire thermique, la taille des cristaux et leur distribution, le polymorphisme et les défauts de réseaux.

En créant les C-S-H, l'hydratation du C3S est responsable des performances mécaniques des pâtes de ciment aux échéances courtes et moyennes.

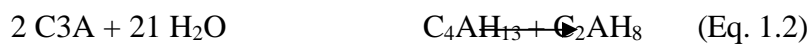
1.2.2.2. Hydratation du silicate bicalcique ($\beta\text{C}_2\text{S}$)

Le silicate bicalcique se comporte comme le silicate tricalcique en donnant des C-S-H semblables avec une certaine différence dans la microstructure. Cependant, les principales différences résident dans l'absence d'une sursaturation marquée en portlandite et dans un flux de libération de chaleur plus faible. Si le degré de sursaturation est en relation avec la germination de la portlandite, la faible sursaturation est en relation avec la germination de la portlandite, la faible sursaturation autour des grains de $\beta\text{C}_2\text{S}$ peut expliquer sa réactivité moins importante par rapport à celle du C_3S au jeune âge.

1.2.2.3. Hydratation de l'aluminate tricalcique (C_3A)

Les études portant sur l'hydratation du C_3A montrent clairement l'influence de cette réaction sur le comportement rhéologique initial du ciment. Contrairement aux phases silicatées, le sulfate de calcium joue un rôle crucial sur l'hydratation du C_3A et les hydrates formés sont différents (morphologie, structure, composition) selon que le processus d'hydratation a lieu en absence ou en présence de « gypse ».

En absence de « gypse », une réaction accélérée se produit et conduit à la formation d'aluminates hydratés hexagonaux suivant la réaction :



Ces hydrates hexagonaux ne sont pas stables et se transforment au cours du temps sous l'action de la chaleur d'hydratation du C_3A en hydrate cubique C_3AH_6 , plus stable, suivant la réaction :



Ces réactions sont la cause principale de la prise rapide des ciments Portland lorsque la quantité de « gypse » présente dans le ciment est insuffisante. Pour prévenir ce phénomène et contrôler la prise, le « gypse » est broyé avec le clinker pour donner le ciment Portland. Au lieu d'une réaction accélérée, il se produit une réaction lente à cinétique variable, similaire à celle du C_3S , mais avec une durée plus longue. Pliskin [9] distingue les phases suivantes durant le déroulement de l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de sulfate de calcium (figure 1.5).

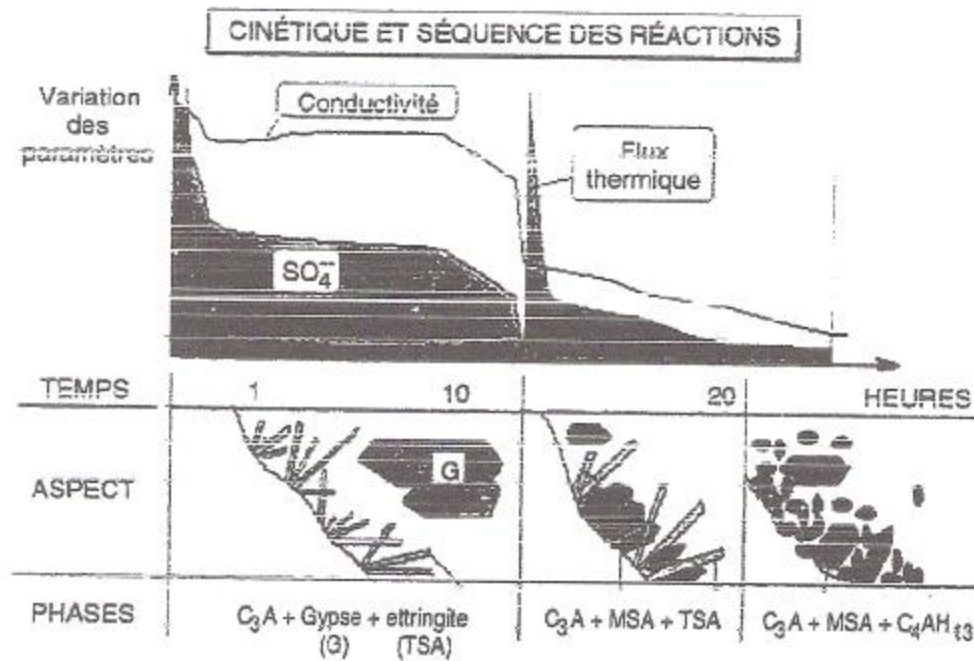
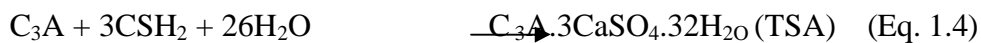


Figure 1.5 : Cinétique d'hydratation du C_3A [9]

I. Phase initiale

Le C_3A et le gypse se dissolvent rapidement et cette réaction fortement exothermique rend la solution sursaturée en ions (Ca^{2+} , AlO_2^- , SO_4^{2-} , OH^-) qui se combinent quasi instantanément en formant des cristaux d'ettringite (TSA) suivant la réaction :



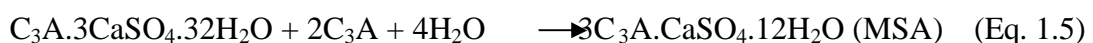
L'ettringite forme une barrière efficace contre toute hydratation rapide. Ce composé apparaît généralement sous la forme de longues aiguilles hexagonales enchevêtrées disposées en « oursins » dont la morphologie aciculaire ou fibreuse permet aisément son identification.

II. Phase dormante

Comme le C_3S , le C_3A présente une phase dormante au cours de laquelle l'ettringite continue à se former à faible vitesse. Dans les ciments riches en C_3A , l'enchevêtrement des aiguilles d'ettringite de prise constaté avec le C_3S .

III. Epuisement du gypse

Lorsque le « gypse » est totalement consommé, généralement 10 à 24 heures après le gâchage, l'ettringite se dissout et devient une nouvelle source d'ion sulfate pour former avec les aluminates excédentaires du monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA) :



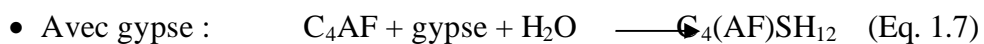
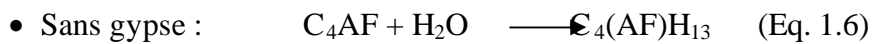
Ce dernier cristallise sous forme de cristaux en tablettes hexagonales, comme les hydrates hexagonaux C_4AH_{13} et C_2AH_8 .

IV. Phase finale

Cette phase dépend des proportions initiales d'aluminate et de « gypse ». Après quelques semaines, l'ettringite est totalement transformée en monosulfoaluminate et le produit final de l'hydratation du C₃A est une solution solide de MSA-C₄AH₁₃.

1.2.2.4. Hydratation de l'aluminoferrite de calcium (C₄AF)

L'hydratation du C₄AF est similaire à celle du C₃A. Cependant, le C₄AF réagit moins vite que le C₃A. Son hydratation n'est toujours pas totalement élucidée et est souvent ignorée dans les publications portant sur l'hydratation des ciments. Les réactions mises en jeu lors de l'hydratation sont les suivantes :



Après l'épuisement du « gypse », un composé dérivé du MSA se forme dans lequel un atome de fer s'est substitué à un atome d'aluminium.

1.2.2.5. Le rôle crucial du sulfate de calcium

Comme on l'a déjà mentionné, le sulfate de calcium permet de contrôler la prise du clinker broyé. En effet, en présence d'eau et de sulfate de calcium, le C₃A se recouvre d'une fine couche plus ou moins perméable d'ettringite empêchant ainsi la poursuite de l'hydratation du C₃A qui, autrement, conduirait à la prise éclair en formant des hydrates hexagonaux. D'un point de vue pratique, cette réaction permet de bénéficier d'une pause, la période dormante, pour transporter et mettre en place le béton.

Cependant, le calcul de la quantité d'ions SO₄²⁻ nécessaire pour former l'ettringite n'est pas aussi facile que l'on pourrait le croire. Une partie des sulfates nécessaire aux réactions initiales est souvent dans le clinker sous forme de sulfates alcalins (l'arcanite : K₂SO₄, l'aphtitalite : 3K₂SO₄.Na₂SO₄, et la langbeinite de calcium : 2CaSO₄.K₂SO₄ [12]). L'autre partie est apportée par le sulfate de calcium qui peut provenir des origines suivantes [13]:

- du gypse $CaSO_4, 2H_2O$
- de l'hémihydrate $CaSO_4, 1/2H_2O$
- de l'anhydrite soluble $CaSO_4$
- de l'anhydrite naturelle (ou insoluble) $CaSO_4$

La solubilité de tous les sulfates présents dans le clinker ou dans le ciment varie beaucoup. On peut cependant dire qu'en règle générale les sulfates alcalins se solubilisent plus rapidement que certaines formes de sulfate de calcium [14]. Parmi les sulfates de calcium, l'hémihydrate est celui qui se solubilise le plus rapidement, alors que l'anhydrite naturelle se solubilise le moins rapidement.

Les travaux de Locher et coll [15] expliquent les différentes possibilités de réaction du système C₃A/sulfate et leurs conséquences sur le comportement rhéologique du béton en tenant compte de la réactivité du C₃A et de la disponibilité des ions sulfate. Ces travaux montrent

aussi que la quantité de C_3A qui réagit dès les premiers instants, en absence ou en présence d'ions sulfate, reste constante pendant la période dormante. Odler et Wonneman [16] confirment ces résultats et précisent que seul le temps de prise change. D'ailleurs, Rgourd [10] constate que le taux d'hydratation mesuré par diffraction des rayons X du C_3A qui réagit avant la prise est faible. Ainsi, le sulfate agit donc pas seulement comme retardateur de l'hydratation du C_3A , comme on peut le penser, mais aussi comme modificateur du type d'hydrate formé. Cette constatation prend une dimension importante dans le cadre de cette étude, car la présence d'un adjuvant dispersant peut changer à la fois la cinétique d'hydratation du système C_3A /Sulfate et le type des produits hydratés, ce qui pourra entraîner une conséquence pratique importante sur le comportement du béton frais.

1.2.3. Composition du ciment :

Les ciments sont des poudres fines obtenues par le broyage d'un mélange de clinker et d'environ 4 à 8 % de gypse dont le rôle est de régulariser la prise (retardateur de prise).

Théoriquement, un ciment portland ne comporte que du clinker et du sulfate de calcium. Cependant en pratique et pour des raisons d'économie d'énergie, une partie de clinker peut être remplacée par des additions minérales telles que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes, les pouzzolanes, les filler.

Le tableau 1.2 regroupe les différentes classes de ciment normalisé ainsi que leurs compositions.

Tableau 1.2 : Les différents types de ciments [17]

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)	Composition (Pourcentage en masse) ^{a)}										Constituants secondaires
		Constituants principaux										
		Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Silice calcinée	Calcaire		
K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	H			
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland au laitier	CEM I/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM I/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM I/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-F	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-F	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	←-----→		6-20		-----→		-----→		0-5	
	CEM II/B-M	65-79	←-----→		21-35		-----→		-----→		0-5	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	39-65	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-54	66-80	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	←-----→		11-35		-----→		0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	←-----→		36-55		-----→		0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	←-----→		18-30		-----→		0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	←-----→		31-50		-----→		0-5

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.
b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10%.
c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment.

1.2.3.1. Evolution de l'hydratation

Le dégagement de chaleur qui accompagne les réactions d'hydratation peut être mesuré par calorimétrie. La chaleur dégagée donne une indication sur l'avancement du processus d'hydratation. La courbe du flux de chaleur d'hydratation présente généralement trois pics qui correspondent à trois maxima comme l'indique la figure I.6.

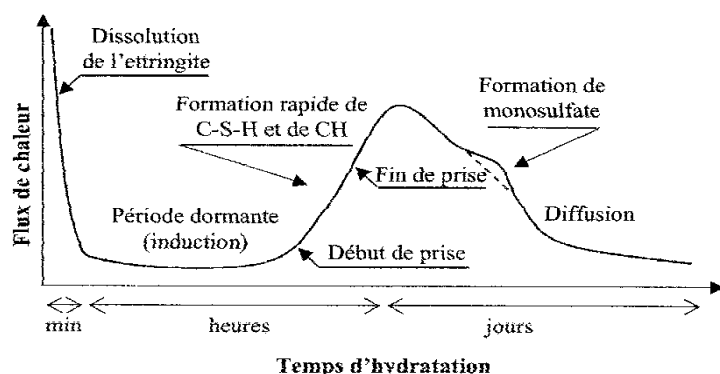


Figure 1.6 : dégagement de chaleur lors de l'hydratation du ciment en fonction du temps [17]

Premier pic : Il s'agit de plus haut, mais il est de courte durée. Au cours de cette période (≈ 10 mm), le C_3S et le C_3A réagissent immédiatement avec l'eau, formant des C-S-H et de l'ettringite. Ce pic est suivi d'une « période dormante » au cours de laquelle le dégagement de chaleur est relativement faible (sans jamais être nul). 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.

Les transformations physiques dans cette période sont détectées par l'augmentation du raidissement de la pâte [17]. Les phénomènes physico-chimiques régissant cette phase (période dormante) sont, d'un point de vue pratique, très importants car ils ont un effet sur l'ouvrabilité du béton. Par exemple, pour un rapport E/C = 0.5, on devra couler le béton dans la structure au plus tard au milieu de la « période dormante ».

Deuxième pic : La « période dormante » prend fin avec l'accélération du dégagement de chaleur. Le second pic atteint son maximum (pour un ciment ordinaire à 20°C) entre 9 heures et 10 heures. Cette phase d'accélération débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique. Cette sursaturation induit la précipitation de la portlandite. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (C-S-H) et des phases cristallines (ettringite, portlandite). Cette grande activité chimique dégage beaucoup de chaleur, augmentant la température du matériau. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et permettent alors la formation d'un solide rigide.

Troisième pic : tous les ciments ne présentent pas de troisième pic de dégagement de chaleur. Lorsqu'il se présente, son intensité et le moment de son apparition varient beaucoup d'un ciment à un autre.

Pour comprendre les réactions qui se déroulent lors de l'hydratation du ciment, et faire un lien avec sa prise et le développement des résistances, il faut s'intéresser à :

- ü L'effet de l'hydratation de chaque phase du ciment sur la chaleur d'hydratation ;
- ü Les raisons des variations considérables du dégagement de chaleur dans le temps ;
- ü Le processus d'agglomération des produits d'hydratation pour remplir l'espace poreux ;
- ü La nature des liens entre les produits d'hydratation dans la pâte durcie.

1.2.3.2. Hydratation du ciment portland

Pour bien comprendre l'hydratation du ciment, il ne faut pas se baser uniquement sur l'hydratation des phases pures. En effet, dans le ciment, ces phases interagissent entre elles.

L'hydratation du C_3S est accélérée par la présence de sulfates alcalins tandis que la chaux produite accélère l'hydratation du C_3A et C_4AF . L'hydratation du C_3S contribue majoritairement à la formation du deuxième pic de la courbe calorimétrique 1.10. L'hydratation du C_3A , pour former de l'ettringite, participe également à la formation du deuxième pic. Si un troisième pic apparaît, il y a alors un excès de GA. En raison de sa faible chaleur d'hydratation, le C_4AF ne contribue que très peu à la formation du deuxième pic.

Les réactions qui se déroulent lors de la formation du premier pic sont plus complexes, car au départ, toutes les phases réagissent rapidement avec l'eau avant que la concentration de la solution en ions sulfates soit assez importante pour influencer l'hydratation du C_3S et C_4AF . Par ailleurs, la chaux libre, la magnésie libre et l'hémihydrate réagissent aussi de façon exothermique avec l'eau. Si la quantité d'ions SO_4^{2-} en solution n'est pas suffisante, le C_3A va alors s'hydrater et donner lieu à la prise, tandis que si la concentration en ions SO_4^{2-} est trop élevée, le gypse précipite et donne lieu à la fausse prise. La « période dormante » prend fin avec une augmentation brusque de la quantité d'eau liée dans le C-S-H et dans l'ettringite. L'enchevêtrement des produits d'hydratation entre les grains de ciment augmente les résistances mécaniques de la pâte et donne naissance à la prise.

1.2.3.3. Cas particulier des ciments à base de laitiers de haut fourneau

Ø Fabrication et utilisation

L'industrie cimentière est un très gros producteur de CO_2 . C'est pourquoi elle a déjà réduit l'émission du CO_2 due à la cuisson du clinker en améliorant le rendement énergétique des fours. La part chimique due à la décarbonatation du calcaire est quant à elle irréductible. Toutefois, il existe une autre voie possible pour réduire les rejets de CO_2 de l'industrie du ciment : elle consiste à remplacer une partie du clinker contenu dans les ciments par des additions, telles que des fillers calcaires, des cendres volantes issues des centrales thermiques et de laitiers granulé de haut-fourneau, co-produit de l'industrie sidérurgique.

Les ciments à base de laitiers de haut fourneau (CSH) sont composés de ciment Portland (de 20 à 64%) additionné de laitiers de haut fourneau. L'addition des laitiers se fait pendant l'opération de broyage. Cette étape consiste à doser les différents constituants, puis à les mélanger et à les broyer de façon à obtenir une poudre homogène et très fine.

Les CHF sont des ciments à faible chaleur d'hydratation, très employés dans les bétons enterrés utilisés pour les :

- Travaux hydrauliques, souterrains, fondations et injection,
- Travaux en eaux agressives : eau de mer, eaux séléniteuses, eaux industrielles, eaux pures,
- Ouvrages massifs : fondations, piles d'ouvrages d'art, murs de soutènement, barrages.

Ø Interactions entre les laitiers et l'hydroxyde de calcium (CH)

Plusieurs études ont été faites sur l'hydratation des ciments à base de laitiers [18-20].

Les résultats obtenus montrent, la formation d'une couche de produits d'hydratation autour des grains de laitiers, la réduction du rapport calcium/silicate (Ca/Si) dans le gel de C-S-H formés autour des grains de laitiers, probablement la formation d'hydroxycalcite ($M_{4,06-6,32}AH_x$) et la diminution des sulfates (S) qui participent à la formation de monosulfoaluminate tétracalcique (afm) [21].

D'après Taylor [22], les produits d'hydratation des laitiers sont les mêmes que ceux issus d'un ciment Portland ordinaire, excepté que, les C-S-H formés autour des grains de laitiers ont un rapport de Ca/Si (1,55) inférieur à celui obtenu pour un ciment portland ordinaire (1,7). Biernacki et al. [23] ont estimé à environ 1,3 à 1,4, le rapport Ca/Si dans les C-S-H autour des grains de laitiers.

Une réaction chimique peut avoir lieu entre les grains de laitiers et l'hydroxyde de calcium (CH) issue de l'hydratation du ciment Portland ordinaire [23]. Biernack et al. [23] ont montré qu'une mole de laitier consommait 2,6 moles de CH et que la quantité d'eau consommée par un gramme de laitiers était d'environ 12 grammes.

Ø Réactivité des laitiers

La réactivité des laitiers est estimée par la dissolution des produits d'hydratation et du ciment anhydre, la procédure employée est celle basée sur la méthode appelée « ethylene diamine tetra acetic acid » (EDTA), décrite par Luke et Glasser [24]. Le pourcentage de laitiers ayant réagi est calculé à partir de la formule suivante :

$$\%LR = 100 - \frac{W_m + \frac{(P_{ldm})(\% \text{ Laitiers})}{100} (W_s) - \frac{(P_{cn})(\% \text{ Ciment})}{100}}{((w_s)(\% \text{ Laitiers})) (100)} \quad (\text{Eq. 1.8})$$

Avec:

W_m : la masse de résidu du ciment non dissoute [g]

P_{ldm} : le pourcentage de laitier dissout qui n'a pas réagi

W_s : la masse de l'échantillon (après la perte au feu) [g]

P_{cn} le résidu de ciment non dissout [g]

% Ciment : le pourcentage du ciment dans la phase solide

% laitiers : le pourcentage de laitiers dans la phase solide

D'après Escalante-Garcia et al. [19] la réactivité des laitiers dépend de plusieurs paramètres. Elle est une fonction croissante de la température, elle diminue quand le pourcentage de laitiers augmente et augmente en fonction de la quantité d'eau initialement présente dans l'échantillon. La figure 1.7 résume les paramètres qui ont un effet direct sur la réactivité.

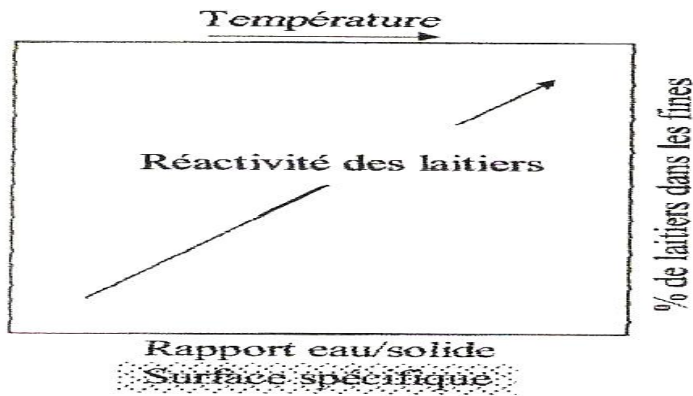


Figure 1.7 : Paramètres influençant la réactivité des laitiers [19]

1.2.3.4. Cas particulier des ciments à base de laitiers et aux cendres volantes CEM V

Ø Fabrication et utilisation

Les ciments CEM V sont de plus en plus utilisés pour leur réactivité chimique liée à la transformation de la portlandite en silicates de calcium hydratés (CSH). Les matériaux à base de ce ciment possèdent une structure poreuse plus fine [25].

Le ciment CEM V est obtenu en ajoutant une proportion normalisée d'additions minérales (laitiers, cendres volantes) au clinker. Il y a deux types de ciment CEM V : CEMV/A et CEM V/B (tableau 1.3).

Tableau 1.3 : La proportion des constituants des ciments CEM V/A et CEM V/B [26]

	Clinker (% en masse)	Laitier de haut fourneau (% en masse)	Pouzzolane, cendres volantes siliceuses (% en masse)	Constituants secondaires (% en masse)
CEM V/A	40 à 64	18 à 30	18 à 30	0 à 5
CEM V/B	20 à 38	31 à 50	31 à 50	0 à 5

Dans les ciments CEM V, une partie du clinker est substituée par le laitier et les cendres volantes ou les pouzzolanes.

Le laitier, les pouzzolanes et les cendres volantes présentent une caractéristique commune : ils contiennent les trois constituants fondamentaux du clinker (la chaux, la silice et l'alumine). On peut les caractériser par la combinaison de ces trois oxydes sur le triangle de CaO, SiO₂ et Al₂O₃ (figure 1.8).

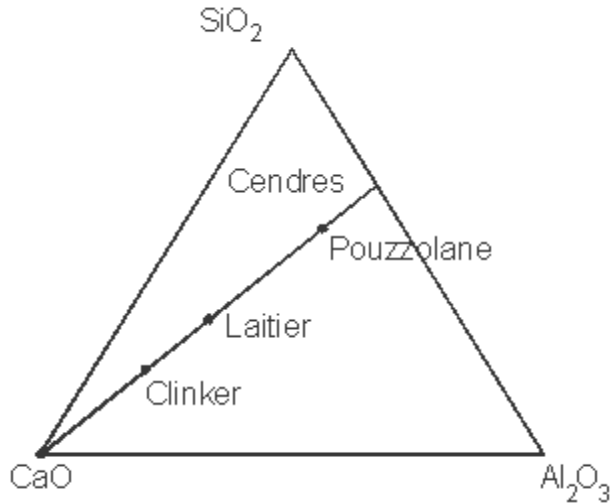


Figure 1.8 : triangle des compositions principales des ciments [27]

A partir du triangle, on s'aperçoit que le ciment CEM V contient une proportion de CaO plus faible que celle du CEM I, tandis que celle de SiO₂ et Al₂O₃ est plus élevée. Une proportion de CaO plus faible conduit à une hydratation plus lente ; la proportion de SiO₂ plus grande va augmenter la formation de CSH au détriment de la portlandite ; la proportion de Al₂O₃ plus élevée va favoriser les réactions de fixation de ion Cl⁻ [27].

L'intérêt technique des ajouts réside en premier lieu dans le fait qu'ils permettent l'obtention de ciment dont les performances sont aussi bonnes que celles de ciment CEM I pour un moindre coût. En second lieu, les ciments composés présentent souvent l'avantage d'une meilleure résistance aux agressions chimiques [27].

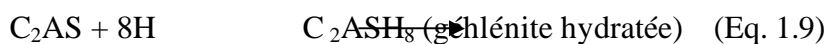
Ø Hydratation des matériaux à base du ciment CEM V

Les laitiers, les cendres volantes et les pouzzolanes constituent des ajouts pouzzolaniques et hydrauliques actifs. Grâce à la présence de la portlandite produite par l'hydratation du clinker, les laitiers et les cendres volantes réagissent avec l'eau pour donner des composés hydratés semblables à ceux du clinker, en améliorant la capacité de résistance des matériaux contre les agressions chimiques [28].

Les réactions pouzzolaniques sont fonction du pourcentage des ajouts, elles dépendent de la température, de la finesse de broyage et aussi de la composition chimique des ajouts.

Dans le ciment CEM V, la présence de cendres volantes et de laitier réduit la demande en eau de gâchage et améliore la structure poreuse des matériaux, en diminuant la dimension des pores [29].

- La principale réaction d'hydratation des laitiers se fait à partir du C₂AS contenu dans les laitiers :



Les laitiers, à l'issue de l'hydratation en absence de chaux, donnent de la géhénite hydratée C_2ASH_8 , du silicate de calcium hydraté CSH et de l'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13} ... En présence de chaux, les principaux produits formés sont le silicate de calcium hydraté (CSH) et l'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13} ...

En général, dans des ciments contenant du gypse, les laitiers sont activés par le gypse pour donner du CSH, de l'ettringite et de l'hydroxyde d'aluminium comme la mellite ($Al_2[C_6(COO)_6] \cdot 16(H_2O)$) et la merwinite $C_3Mg(SiO_4)_2$ [30].

- La réaction pouzzolanique des cendres volantes et des pouzzolanes s'écrit :



Les CSH remplissent les pores capillaires et augmentent la résistance et l'imperméabilité des matériaux (par affinage de ces pores capillaires et par transformation des gros cristaux de CH en des CSH cristallisés) [31] (Figure 1.9).

La réaction pouzzolanique se déroule, elle se manifeste essentiellement après 28 jours. Baron et al. [27] ont montré que cette réaction est pratiquement constante entre 2 et 28 jours, mais après 28 jours, l'activité pouzzolanique augmente, faisant croître la résistance mécanique et la durabilité.

La présence de cendres volantes modifie l'hydratation du clinker dans la mesure où [30]:

- Elle agit sur la cinétique d'hydratation.
- Elle dilue et consomme la portlandite par réaction pouzzolanique.
- Elle modifie la composition des hydrates du clinker et produit ses propres hydrates.

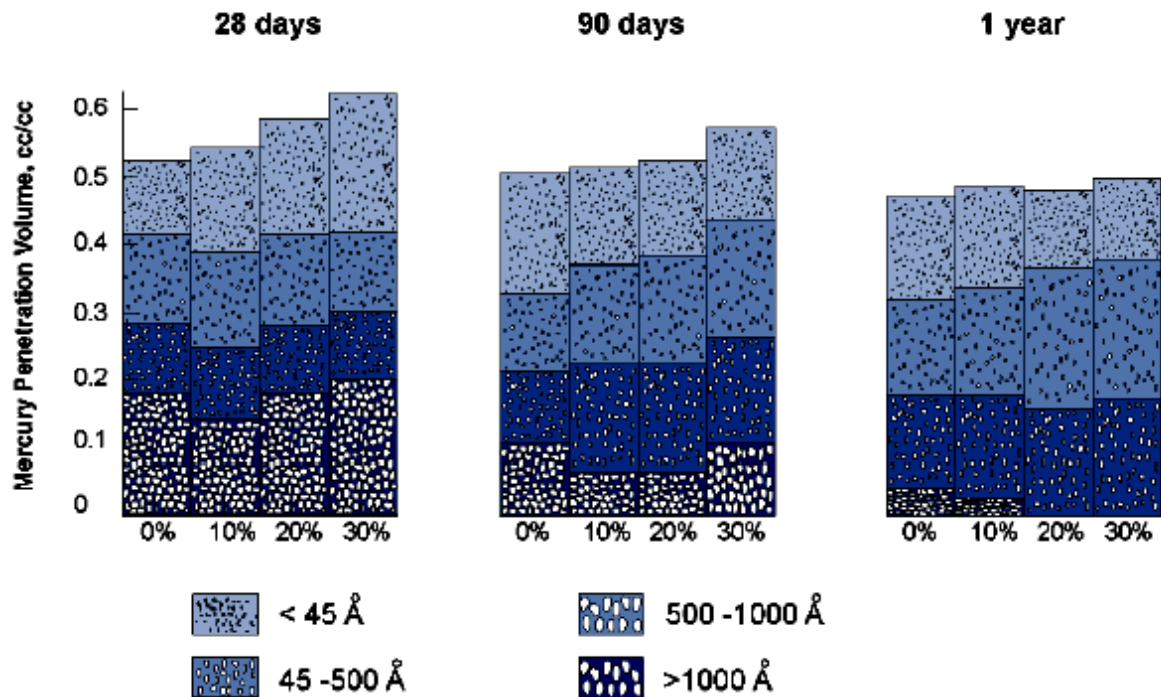


Figure 1.9 : variation de la taille des pores dans une pâte de ciment avec addition des matériaux pouzzolaniques en fonction du temps [31]

La cinétique de réaction pouzzolanique des cendres volantes est très lente et dépend de nombreux facteurs (surface spécifique, composition, inclusions de phases cristallines dans la phase vitreuse, teneurs en alcalins et en sulfate de ciment, ...). La cinétique d'hydratation du laitier et des matières pouzzolaniques est beaucoup plus lente que celle du clinker.

L'hydratation du ciment CEM V conduit à former une combinaison des produits suivants : les silicates de calcium hydratés CSH, la portlandite (très peu-car se transforment avec le temps en CSH), les sulfo-aluminates de calcium hydratés (AFt, AFm) et encore l'aluminat tétracalcique hydraté C_4AH_{13} , la géhlénite hydraté C_2ASH_8 [32].

En conclusion, la nature des hydrates est pratiquement la même pour un matériau de ciment CEM V que pour celui de ciment CEM I. par contre, du fait de faibles teneurs en chaux et en fer et de fortes teneurs en aluminates, silice, magnésium et soufre et en tenant compte de l'hydratation des laitiers et des cendres volantes en présence de clinker, on devrait retrouver dans une pâte de ciment CEM V [30] :

- Une teneur en portlandite faible ou nulle,
- En l'absence de portlandite, des CSH qui auront un rapport Ca/Si plus faible. Leurs teneurs en aluminium, magnésium, sodium, potassium et soufre seront plus élevées que pour les CSH d'un ciment Portland CEM I. Ils seront également plus compacts ce qui entraînent une porosité plus fine,

- Des hydrogrenats qui seront moins riches en fer que ceux d'un ciment CEM I,
- La présence d'hydrotalcite $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ qui est plus probable que dans un ciment CEM I,
- De l'ettringite, qui se forme au début de l'hydratation du ciment et qui sera à terme transformée en monosulfoaluminate.

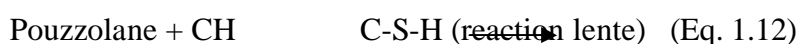
1.3. Définition des ajouts minéraux

La section suivante traitera de l'incorporation de certains ajouts minéraux et chimiques dans les bétons. On fera le point sur les mécanismes d'action de ces sous-produits ainsi que sur leurs effets sur les caractéristiques rhéologiques, mécaniques et physiques des bétons.

De nos jours, l'utilisation des sous-produits minéraux est entrain de devenir un devoir national et un impératif économique dans certains pays. L'industrie du ciment et du béton s'est intéressée à cette nouvelle orientation en utilisant certains de ces produits au cours du processus de fabrication du ciment ou du béton [33]. Toutefois, cette utilisation est régie par certaines caractéristiques recommandées afin de ne pas nuire aux résistances et à la durabilité des bétons.

Les ajouts utilisés sont, en général, des pouzzolanes, c'est-à-dire des matériaux à grande surface spécifique qui présentent des structures amorphes. Avec la chaux et en présence d'eau, ils donnent des composés hydratés suivant une réaction exothermique à condition que le niveau d'énergie libre au départ est suffisamment élevé pour aboutir à un système plus stable ayant des propriétés hydrauliques.

Les réactions d'hydratation du ciment et des pouzzolanes se déroulent somme suit :



On assiste alors à une transformation de la portlandite (CH) (composant peu stable chimiquement et physiquement) en silicates de chaux hydratés relativement stables (C-S-H).

Les fillers sont inertes s'ils n'ont aucune action chimique sur les ciments en présence deau ; ils sont actifs s'ils ont, même partiellement, des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques en présence de ciment et d'eau.

Les fillers utilisés sont très souvent d'origine minérale. Leur principal intérêt est de diminuer le coût global du matériau. Le taux de substitution au ciment peut atteindre 30% [34].

Dans certains cas, ils peuvent modifier la rhéologie du béton frais, tout en exerçant un rôle de comblement de la porosité. Ils interviennent alors en tant qu'ajout par rapport au liant dans la composition du béton. Cette utilisation nécessite la présence d'un adjuvant organique dont la fonction principale est d'éviter le surdosage en eau tout en conservant la maniabilité du béton.

1.3.1. Classification des additions

Généralement, on utilise dans les ciments et les bétons les ajouts minéraux suivants :

- Les cendres volantes,
- Les laitiers de haut fourneau,
- Les fillers calcaires,
- Les fumées de silice.

1.3.1.1. Les fumées de silice

Se sont des sous produits de la fabrication du silicium ou de ferrosilicium. Ils se présentent sous forme de microsphères de silice ayant des diamètres moyens de 0,1 μm . la surface spécifique varie de 20 à 25 m^2/g . Les fumées de silice se caractérisent par une structure vitreuse (produit très réactif) avec une haute teneur en silice (de 75 à 95%).

Les fumées de silice agissent de trois façons dans les bétons : action physique, physico-chimique et pouzzolanique.

En effet, l'action physique consiste à chasser l'eau qui se trouve entre les particules de ciment, ce qui plastifie le béton ayant un rapport E/L de 0,15 à 0,20. L'action physico-chimique se manifeste par un bouchage des pores de 0,1 mm de diamètre à partir de l'âge de 7 jours, ce qui rend le béton au fumée de silice tout à fait imperméable. L'action pouzzolanique permet en réagissant très vite avec la chaux libérée lors de l'hydratation de produire un CSH très dense qui permet des gains de résistances en compression dès l'âge de 7 jours [33].

a. Influence sur les propriétés du béton frais

Les particules fines de fumée de silice agissent par leur effet filler en remplissant les microspores, ce qui conduit à une granulométrie plus étalée et une structure plus dense. Ceci libère l'eau qui a été emprisonnée dans les pores et permet une réduction de la demande en eau pour une consistance fixe. D'autre part, compte tenu de leur surface spécifique élevée, il peut y avoir une adsorption d'eau et par contre une augmentation de la demande en eau dépendant du rapport E/L, de la présence de superplastifiant, de la teneur en ciment et de la concentration en fumée de silice.

Certains chercheurs ont montré que pour des dosages en ciment de 200, 300 et 400 kg/m^3 , on peut ajouter respectivement jusqu'à 2, 4 et 6% de fumée de silice sans augmenter le seuil de rigidité du béton avec une amélioration de la viscosité plastique. Ceci est attribué à l'amélioration du dosage supérieurs inversent le phénomène par augmentation des frictions entre les fines. Le béton devient très riche, très collant et très cohésif.

En général, les fumées de silice réduisent considérablement les phénomènes de ressuage et de ségrégation, ce qui accélère la finition des surfaces. Toutefois pour les zones à taux d'évaporation élevés, le risque de formation de fissures de retrait plastique devient plus grand et l'application de produit de mûrissement sur la surface est alors nécessaire.

Avec l'utilisation des fumées de silice, le dosage en agent entraîneur d'air nécessaire pour obtenir un volume d'air désiré est plus élevé, surtout pour les faibles rapports E/C. Les chercheurs expliquent ce phénomène par la surface élevée des particules, par l'augmentation de la viscosité du béton et par la présence de carbone sur les microsphères de fumée de silice.

Le temps de prise est prolongé en présence de la fumée de silice à cause de la réduction de l'énergie libérée durant les premières heures qui suivent la confection du béton.

b. Influence sur les propriétés du béton durci

Les fumées de silice contribuent significativement au développement des résistances à la compression entre 7 et 28 jours avec un pouvoir liant de 3 à 4 fois supérieur à celui du ciment [33]. Ceci est relié à une utilisation adéquate, c'est-à-dire en se servant de réducteurs d'eau et de superplastifiants pour compenser la demande en eau qui augmente pour une fluidité constante du béton.

Les fumées de silice améliorent aussi l'adhérence entre le béton et les armatures d'acier (ASTM C 234) par diminution du ressuage interne au niveau de l'interface béton-armature. Il y a formation d'une zone de transition dense. L'amélioration de l'adhérence est significative pour des additions de fumée de silice supérieures à 20%.

(Aitcin, 1983 cité par [33]) rapporte qu'il peut y avoir une diminution du module d'élasticité pour un rapport E/L donné avec l'utilisation de la fumée de silice. Il trouve qu'une addition de plus de 7% de fumée de silice réduit les déformations par fluage durant les 4 premiers mois de l'âge du béton.

Le retrait par séchage des bétons avec fumée de silice varie suivant la teneur de lajout. (Johansen, 1983 cité par [33]) trouve qu'il n'y a pas de différences significatives pour les bétons avec ou sans ajout de fumée de silice pour des additions de 5 à 10% et un rapport E/L inférieur à 0,6. Il prétend qu'un remplacement du ciment de 13% en masse peut réduire la perte de masse et le retrait par séchage des bétons de rapport E/L de 0,33, mûris dans l'eau pendant 28 jours puis dans l'air à 50% d'humidité relative. Ils rapportent que pour des quantités égales d'eau évaporable, les déformations par retrait peuvent être plus élevées dans le cas des bétons avec fumée de silice, à cause du raffinement des pores.

Presque tous les auteurs sont d'accord sur le rôle de la fumée de silice qui consiste à réduire la perméabilité du béton à l'eau et aux sels et augmenter la résistivité électrique. Ceci contribue à réduire le risque de corrosion des armatures. Les fumées de silice peuvent aussi neutraliser les réactions alcalis-granulats en augmentant le degré de polymérisation des CSH, ce qui réduit la mobilité des alcalis et des hydroxydes dans les solutions des pores.

L'introduction de la fumée de silice a peu d'effets sur le risque de carbonatation. L'effet est également minime dans le cas de la résistance aux cycles de gel-dégel avec des bétons de rapport E/L de 0,4 et des additions de fumée de silice de 15% ou moins [33]. La résistance diminue pour des additions de 20 à 30% de fumée de silice et des rapports E/L variant de 0,35 à 0,55.

1.3.1.2. Les cendres volantes

Les cendres volantes utilisées dans les ciments et les bétons sont produites dans les centrales thermiques utilisant du charbon pulvérisé. Elles se présentent sous forme d'une poudre de couleur plus ou moins foncée suivant sa teneur en carbone et en impureté. Les cendres volantes sont sous forme de particules sphériques vitreuses, pleines ou creuses. La granulométrie s'échelonne de 1 à 200 μm et, en général, 50% des particules ont un diamètre inférieur à 30 μm . leur surface spécifique Blaine varie entre 250 et 400 m^2/kg (domaine analogue à celui des ciments).

La norme ASTM C-618-80 regroupe les cendres volantes en deux grandes classes suivant leur composition chimique :

- La classe F riche en oxyde ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$) avec une teneur faible en chaux ($\text{CaO} < 10\%$). Elle est qualifiée de silicoalumineuse avec un faible potentiel pouzzolanique.
- La classe C riche en chaux ($\text{CaO} > 10\%$), avec une teneur en oxyde supérieur à 50%. Elle est qualifiée de silicocalcaire avec un potentiel pouzzolanique élevé.

a. Influence sur les caractéristiques des mortiers et des bétons frais

Selon Venuat [35], les cendres volantes agissent par leur finesse, leur forme, leur état de surface et leur faible masse volumique améliorent l'ouvrabilité des mortiers et des bétons. Ceci est d'autant plus marqué que les cendres volantes permettent de diminuer la quantité d'eau pour une même ouvrabilité, d'augmenter l'homogénéité et la compacité du béton et d'améliorer sa mise en place.

(Dhir 1986, cité par [33]) attribue l'amélioration de l'ouvrabilité aux surfaces lisses des cendres volantes. La nature vitreuse des particules empêche l'adsorption d'eau sur leurs surfaces, et ainsi l'eau retenue entre les particules sert à la lubrification. (Helmuth 1986, cité par [33]) prétend que la forme des particules de cendre volante n'a pas d'effet sur l'ouvrabilité.

Venuat [35] mentionne qu'un remplacement de 20 à 30% de cendre modifie de peu le temps de prise à la température ordinaire. Dans le cas d'une assez forte addition, le temps de prise peut être augmenté. De même, la chaleur d'hydratation dégagée lors de la prise diminue

régulièrement avec le pourcentage de cendre ajouté. Ceci est intéressant dans le cas de bétonnage d'ouvrages en grande masse ou par temps chaud.

b. Influence sur les caractéristiques des mortiers et des bétons durcis

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'influence des cendres volantes sur le développement des résistances mécaniques des bétons. (Gebler et al. 1986, cité par [33]), mentionnent qu'à des températures normales, des cendres volantes de classe F provoquent une baisse des résistances des bétons au jeune âge (3 jours), mais avec des résistances supérieures à long terme. Pour un remplacement de 25% en masse du ciment par une cendre volante de classe F, (Popovics 1986, cité par [33]) constate une augmentation relative des résistances mécaniques du béton à partir de l'âge de 7 jours. Il rapporte que l'effet des cendres est plus significatif pour les bas rapports E/L.

Les chercheurs ont étudiés l'effet d'une cendre volante de classe F sur la perméabilité du béton. Ils trouvent que les perméabilités à l'eau et à l'air augmentent surtout si le béton est mûri à l'air au jeune âge. Nagataki [36] a testé des bétons de rapport E/L de 0,40 avec des remplacements par la cendre volante variant de 0 à 50%. Ils trouvent que pour un béton mûri pendant 91 jours dans l'eau, la perméabilité à l'air diminue avec l'augmentation de la teneur en cendre jusqu'à un remplacement de 20%, puis elle devient pratiquement stable, trouvent aussi que la cendre volante réduit la perméabilité aux ions chlore.

L'utilisation de la cendre volante n'a pas d'effet sur la carbonatation dans le béton. (Uchikawa 1994, cité par [33]) relève qu'avec un remplacement du ciment par la cendre volante, il y a plus de carbonatation du béton à cause de la faible réactivité pouzzolanique des cendres ce qui retarde le remplissage des pores dans les bétons ordinaires (E/L = 0,55).

Venuat [35] explique que la résistance au gel est légèrement diminuée dans le cas d'une addition de cendres volantes. Cette diminution est assez limitée pour 20% de cendre et en opérant à ouvrabilité égale. La cendre volante absorbe une partie de l'agent entraîneurs d'air lors de l'addition de ce dernier au béton, c'est pourquoi les ciments aux cendres nécessitent une quantité d'adjuvant un peu plus élevée pour obtenir la même teneur en air. Certains chercheurs ont étudié la résistance au gel (ASTM C 666-A) de béton composés de 40 à 60% de cendre volante de classe F. Tous les bétons ont présenté des facteurs de durabilité supérieurs à 87% après 300 cycles de gel-dégel. Ils concluent que les bétons avec cendres volantes procurent de bonnes résistances au gel même pour des taux de remplacement élevés.

Venuat [35] mentionne que le retrait hydraulique après prise n'est jamais augmenté par l'addition de cendres volantes. Parfois et selon les ciments, il est plus ou moins diminué. Il explique ce phénomène par l'absorption des alcalis solubles (source de retrait) par les cendres pour former des silico-aluminates stables et insolubles.

1.3.1.3. Les laitiers de haut fourneau

Les laitiers sont des sous-produits de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux des usines sidérurgiques. Ce sont des silico-aluminates de chaux traités de différentes façons à la sortie du haut fourneau :

- Par refroidissement brusque dans l'eau ou dans l'air : ceci empêche la cristallisation et permet son utilisation dans les ciments et les bétons comme pouzzolane,
- Par refroidissement lent à l'air : ceci donne un matériau cristallisé sans aucun pouvoir liant qui est utilisé comme granulats pour les travaux routiers et dans les bétons.

En Europe, les laitiers sont en général ajoutés au ciment. On parle de ciment au laitier. En Amérique du nord, ils sont incorporés directement dans le béton.

a. Influence sur les caractéristiques des bétons frais

L'utilisation du laitier dans le béton permet d'améliorer l'ouvrabilité par rapport à un béton conventionnel. Manai [33] explique ce phénomène par les caractéristiques des surfaces des grains de laitiers qui permettent un meilleur glissement intergranulaire dans la pâte. Il souligne aussi le très faible taux d'adsorption d'eau par les grains de laitiers au début du malaxage.

Venuat [35] explique que les bétons contenant du laitier ont des temps de prise un peu plus longs que les bétons conventionnels, surtout dans le cas de bétonnage par temps froid.

Ainsi les chercheurs trouvent que l'addition du laitier favorise l'augmentation de la quantité totale et le taux de ressuage dans le béton, quel que soit le type de laitier. Ceci peut être expliqué par la faible absorptivité des particules de laitier et le retard de prise dans le béton.

b. Influence sur les caractéristiques des bétons durcis

Selon Venuat [35], les bétons avec le laitier ont des résistances moins élevées que les bétons ordinaires durant les premiers jours. Ces bétons commencent à se rattraper au bout de sept jours à 20°C. Venuat rapporte aussi que les laitiers permettent de réaliser des bétons résistant à l'action des eaux agressives, surtout en immersion complète.

Les mortiers aux laitiers sont de 10 à 100 fois moins perméable à l'eau que les mortiers de ciment portland. Un remplacement de 10% du ciment par le laitier permet de réduire l'épaisseur de la zone de transition. Les chercheurs rapportent l'effet bénéfique des bétons aux laitiers sur la résistance aux sulfates surtout pour les taux de remplacement élevés, grâce à la réduction de la perméabilité, à la diminution de la chaux libre de la teneur en aluminates.

Les réactions alcalis-silice décroissent avec l'augmentation de la teneur en laitier due à la fixation par ce dernier des ions sodium. Quant à la résistance aux cycles de gel-dégel, presque tous les auteurs sont d'accord que les bétons avec et sans laitier se comportent de la même façon.

1.3.1.4. Les fillers 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 Etats-Unis d'Amérique [33].

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 dolomitique.

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).

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

a. 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 cité par [33]) 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 monosulfoaluminate).

b. 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 monocarboaluminates 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 due 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 dû 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 a 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.

1.3.2. Normalisation des additions :

Avec l'apparition des nouvelles normes sur les bétons et granulats, des notions nouvelles sont apparues dans la définition des fillers, telles que celle de l'addition normalisée partiellement substituable au ciment [norme NF P18-305 « Béton prêt à l'emploi »] et celle de correcteur granulaire (norme NF P18-541). La différence entre les deux définitions est liée aux propriétés particulières que peuvent posséder les additions. Ainsi, la normalisation distingue les produits de broyage de roches naturelles dont la fonction principale est d'améliorer la compacité du béton frais comme du béton durci [NF P 18-501 « Additions pour bétons hydrauliques-Filler » (Mars 1992)], des matériaux finement divisés et pouvant être substitué partiellement au ciment pour améliorer certaines propriétés du béton ou pour lui conférer des propriétés particulières [NF P18-508 « Additions pour bétons hydrauliques-Additions calcaires » (Juillet 1995)]

Selon la norme béton EN 206, les additions sont considérées comme inertes si elles n'ont aucune action chimique sur les matrices cimentaires (type I) et actives si elles présentent, même partiellement, des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques en présence de ciment et d'eau (type II).

Les additions introduites dans les matériaux hydrauliques sont de natures très diverses et il paraît difficile d'établir ici une liste exhaustive de leur interaction avec le ciment. Souvent, leur principal intérêt est de diminuer le coût global du matériau. Depuis la nouvelle norme béton NF P18-305, des additions normalisées sont admises en substitution partielle du ciment CEM I.

1.3.2.1. Norme NF P 18-508 « Addition calcaire »

Les additions calcaires sont des produits secs finement divisés, obtenus par broyage et/ou sélection, provenant de gisement de roches calcaires pouvant être dolomitiques, massives ou meubles, dont les caractéristiques sont définies par la norme. Deux de ces caractéristiques sont particulièrement significatives pour compléter cette définition :

- ü Une teneur minimale en carbonates totaux (calcaire + dolomie), ainsi qu'une teneur minimale en carbonate de calcium.
- ü Une valeur minimale de l'indice d'activité.

Les additions calcaires conformes à la norme NF P18-508 sont substituables au ciment sous les conditions de la norme expérimentale NF P18-305. Au sens de la norme ENV 206, elles sont du type I, mais la France garde tout de même les notions d'indice activité et de liant équivalent.

1.3.2.2. Norme NF EN 450 « Cendres volantes »

Poudre fine constituée principalement de particules vitreuses de forme sphérique, dérivée de la combustion du charbon pulvérisé, ayant des propriétés pouzzolaniques et composée essentiellement de SiO_2 et Al_2O_3 , la proportion de SiO_2 réactive, définie et déterminée comme dans l'ENV 197-1, constituant au moins 25% en masse.

L'expression « cendres volantes » désigne les cendres récupérées à la cheminée par opposition aux « cendres de foyer » qui sont apparentées au « mâchefer ». Leur composition chimique les classe dans la catégorie dite des cendres silicoalumineuses. Les cendres calciques ou sulfocalciques (cendres de Gardanne, par exemple) ou silicocalciques (provenant de lits fluidisés circulants) sont exclues de cette norme, car la présence de chaux et/ou de sulfates dans ces cendres peut poser des problèmes sérieux de durabilité.

Les cendres volantes conformes à la norme NF EN 450 sont des additions de type II au sens de la norme ENV 206. Elles sont substituables au ciment selon les conditions précisées actuellement dans la norme expérimentale NF P18-305 et prochainement dans la norme européenne EN 206.

1.3.2.3. Norme NF P 18-506 « Laitiers vitrifié moulu de haut fourneau »

Le laitier vitrifié moulu est une addition du type II. Il provient du laitier vitrifié (granulé ou bouleté), coproduit de la fabrication de la fonte, obtenu par trempe du laitier de haut fourneau en fusion.

Sont exclus de la norme : les laitiers de fonte non trempés (cristallisés et donc non vitrifiés) utilisés comme ballast ou comme granulats et également les laitiers d'aciéries et tous les laitiers de métaux non ferreux qui peuvent contenir des éléments nuisibles aux bétons (sels métalliques).

La norme distingue deux classes de laitiers A et B ; la dernière est la plus réactive, sa finesse étant la plus élevée. Tous les laitiers couverts par la norme sont de type II au sens de la norme

ENV 206, mais seuls les laitiers de classe B sont substituables au ciment sous les conditions de la norme NF P18-305.

Depuis que cette norme NF P18-506 est publiée (1992), aucune utilisation industrielle du laitier A comme addition au béton n'a été signalée en France.

1.3.2.4. Norme NFP 18-502 « Fumée de silice »

Poudre amorphe finement divisée résultant de la production d'alliages de silicium. Elle est entraînée par les gaz, depuis la zone de combustion des fours, vers le système de captage.

La norme distingue deux classes A et B, les fumées de silice de classe A étant les plus riches en silice et les plus fines. Une fumée de silice de classe A ou B, conforme à la norme, est une addition de type II. C'est une addition substituable au sens de la norme NF P18-305. Toutefois, compte tenu de la très grande finesse de ces additions et de leur très grande réactivité avec la portlandite libérée par l'hydratation du ciment, leur proportion est limitée à 10% et leur emploi réservé aux bétons contenant un super plastifiant.

1.3.3. Importance des additions dans l'industrie cimentière

Dans le domaine des travaux publics et du bâtiment, le ciment Portland artificiel sans ajout ne dépend plus à lui seul à toutes les exigences (mécaniques, durabilité, coût, ...). De plus, dans une même cimenterie et pour répondre aux différentes demandes commerciales, on a tendance à ne plus fabriquer qu'un seul clinker et à le broyer plus ou moins finement avec des additions minérales de provenances diverses pour fabriquer des ciments composés (CEM II).

Si l'on se fie aux recueils de normes produits, d'après Von Euw [37], de nombreux pays autorisent ce type d'addition : 35 pays prévoient l'utilisation des ciments au laitier, 14 pays celle des ciments aux cendres, 31 pays celle des ciments à la pouzzolane et 15 pays celle des ciments aux fillers calcaires.

Alors qu'en France l'utilisation de filler dans le ciment n'a débuté qu'en 1979, date à laquelle la normalisation française a autorisé leur fabrication et leur commercialisation [NF P15-300 et NF P15-301], en Algérie, le développement de ciment utilisant des fillers calcaires n'a commencé qu'à partir de 1990.

1.3.4. Fonction des additions

Pour présenter les différentes fonctions des additions, il convient de distinguer leurs différents modes d'incorporation.

1.3.4.1. Additions mélangées avec le clinker en cimenterie

L'addition a pour but de proposer à la clientèle plusieurs types de ciments à partir d'un même clinker qui appartiennent soit à une classe de résistance mécanique inférieure ou égale, soit à

une classe de résistance aux agressions chimiques élevées permettant ainsi de réduire le coût énergétique et environnemental (moins de clinker = moins d'énergie et de CO₂).

Les ciments ainsi produits sont :

- Ü Les ciments de haut fourneau, notés CEM III A ou B (ex CHF).
- Ü Les ciments aux laitiers et aux cendres, notés CEM V (ex CLC).
- Ü Les ciments au laitier, notés CEM III/C (ex CLK) dont la chaleur d'hydratation est faible et dont les ajouts ont des propriétés pouzzolaniques qui confèrent au matériau final une durabilité intéressante. Ils sont utilisés dans les milieux agressifs comme les constructions en bord de mer ou en milieu sulfaté.
- Ü Les ciments composés, notés CEM II (ex CPJ), est le seul que nous étudierons dans cette recherche à titre de comparaison. Ce dernier type de ciment est avant tout d'intérêt économique et écologique ; il permet l'utilisation de cendres volantes et de laitiers, qui sont des sous-produits industriels, mais peut contenir aussi des fillers naturels (calcaires, pouzzolanes). Ce ciment est obtenu dans les cimenteries soit par mélange du clinker, du gypse et de l'addition après broyage du clinker soit par co-broyage. Les fillers calcaires entrent couramment dans la composition des CEM II avec des teneurs de substitution qui n'excèdent pas 30% en poids même si la teneur maximale autorisée est de 35%. Ainsi, à partir d'un CEM I 52.5, on réalise un CEM II/A 52.5 par substitution de 10% environ de ciment par du filler et un CEM II/B 32.5 par substitution de 27 à 30% de ciment par du filler.

1.3.4.2. Additions introduites directement dans les bétons

Dans le cas où seule la résistance à 28 jours est recherchée « bétons de marque », et dans les bétons où d'autres caractéristiques sont exigées « bétons à la norme » (dosage minimum en liant, rapport E/C maximum, ...), les additions remplacent une partie du ciment. Alors que dans les bétons spéciaux (bétons à hautes performances, bétons autoplaçant, ...), les additions sont utilisées pour augmenter les résistances mécaniques ou rhéologiques, sans changer le dosage en ciment. Dans le cas de bétons spéciaux, De Larrard [38] a montré que certaines additions sont indispensables pour la confection de ces bétons. En effet, ces additions contribuent à la diminution de la porosité du matériau durcie et donc à l'amélioration de ses résistances et de sa durabilité. D'autre part, l'ensemble de ces additions (laitiers, cendres, fumée de silice, pouzzolanes, calcaires) participent aux réactions d'hydratation. Elles agissent comme correcteur granulaires et améliorent la cohésion inter granulaire.

Ces deux fonctions du filler diminuent la porosité du matériau durcie et donc améliorent ses résistances et sa durabilité.

a. Correction granulaire

Les fumées de silice et les fines calcaires sont ajoutées à la composition du béton pour rendre l'empilement granulaire le plus compact dans les bétons à hautes performances.

b. Amélioration de la cohésion inter granulaire

Les fillers calcaires et les fumées de silice améliorent la cohésion des bétons autoplaçants. Comme de plus ces bétons sont souvent adjuvantés, le couple addition-adjuvant organique modifie la rhéologie du béton frais dans le sens d'une amélioration de sa maniabilité.

Ces deux fonctions du filler diminuent la porosité du matériau durci et donc améliorent ses résistances et sa durabilité.

1.3.5. Notion de liant équivalent

Pour chacune des additions minérales, un coefficient de prise en compte k (valeur fonction de l'activité de l'addition) doit être défini. C'est ainsi que la notion de « liant équivalent » est apparue. Le liant équivalent, constitué de ciment CEM I et d'une addition normalisée, est défini par :

$$L = C + k.A \quad (\text{Eq.1.13})$$

Avec :

C : quantité de ciment CEM I (en kg/m^3) ;

A : quantité d'addition prise en compte (en kg/m^3) ;

K : coefficient de prise en compte.

Cette nouvelle approche est assez régulièrement adoptée pour les bétons conformes à la norme (dans ce cas, le producteur de béton applique le coefficient forfaitaire et limite sa substitution conformément à la norme) et pour les bétons de marque (le producteur optimise sa substitution en fonction du coût et de la seule résistance mécanique à 28 jours).

1.3.6. Caractérisation de l'activité d'une addition minérale

1.3.6.1. Indice d'activité

Le mortier témoin ou normalisé, confectionné selon la norme NF EN 196-1, est constitué, en masse, d'une partie de ciment, de 3 parties de sable et d'une demi partie d'eau.

Les mortiers avec additions sont obtenus dans les mêmes conditions en remplaçant une fraction massique ρ (taux de substitution) de ciment par l'addition minérale, les quantités de sable et d'eau restant inchangées. Les paramètres de compositions satisfont l'équation (Eq. 1.1)

$$\frac{E}{C} = \frac{E}{C + A} = 0.5 \quad (\text{Eq. 1.14})$$

C_0 et $C = (1-\rho) C_0$ sont respectivement les masses de ciment dans le mortier témoin et dans le mortier avec addition, $A = \rho C_0$ la masse d'addition, E la masse d'eau et ρ taux de substitution.

La notion d'indice a été introduite pour quantifier l'influence de l'incorporation d'une addition minérale en remplacement d'une partie ρ de ciment sur la résistance des mortiers.

Les normes NF P18-508 « additions calcaires » et NF EN 450 « cendres volantes pour béton » définissent une valeur conventionnelle de l'indice d'activité lorsque le taux de substitution est fixé à 25%.

L'indice d'activité, noté « i », est défini comme le rapport des résistances mécaniques en compression d'éprouvettes normalisées (norme NF EN 196-1) de mortier de même âge, préparées les unes avec le ciment de référence, les autres en remplaçant une fraction ρ du ciment par une même masse de l'addition considérée.

Dans le cas général d'une addition quelconque, nous écrivons :

$$i(\rho) = \frac{f_p(t)}{f_0(t)} \quad (\text{Eq. 1.15})$$

Où $f_p(t)$ et $f_0(t)$ sont respectivement la résistance du mortier contenant une fraction ρ d'addition et la résistance du mortier témoin à l'âge t .

Ainsi, pour satisfaire à la norme NF P18-508, les fillers calcaires doivent avoir un indice d'activité à 28 jours supérieur ou égal à 0.71. De même, les cendres volantes doivent présenter notamment un indice d'activité normalisé supérieur ou égal à 0.75 à 28 jours et 0.85 à 90 jours pour satisfaire à la norme NF EN 450.

a. Origines de l'activité

De part leur réactivité en présence de ciment et leur finesse les additions minérales provoquent des modifications significatives dans les propriétés des matériaux cimentaires. Les mécanismes à l'origine de ces modifications sont particulièrement complexes cependant plusieurs études récentes dans ce domaine [39, 40] s'accordent pour distinguer trois principaux effets des additions dans un matériau cimentaires :

- Un effet granulaire agissant sur les propriétés rhéologiques et la compacité de la structure granulaire des matériaux cimentaires à l'état frais et durci.
- Un effet physico-chimique et microstructurale agissant sur l'évolution du processus d'hydratation du ciment au cours de la prise et le durcissement
- Un effet chimique du à l'activité chimique propre à certaines additions en milieu cimentaire. Cet effet agit également au cours de l'hydratation du ciment et interagissent fortement avec l'effet physico-chimique et microstructural.

Il est important de souligner que ces différents effets peuvent intervenir simultanément voire une superposition de ces effets influençant les propriétés à l'état frais et durci du matériau cimentaire. Ce qui complique l'évaluation de la contribution des additions minérales aux performances des matériaux cimentaires.

Ü L'effet filler

L'effet « filler » appelé aussi effet « granulaire » est par définition l'incorporation d'addition minérale dans un matériau cimentaire en mesure de modifier le squelette granulaire du mélange. L'incorporation d'une addition minérale peut avoir des conséquences favorables et compenser un déficit en particules fines dans la mesure où les particules parviennent à remplir d'une partie du volume des vides du squelette granulaire et libérer l'eau contenue dans les pores. Si la quantité d'eau est réduite pour conserver la même maniabilité, alors la résistance mécanique d'eau est réduite pour conserver la même maniabilité, alors la résistance mécanique peut s'améliorer. Cet accroissement de la résistance est appelé « effet filler ».

La réduction progressive du dosage en eau pour une même consistance en incorporant les additions a été démontrée par (Lewandowski 1983 cité par [41]), en remplaçant une partie du ciment par des cendres volantes dans une formulation de béton. Ces études révèlent l'existence d'une optimisation des propriétés du squelette granulaire par incorporation d'addition minérales selon la finesse, la morphologie, la nature et la quantité choisies. Il a été démontré que l'effet de la finesse est bénéfique pour les surfaces spécifiques en dessous de $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ [40]. L'influence de la morphologie des additions selon qu'ils sont de forme irrégulières, angulaires ou arrondies. Il a été prouvé que l'effet était significatif.

Malgré une multitude de résultats expérimentaux disponibles relatifs à l'effet granulaires des additions dans les mélanges cimentaires, nous ne disposons pas actuellement d'une approche suffisamment construite et approfondie, capable de prévoir si une addition donnée peut ou non produire un effet granulaire favorable dans une formulation. A fortiori nous ignorons sur quel critère nous devons appuyer le choix des additions, notamment les additions à faible activité de type II (additions calcaires et siliceuses) capables d'améliorer les propriétés mécaniques en optimisant le mélange granulaire.

Ü L'effet physico-chimique et microstructural

L'effet physico-chimique et microstructural appelé aussi effet physique de surface [40] concerne les modifications entre les particules d'additions minérales et le processus d'hydratation du ciment et sur la structuration des produits hydratés. Il n'est plus à démontrer que les additions jouent le rôle de site de nucléation hétérogène au cours des réactions d'hydratation du ciment, permettant une meilleure répartition des produits hydratés. D'après Baron [39] l'introduction des additions calcaires à l'amélioration des performances de la matrice cimentaire. Pour les additions calcaires la présence de carbonate de calcium (CaCO_3) favorise l'hydratation du C_3S dès le premier instant, d'autant plus que la quantité de CaCO_3 est grande jusqu'à 20% en masse du ciment. Aussi la présence des additions accentue les réactions d'hydratation. En étudiant l'action des additions et calcaires sur le processus

d'hydratation de C_3S pur, ont pu montrer que la quantité de chaleur dégagée est modifiée par l'incorporation d'additions.

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'action des additions sur le processus d'hydratation du ciment certains auteurs [39], considérant que l'hydratation du ciment est généralement pas totale, même pour les grandes échéances. Les hydrates nouvellement formés s'opposent à l'hydratation complète du ciment au cœur du flocculat est alors quasiment impossible.

Dans le mortier avec addition, une fraction du ciment est remplacée par une addition minérale de finesse variable. Le dosage du ciment dans la composition est alors réduit. Les grains d'addition, sous l'effet du malaxage, dispersent les grains de ciment et s'opposent à la formation de flocculat de ciment. La dispersion des grains de ciment est facilitée si l'addition minérale est finement divisée.

Quelle que soit l'origine de l'effet physico-chimique et microstructural les propriétés des matériaux durcis (et en premier lieu les résistances mécaniques) sont sensiblement favorisées aux jeunes âges par la présence d'additions, cependant cet effet favorable semble s'estomper avec le temps. Certains chercheurs ont montré qu'à long terme les additions utilisées dans certaines proportions pouvaient avoir un effet retardateur (cas des cendres volantes ou les fumées de silice) plus important que l'effet accélérateur aux jeunes âges.

Ü L'effet chimique

L'effet chimique concerne la capacité des additions, caractérisées par des propriétés pouzzolaniques et/ou hydrauliques, à réagir avec l'eau et les constituants anhydres ou hydratés du ciment pour former de nouvelles phases minérales qui contribuent à la résistance mécanique au même titre que les produits hydratés du ciment.

La normalisation européenne actuelle définit les additions chimiquement actives comme étant de type II en prenant en compte soit leur réactivité hydraulique latente (c'est le cas du laitier de haut fourneau), soit leur activité pouzzolanique (c'est le cas de la fumée de silice et des cendres volantes, parmi les additions disposant d'une normalisation spécifique). Cette activité chimique se traduit en premier lieu (comme nous l'avons signalé) par un gain de résistance mécanique.

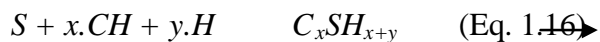
D'autres additions qui ne sont toujours pas normalisées présentent également une activité pouzzolanique en raison de leur teneur en phase siliceuses actives dans leur composition qui réagissent avec la portlandite comme les schistes calcinés et les métras kaolins.

Par ailleurs plusieurs auteurs s'accordent à soutenir l'idée selon laquelle les additions calcaires présentent aussi une réactivité en présence des produits hydratés du ciment et forment des carboaluminates de calcium hydratés [39]. L'activité chimique des additions calcaires est toutefois significativement plus faible que celle des additions siliceuses à caractère pouzzolanique. Ceci peut être appréhendé en particulier si on tient compte de ces effets à longue échéance, les chercheurs l'ont confirmé en comparant l'évolution des

résistances mécaniques des mortiers confectionnés avec deux cendres volantes et une addition calcaire.

Réaction pouzzolanique :

La réaction pouzzolanique concerne principalement les fumées de silice, les cendres volantes siliceuses (Classe F) , les pouzzolanes naturelles ou les schistes calcinés. La silice amorphe présente dans ces différentes additions réagit, en présence d'eau, avec ce que l'on appelle dans ces différentes additions réagit, en présence d'eau, avec ce que l'on appelle dans le monde de l'industrie cimentaire « portlandite » qui est produite par l'hydratation du ciment pour former les silicates de calcium hydratés C-H-S suivant la réaction chimique :



L'accroissement de résistance qu'elle provoque prend toute son ampleur pour les longues échéances], Appa Rao [42] par exemple a pu montrer que pour un rapport E/C=0,5 maintenu constant l'incorporation d'une fumée de silice jusqu'à 30% par substitution au ciment favorise une augmentation des résistances en compression avec la quantité de l'addition indépendamment de l'âge du mortier. Egalement Kwan [43] a montré que quelque soit le rapport eau/liant, la résistance en compression des mortiers augmentent avec la teneur en fumée de silice dans la limite de 15% de substitution du ciment par l'addition.

Même pour le quartz (considère à priori comme inerte en milieu cimentaire), les particules de quartz cristallisés et finement broyé dont le diamètre est inférieur à 5 µm peuvent également réagir avec la portlandite. Aussi le zircon pouvait apparaître chimiquement plus actif que les additions calcaires malgré sa totale inertie chimique en milieu basique.

Il ressort de cette étude que l'effet chimique lorsqu'il est favorable, est complémentaire à l'effet physico-chimique et microstructural. Son action sur les propriétés des matériaux cimentaires durcis se mesure par modification du volume et de la nature des produits hydratés formés. Néanmoins leur forte synergie empêche toute distinction claire entre ces effets qui restent complexes [39].

Formation des carbo-aluminates :

Plusieurs auteurs, se sont penchés sur l'hydratation du ciment en présence de filler calcaire. Ils ont été prouvé que les additions calcaires, la calcite réagit avec les aluminates du ciment (C₃A, C₄AH₁₃) en présence d'eau pour former un mono carbonate de calcium hydraté du type C₃A. Ca OH₃. 11H₂O, cristallisant en fines plaquettes hexagonales.

L'utilisation des fillers calcaires est généralement favorable à l'amélioration de la maniabilité d'un mortier ou d'un béton. Il est alors possible de réduire la quantité d'eau du mélange, entraînant en répercussion une hausse de la résistance : c'est l'effet filler (voir paragraphe 1.4.2). Le besoin en eau dépend de la finesse et de la morphologie des additifs introduits et peut varier de 1 à 4.

Néanmoins, il n'est pas prouvé que la formation des carbo-aluminates conduise à un accroissement de la résistance par effet chimique dans les bétons ou les mortiers, même si cela a pu être mis en évidence sur des pâtes pures de C_3A .

1.4. Définition des ajouts chimiques

Les adjuvants sont des produits chimiques qui, incorporés dans les bétons lors de leur malaxage ou avant la mise en œuvre à des doses inférieures à 5% du poids de ciment, provoquent des modifications des propriétés ou du comportement de ceux-ci.

Généralement le béton définitif d'un ouvrage n'est pas forcément satisfaisant, même si sa composition a été déterminée suivant les règles connues fixant les proportions respectives de liant, de sable, de granulat et d'eau. Bien des facteurs interviennent au stade de sa fabrication, de son transport, de sa mise en place dans les coffrages, de sa prise et de sa montée en résistance.

Diverses solutions existent pour augmenter la possibilité d'arriver à un résultat concret, parmi lesquelles celles apportées par les adjuvants.

Quel que soit l'adjuvant, les spécifications normatives visent d'abord à définir et à quantifier sa fonction, c'est-à-dire la façon dont il modifie, dans le sens recherché, les propriétés du béton, ensuite, à limiter les effets non recherchés sur les autres propriétés du béton.

1.4.1. Intérêt des adjuvants

La raison de l'utilisation croissante des adjuvants est qu'elle confère physiquement et économiquement au béton des avantages considérables. Ces avantages comprennent, entre autres, l'utilisation de béton dans des conditions qui présentaient auparavant des difficultés considérables, voir insurmontables. Ils permettent l'utilisation d'une grande gamme de matériau dans le béton.

Même s'ils ne sont pas toujours bon marché, les adjuvants ne représentent pas nécessairement des dépenses supplémentaires, car leur utilisation peut engendrer des économies, par exemple sur les coûts du serrage et du dosage en ciment ou encore en augmentant la durabilité des bétons sans dispositions supplémentaires ultérieures.

Les adjuvants fournissent au formulateur de béton une gamme étendue, variée et nuancée de possibilités pour faciliter la mise en œuvre des bétons, adapter leur formulation au temps froid et au temps chaud, réduire les coûts de mise en œuvre, améliorer les propriétés du béton durci.

Il y a toutefois lieu d'insister sur le fait que, même utilisés de manière adéquate et bénéfique pour le béton, ils ne peuvent en aucun cas servir à corriger la mauvaise qualité des autres constituants ni leur dosage incorrect, ni des erreurs de manutention lors du transport, de la mise en place ou du serrage du béton.

1.4.2. Classification des adjuvants

Les adjuvants sont utilisés depuis très longtemps mais leur développement réel et la multiplication de leur utilisation n'ont commencé que depuis 1960 [33]. Leur qualité et leur constance s'améliorent sans cesse.

Selon des recherches statistiques [33], la majorité des bétons utilisés en Amérique du nord contiennent au moins un adjuvant. Au Japon comme en Australie, 80% des bétons confectionnés contiennent des adjuvants, tandis qu'en Allemagne cette valeur est de 60%.

Les adjuvants peuvent être organiques ou inorganiques selon leur composition chimique, mais leur caractère chimique, distinct de celui des autres minéraux utilisés dans la fabrication du béton, est essentiel. Ainsi, dans la nomenclature Américaine on les appelle adjuvants chimiques, mais ici cette qualification est superflue, car les produits minéraux incorporés dans le béton, dont la teneur est souvent supérieure à 5% de la masse du ciment, sont appelés liants ou ajouts.

Les adjuvants peuvent être classés selon leur fonction, on distingue :

- a. Les entraîneurs d'air,
- b. Les réducteurs d'eau,
- c. Les retardateurs de prise, les accélérateurs de prise,
- d. Les superplastifiants,
- e. Les adjuvants divers (ceux qui améliorent la viscosité, l'adhérence, etc.).

Dans les pages qui suivent, on s'intéressera à l'étude des superplastifiants, des retardateurs de prise et les accélérateurs de prise.

1.4.2.1. Les superplastifiants

L'industrie du béton utilise de plus en plus des dispersants puissants connus sous le nom de superplastifiant. Les superplastifiants sont des produits chimiques qui a ajouté au béton permettent de réduire sa teneur en eau jusqu'à 30% [33] (c'est un super réducteur d'eau), c'est-à-dire trois ou quatre fois plus qu'un réducteur d'eau normal.

Les avantages principaux de l'utilisation des superplastifiants sont :

- La production de béton de haute ouvrabilité sans réduire la teneur en ciment et la valeur de la résistance.
- La production d'un béton contenant moins de ciment, mais ayant une résistance et une ouvrabilité normale.

Grâce à cette découverte, il est maintenant possible de fabriquer des bétons fluides qui contiennent seulement la quantité d'eau nécessaire pour hydrater les grains de ciment. On

évite ainsi l'eau qui ne participe jamais à l'hydratation du ciment et qui affaiblit la structure durcie du béton et augmente sa porosité.

a. Mécanisme d'action

Sur la figure 1.32a, on constate une agglomération des particules de ciment dans une suspension d'eau. Ces particules portent à leurs surfaces des charges positives et négatives. L'addition d'un superplastifiant (figure 1.32b) cause la dispersion des particules qui s'éloignent les unes des autres. On pense que les superplastifiants sont adsorbés par les particules de ciment causant leur répulsion électrostatique.

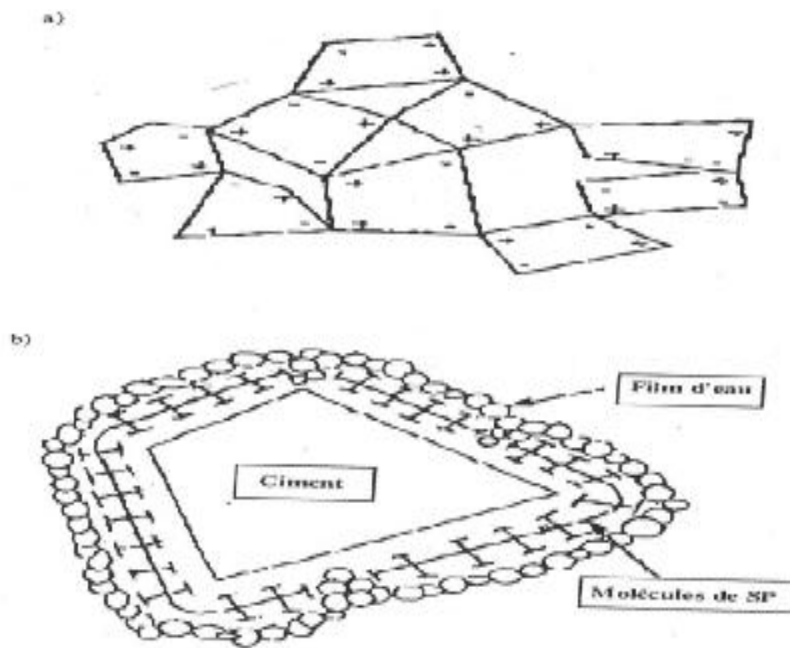


Figure 1.10 : a. Action des moléculaires de SP

b. Action des moléculaire de SP

En effet, les superplastifiants sont des surfactants qui agissent par adsorption à l'interface solide-eau. La façon dont ces moléculaires s'adsorbent est différente de celle des agents entraîneurs d'air, ceci est dû au fait que la chaîne de carbone contient plusieurs groupes polaires.

L'adsorption se fait à travers la chaîne polaire de carbone (charges + et-) et non par les groupes chargés négativement de SO_3^- qui sont repoussés vers la solution. De cette manière, les grains de ciment acquièrent une charge négative. Les bulles d'air entraîné (paroi avec charge -) seront repoussées par les particules de ciment. De ce fait, la tendance à la floculation, qui se fait normalement dans la pâte de ciment, est fortement diminuée et les grains de ciment se trouvent dispersés dans l'eau.

L'adsorption se fait d'abord sur les C_3S et les C_2S , tandis que le C_3A n'est pas affecté. La dispersion libère l'eau emprisonné entre les particules de ciment agglomérées, ce qui diminue la viscosité et favorise un gain de fluidité.

b. Facteurs affectant l'action des superplastifiants

La capacité des superplastifiants d'augmenter l'affaissement du béton dépend de plusieurs facteurs :

- le type de superplastifiant : pour obtenir un affaissement de 260 mm à partir d'un affaissement initial de 50 mm, il est nécessaire d'ajouter 0,6 de SMF ou MLS, mais seulement 0,4% de SNF,
- le dosage en superplastifiant : l'augmentation de l'affaissement est proportionnelle au dosage en superplastifiant, mais l'efficacité diminue au-delà d'un certain dosage. De plus la concentration en superplastifiant influence le taux et la vitesse d'hydratation des constituants,
- le rapport E/C : les mesures de la viscosité et de l'affaissement montrent que pour des rapports E/C compris entre 0,4 et 0,65, l'addition d'une certaine quantité de superplastifiant augmente l'affaissement et diminue la viscosité en augmentant le rapport E/C,
- le moment de l'addition : si le superplastifiant est ajouté au début avec l'eau de malaxage, l'affaissement augmente considérablement, mais dans le cas où il est ajouté entre 5 et 50 minutes après le début du malaxage, généralement l'affaissement par rapport au premier cas est moindre,
- le type et la teneur en ciment,
- la température : pour des températures allant de 5 à 30°C, il n'y a généralement pas de différence d'affaissement due à l'addition de superplastifiant. Au-delà de 30°C, l'efficacité du superplastifiant diminue.

c. Effets sur la rhéologie du béton frais

Les superplastifiants améliorent l'aptitude à la déformation des mortiers et bétons frais. Ils produisent une réduction de la tension superficielle ou interfaciale des liquides, de l'eau en particulier. Ils lubrifient donc les grains de ciment qui se trouvent défloculés et individualisés ; cette dispersion facilite le mouillage et abaisse la viscosité de la pâte.

d. Effets sur la prise

Les superplastifiants contenus dans le béton peuvent ou non affecter de façon significative la prise initiale et la prise finale. Le type et la quantité de superplastifiant déterminent si le temps de prise sera retardé, accéléré ou non affecté.

Généralement pour des dosages normaux, un léger retard peut avoir lieu (l'effet sur l'accroissement de la maniabilité est de courte durée : 30 à 80 min). Avec des dosages de 0,5 à 3% de SMF, SNF ou MLS, un retard peut aussi être la conséquence de la quantité de superplastifiant utilisée ; plus le dosage est fort et plus le retard est prononcé.

Les superplastifiants peuvent contenir des additifs chimiques qui peuvent modifier les caractéristiques de prises initiale et finale, c'est pourquoi il est recommandé qu'un examen

préliminaire du superplastifiant soit fait en s'intéressant à l'effet retard avant son utilisation courante.

e. Effet entraîneur d'air

Durant le malaxage d'un béton sans air entraîné avec un superplastifiant, de l'air peut être entraîné à cause de la faible viscosité et à l'état de dispersion du béton

Pour les bétons à air entraîné, les superplastifiants affectent le pourcentage d'air : pour les faibles dosages en superplastifiant, il n'y a pas de grandes variations de la teneur en air, mais si le dosage est fort, la teneur en air peut diminuer ou augmenter selon qu'on utilise un superplastifiant de type SMF, SNF ou de type MLS.

f. Effets sur le béton durci

Des études faites avec des bétons contenant des superplastifiants de type SMF et SNF ont montré que ces bétons présentent généralement des résistances à la compression supérieures à celles des bétons témoins, surtout avec le type SMF.

L'accroissement de la résistance peut être dû au bon malaxage et à la meilleure compaction du mortier en présence d'un superplastifiant. Les études ont montré aussi qu'au-dessus de certains dosages, il n'y a plus d'amélioration de la résistance à la compression.

D'une façon générale les informations concernant les résistances à la compression à long terme des bétons avec superplastifiant sont plutôt rares.

Les résistances à la traction et à la flexion sont en général comparables à celles des bétons témoins, de même que pour le module d'Young.

Le fluage des bétons contenant des superplastifiants ne présente pas de différences significatives avec les bétons témoins. Toutefois plusieurs études relèvent que le retrait par séchage augmente avec l'ajout de superplastifiant.

Quant à la durabilité (gel-dégel, attaque chimiques, écaillage, etc.) les résultats montrent une amélioration de la résistance à la pénétration des ions chlorures (réduction de la porosité et discontinuité des pores), une réduction de la résistance au gel-dégel pour les bétons sans air entraîné (diminution des bulles d'air et augmentation du facteur d'espacement) et une réduction de la résistance aux réactions alcalis-granulats (changement de la viscosité et de la tension de surface du gel silico-alcalin).

1.4.2.2. Les retardateurs de prise

Les retardateurs de prise sont des produits, le plus souvent des substances organiques, qui retardent la progression de l'hydratation du ciment pendant un certain temps. Comme conséquence de cette prolongation du temps de prise et de durcissement, le développement de la résistance au jeune âge est aussi prolongé avec une augmentation de la résistance à la compression à long terme.

a. Classification et types de retardateurs

Toutes les publications concernent les retardateurs, les traitent sous la classe des réducteurs d'eau à effet retardateur. Ceci est dû à ce que les recommandations des normes des temps de prise initiales sont les mêmes pour les deux types. D'autre part, quelques substances peuvent être utilisées pour les deux types d'ajouts, mais les différences principales résident dans la quantité d'eau qui peut être réduite (5% pour le réducteur d'eau et 0-3% pour le retardateur) et la résistance à la compression à 28 jours (augmentation de 10 à 15% pour le réducteur d'eau et 10% pour le retardateur).

La norme canadienne reconnaît deux types de retardateur :

- type R : à effet retard modéré (minimum 1 heure de retard de la prise),
- type R_x : à effet retard intense (minimum 5 heure de retard de prise).

La norme américaine reconnaît quand à elle, trois types de retardateurs :

- type B : retardateur,
- type D : retardateur à effet réducteur d'eau,
- type G : retardateur à effet de superplastifiant (HRWR).

Plusieurs produits organiques et non organiques y compris ceux dérivant des industries, peuvent être utilisés comme retardateurs. On distingue :

- les sels des acides lignosulfoniques composés de Na, Ca et NH₄ et contenant du sucre (glucose, mannose, fructose, etc.),
- les acides hydrocarboxyliques et leurs sels (Na, Ca, sel de triéthanolamine, les sels adipiques, gluconiques, tartariques, citriques, maliques et les acides heptoniques),
- les carbohydrates contenant du sucre (bons retardateurs),
- les composés non organiques contenant du phosphate, les oxydes de plomb et de zinc et les sels de magnésium.

Il est difficile à partir d'une structure moléculaire d'un composé de prédire s'il est ou non un retardateur. En général, les retardateurs les plus efficaces ont plusieurs atomes d'oxygène qui sont capables de produire un effet polaire. Il ne faut pas aussi oublier que leau est un retardateur de prise.

b. Effet sur le temps de prise

Il est évident que les retardateurs prolongent les temps de prise initiale et finale de la pâte de ciment, mais cet effet dépend de :

- la nature du retardateur : des études ont montré que le sucre est le retardateur le plus efficace mais des dosages excessifs peuvent causer de sérieux problèmes de prise.
- la température : le temps de prise diminue avec l'augmentation de la température à cause de l'augmentation de la cinétique des différentes réactions d'hydratation. Donc pour un même type de retardateur, il faut augmenter le dosage normal à des températures élevées,
- la teneur en ciment : elle influence aussi la prise. En fait, les mélanges riches durcissent plus rapidement que les mélanges maigres.
- Le type de ciment : la prise des ciments contenant peu de C_3A et d'alcalis est retardée par rapport celles des ciments qui ont une concentration élevée ; les phases principales causent la prise sont les C_3A et le C_3S . Le C_3A consomme plus de retardateur que le C_3S , c'est pourquoi dans les ciments à faibles teneurs en C_3A de faibles quantités de retardateur sont adsorbées et donc il y aura plus de retardateur dans la phase aqueuse pour agir sur l'hydratation des silicates et des aluminates,

Les alcalis peuvent entrer en interaction avec le retardateur et réduire sa capacité de retardateur. De ce fait, la diminution de la quantité d'alcalis rend le phénomène de retard plus faible à contrôler.

Parfois avec un ciment contenant peu de C_3A et d'alcalis, on assiste à un temps de prise très long. En ajoutant du gypse on arrive à accélérer la prise ; l'addition de SO_3^- dans le système ciment-eau-retardateur libère plus d'alcalis contenus dans le C_3A qui réagissent avec le retardateur (lignosulphonate) adsorbé sur la phase de C_3S et cette phase se trouve alors libre pour faire son hydratation et diminuer le temps de prise.

- Le moment d'addition : quand un retardateur est ajouté 2 à 4 minutes après le début de malaxage, le temps de prise est prolongé de 2 à 3 heures par rapport à un ajout au début du malaxage : au début de l'hydratation, le C_3A réagit avec le gypse pour former de l'ettringite. Quand un retardateur est ajouté à l'eau de malaxage, il sera adsorbé sur les particules de C_3A et seulement une faible quantité reste dans la solution.

Au contraire, si le retardateur est ajouté quelques minutes après le début de malaxage, les particules de C_3A seront hydratées et adsorberont moins de retardateur qui aura par conséquent plus d'effet sur le retard de prise,

- Rapport E/C : plus le rapport E/C est élevé et plus le temps de prise est prolongé.

c. Action sur les propriétés du béton frais

Les retardateurs peuvent légèrement réduire la quantité d'eau de gâchage, augmenter l'ouvrabilité et la maintenir sur une période plus longue que celle des bétons témoins sans retardateurs.

Les bétons contenant des lignosulfonates ou du sucre peuvent entraîner de l'air dans le béton, par contre les sels des acides gluconiques et leurs dérivés n'entraînent pas d'air.

D'autre part, les retardateurs constitués d'acides hydrocarboxyliques augmentent le taux de ressuage ce qui peut être favorable dans le cas de séchage rapide.

d. Mécanisme d'action

Le mode d'action des retardateurs est assez complexe. Plusieurs idées ont été présentées pour expliquer l'action de retard de prise et de durcissement avec certains composés. Les chercheurs ont proposé une théorie qui se présente comme suit :

Les retardateurs, une fois mélangés avec la pâte du ciment, seront adsorbés sur les particules de ciment anhydre à travers une liaison ionique, hydrogène ou dipolaire en empêchant une attaque par l'eau (Screening Effect).

La plupart des études d'adsorption ont été faites dans des solutions aqueuses où les phases anhydres sont simultanément hydratées. Une étude faite dans un milieu non aqueux montre que les surfaces anhydres de C_3A et C_3S n'adsorbent pas de retardateurs tandis que celles des phases hydratées adsorbent des quantités énormes. Dans le béton, l'adsorption se fait sur les surfaces des phases anhydres en prévenant la formation d'une couche imperméable d'ettringite.

La théorie de précipitation envisage la formation d'une couche insoluble de sel de calcium sur les phases de ciment. Si cette théorie est valable, les constantes de stabilité des complexes de calcium doivent porter certaines corrélations avec leurs potentiels de retard. Plusieurs exceptions ont été trouvées, en effet, une recherche sur les complexes de calcium montre que malgré que certains présentent l'effet retard, d'autres n'ont pas cet effet.

Des études d'adsorption et désadsorption de plusieurs constituants de ciment en présence de lignosulfonate de calcium ont relevé que ce sont les phases hydratées plutôt que celles anhydres qui adsorbent d'une manière irréversible le retardateur. Dans la récente théorie du mécanisme de retard, l'adsorption du retardateur sur le noyau de $Ca(OH)_2$ empêche son futur développement ; la croissance de $Ca(OH)_2$ ne se poursuit pas quand un certain niveau de saturation est atteint. Dans cette théorie, l'attention est mise sur l'étude de l'adsorption du retardateur sur le $Ca(OH)_2$ plutôt que sur les autres produits.

(Yamamoto 1972, cité par [33]) a utilisé des substances retardateurs qui permettent de modifier le développement de $Ca(OH)_2$, mais il n'a pas constaté des effets de retard. Il a remarqué aussi que l'adsorption du retardateur sur la phase de C_3S est significative ; un

échantillon de C_3S traité avec une solution aqueuse de lignosulfonate de calcium durant quelques minutes, filtré, séché puis exposé à l'eau présente un retard d'hydratation de plusieurs jours. Ceci montre qu'un complexe de lignosulfonate de calcium forme un écran empêchant l'attaque par l'eau de la surface de C_3S .

En résumé, il n'y a pas un accord total entre les chercheurs pour expliquer le mode d'action des retardateurs. Certains parlent d'adsorption sur les grains de ciments anhydres pour former un voile protecteur plus ou moins continu, d'autres relèvent que l'effet d'adsorption se fait plutôt sur les phases hydratées, tandis que d'autres études prétendent qu'il n'y a pas un accord total entre les chercheurs pour expliquer le mode d'action des retardateurs ? Certains parlent d'adsorption sur les grains de ciments anhydres pour former un voile protecteur plus ou moins continu, d'autres études prétendent qu'il y a des réactions chimiques et formation de complexes avec les phases hydratées (effet sur la nucléation et la morphologie des produits d'hydratation).

e. Effets sur certaines caractéristiques du béton durci

Selon la norme française P18-103, le retard de prise entraîne généralement une diminution des résistances mécaniques initiales, mais au-delà de 7 jours, les résistances mécaniques sont souvent augmentées par rapport au témoin. Ceci est expliqué par le fait que le taux d'hydratation faible permet de créer une distribution plus uniforme des produits dans les phases interstitielles.

Les effets des retardateurs sur d'autres propriétés du béton peuvent être parfois imprévisibles. Le retrait par séchage de la pâte de ciment contenant du retardateur est souvent comparable à celui d'une pâte normale. (Scholer 1975, cité par [33]) a étudié le retrait plastique de la pâte de ciment en analysant 65 types de retardateurs (lignosulfonates, carbohydrates, acides hydrocarboxyliques, etc.), et a trouvé que le retrait plastique augmente généralement en présence d'un retardateur. Ceci est dû à ce que la période plastique est plus longue et la pâte de ciment est dans un état plus dispersé. Le retrait du béton est plus faible que celui de la pâte.

1.4.2.3. Accélérateurs de prise et de durcissement

Selon la norme européenne EN934-2, un adjuvant sera classé comme accélérateur de prise performant si :

- Le temps de prise à $20^{\circ}C$ est ≥ 30 mm et $\leq 60\%$ du temps de prise du mélange de référence à $5^{\circ}C$ (EN 480-2),
- La résistance à la compression du béton est $\geq 80\%$ de la résistance du mélange de référence à 28 jours,
- La résistance à 90 jours \geq à la résistance à 28 jours,

- La quantité d'air dans le béton frais $\leq 2\%$ du volume du mélange de référence (sauf en cas de spécifications du fabricant),

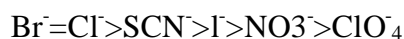
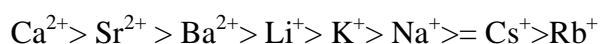
Les exigences de performances pour un test d'accélérateur de durcissement d'un mélange selon cette même norme EN 934-2 sont les suivantes :

- La résistance à la compression du béton à 24h et à 20°C doit être $\geq 120\%$ de la résistance du mélange de référence et $\geq 130\%$ de la résistance du mélange de référence à 48h et à 5°C,
- La quantité d'air dans le béton frais doit être $\leq 2\%$ du volume du mélange de référence (sauf en cas de spécifications du fabricant).

a. Mécanismes d'action

Les accélérateurs de prise et de durcissement sont, en général, des sels minéraux. De nombreux composés chimiques ont été utilisés comme accélérateurs de prise, le plus ancien et le plus connu étant le chlorure de calcium. On admet généralement que le chlorure de calcium favorise la croissance des armatures. C'est ce qui a conduit de nombreux chercheurs à développer d'autres types d'adjuvants ne contenant pas de chlorure.

De nombreuses études ont montré que, d'une manière générale, les cations et les anions présentaient un effet accélérateur suivant vraisemblablement le même mécanisme sans être toutefois aussi efficaces que le chlorure de calcium ; ce sont, dans l'ordre d'efficacité (Kantro 1975, cité par [39]):



Autres ions sont susceptibles d'avoir un effet sur la vitesse de prise du ciment par précipitation d'une nouvelle phase ; ce sont des hydrates ou des sels basiques de magnésium, de zinc, de plomb ou des sels peu solubles de calcium, sulfates, carbonates, phosphates, fluorures et borates (Taylor 1990, cité par [39]). Mais l'effet peut être une accélération ou un retard. Les sels de magnésium ont un effet accélérateur semblable à celui des sels de calcium. Les carbonates peuvent provoquer une prise très rapide ou bien la retarder suivant la concentration à laquelle ils sont ajoutés. Ces produits ne sont pas utilisés en pratique car leur action est difficile à maîtriser.

b. Eléments de typologie des accélérateurs de prise et de durcissement

Le chlorure de calcium (CaCl_2) demeure sans contestation l'accélérateur de prise et de durcissement le plus puissant, le plus économique et le plus utilisé, même si son emploi est réglementé plus ou moins sévèrement selon les pays à cause de ses problèmes de corrosion.

Cependant, en matière d'accélérateur du durcissement du béton, on oublie souvent que l'on peut obtenir des gains de résistance substantiels à très court terme 18 à 24 heures, en diminuant tout simplement le rapport eau /liant du béton. Il est, en effet, tout à fait possible d'obtenir des résistances supérieures à 20 MPa en moins de 18 heures sans chauffer le béton, tout simplement en diminuant le rapport eau/liant entre 0.3 et 0.35 [39].

Bien que les résultats donnés par les fournisseurs d'adjuvants permettent la comparaison objective des différents produits du marché, il reste néanmoins qu'aujourd'hui le seul moyen vraiment fiable d'évaluer l'efficacité d'un accélérateur consiste à effectuer des essais sur le béton étudié dans les conditions d'utilisation identique à celles du chantier [44].

En effet, l'action effective d'un accélérateur dans le béton dépend de plusieurs facteurs qu'on ne sait pas bien prendre en compte dans la formulation des bétons, à savoir :

- ü Les classes de résistances à 28 jours et au jeune âge du ciment ;
- ü La composition minéralogique du clinker ;
- ü Le type de ciment ;
- ü L'interaction avec d'autres adjuvants ;
- ü La température.

1.5. Durabilité des matériaux hydrauliques (lixiviation)

1.5.1. Définition

Le phénomène de lixiviation des bétons correspond dans les grandes lignes à un lessivage des hydrates de la pâte de ciment au contact de milieux fluides. Les constituants hydrates de la pâte de ciment des bétons forment un milieu basique, le pH de leur solution interstitielle tant de l'ordre de 13. Dans ces conditions, la majorité des milieux fluides présente un caractère acide vis-à-vis du béton, entraînant ainsi des déséquilibres chimiques susceptibles d'aboutir notamment une mise en solution des hydrates. Les milieux, naturels ou pas, pouvant conduire à des phénomènes de lixiviation correspondent aux eaux pures, aux eaux douces, aux pluies acides, et aux milieux plus franchement acides (acides minéraux et organiques, eaux résiduaires). Le pouvoir lixiviation d'un milieu est proportionnel à son acidité vis-à-vis du béton.

Les recherches conduites sur ce sujet au cours des deux dernières décennies concernaient essentiellement la durabilité des bétons constitutifs des conteneurs de déchets radioactifs pouvant, au cours de leur histoire, être soumis au ruissellement des eaux de pluie et d'infiltration.

1.5.2. Mécanisme d'attaque

La dégradation des bétons par action d'un milieu fluide peut mettre en jeu :

- des phénomènes mécaniques liés à l'action érosive de leur circulation sur le béton,
- des phénomènes physiques permettant le transport des espèces ioniques sous l'effet de gradients de concentration (diffusion) ou de pression (perméation),
- des phénomènes chimiques liés à des variations de concentration engendrant des sursaturations ou des sous saturations conduisant à des dissolutions ou à des précipitations.

Le phénomène de lixiviation ne constitue donc qu'une composante de la dégradation des bétons par les milieux fluides. Il apparaît néanmoins délicat de dissocier de la lixiviation, la précipitation éventuelle de composés potentiellement expansifs, ces derniers constituant souvent une conséquence de la lixiviation.

La lixiviation des bétons sous l'action de milieux fluides à caractère "acide", conduit à une dissolution progressive des constituants de la pâte de ciment. La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est préférentiellement mise en solution car, parmi les différents constituants hydrates de la pâte de ciment, c'est elle qui présente la solubilité la plus importante pour des températures ordinaires. Après dissolution de la portlandite, les autres hydrates tels que les aluminates de calcium, le monosulfo-aluminate de calcium hydrate, l'ettringite et les silicates de calcium hydrates (C-S-H) font l'objet, à leur tour, d'une dissolution progressive. Ceci entraîne la formation de zones à minéralogies constantes délimitées par des fronts de dissolution.

Comme déjà précisé, il apparaît délicat de dissocier de la lixiviation, la précipitation de composés potentiellement expansifs. Par exemple, dans le cas d'une lixiviation de la pâte de ciment par une eau faiblement minéralisée, la dissolution du monosulfo-aluminate de calcium hydraté et de l'ettringite permet de remobiliser des sulfates susceptibles de précipiter sous forme expansive, plus à cœur du matériau. De la même façon, l'attaque d'un béton par de l'acide sulfurique conduit à une lixiviation des constituants de la pâte de ciment et à la formation de composés sulfatiques expansifs. Pour un même béton et un même ciment, la cinétique de dégradation par les phénomènes de lixiviation peut être extrêmement variable en fonction de la nature du milieu fluide considéré, et en particulier du pH (la cinétique étant d'autant plus rapide que le pH est faible). Cette cinétique, gouvernée par des lois de diffusion, évolue en racine carrée du temps. Par ailleurs, dans le cas des eaux naturelles, l'agressivité est dépendante de la dureté et de la teneur en dioxyde de carbone agressif.

Bien que les cinétiques de dégradation puissent être rapides dans le cas d'attaques acides ou par des solutions salines souvent associées à l'usage intensif d'engrais (nitrate d'ammonium par exemple), la cinétique d'attaque des bétons par les eaux naturelles (eaux pures ou eaux douces) reste en comparaison très faible. A titre indicatif, des essais réalisés en laboratoire avec un maintien constant du pH montrent que la cinétique de dégradation avec une eau à pH

4,5 est 100 fois plus lente que celle obtenue avec une solution d'ammonium fortement concentrée.

1.5.3. Conséquence de la lixiviation

Les conséquences de l'attaque des bétons par des eaux pures, des eaux douces ou des solutions acides, peut conduire à une augmentation de la porosité due à la lixiviation des hydrates de la pâte de ciment, éventuellement associée au développement d'une microfissuration en relation, le cas échéant, avec la formation de composés expansifs tels que l'ettringite secondaire par exemple. Cette modification de la microstructure des bétons entraîne donc une modification des performances mécaniques dans la zone d'interaction entre le milieu agressif et le béton, par rapport aux caractéristiques d'origine du matériau : diminution des résistances à la compression et à la traction, diminution du module de Young, augmentation du fluage. A titre d'exemple, des essais réalisés en laboratoire sur des pâtes de ciment, des mortiers ou des bétons, au cours de différents travaux de doctorat, montrent, pour des mélanges à base de ciment de type CEM I, des pertes de résistances à la compression de l'ordre de 70 à 80 %, associées à une diminution du module de Young de l'ordre de 60 à 70 % et une augmentation de la porosité d'environ 50 % en relatif. Dans le cas de mélanges à base de ciments renfermant des additions minérales, la diminution des performances mécaniques et l'augmentation de la porosité, bien que significatives, sont plus limitées. Cette différence met en évidence l'importance de la quantité de portlandite dans le matériau, cette dernière correspondant à l'hydrate le plus soluble dont la lixiviation crée une porosité de dimension plus importante que celle liée à la décalcification des C-S-H.

1.5.4. Agression par le nitrate d'ammonium

1.5.4.1. Généralités

La lixiviation simple due à l'action dégradante de l'eau déminéralisée seule sur un matériau immergé est prise comme référence. Cependant, la lente cinétique de dégradation de cette réaction pose un problème de durée d'essai. Pour obtenir une attaque plus rapide, sans pour autant modifier la nature et la hiérarchie des phénomènes à l'origine de la dégradation des hydrates (ni former des phases expansives qui altéreraient la matrice cimentaire), plusieurs solutions d'attaque de remplacement ont donc été envisagées.

Pour cela, nous sommes orientés vers des essais permettant une détermination de la dégradation du matériau afin que cette dernière puisse être reliée aux caractéristiques mesurées. Le nitrate d'ammonium a été retenu [45] et utilisé pour accélérer les phénomènes de dégradation (cinétique d'attaque multipliée par 100 par rapport à la lixiviation simple). Ce composé soluble permet d'obtenir une épaisseur dégradée importante et relativement constante par rapport à l'hétérogénéité du matériau dans des temps expérimentaux raisonnables.

1.5.4.2. Dégradation par le nitrate d'ammonium

Il est bien établi que les sels d'ammonium en général, et le nitrate d'ammonium en particulier, sont agressifs pour les matériaux cimentaires. L'agressivité du milieu augmente logiquement avec la concentration compte tenu que ces sels sont très solubles dans l'eau.

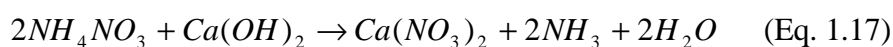
La normalisation actuelle (EN 209-1 et NF P 18-010) considère qu'une concentration supérieure à 60 mg NH_4^+ /l constitue un milieu fortement agressif. Alors qu'au-dessus de 100 mg NH_4^+ /l, le béton doit être spécifiquement protégé du milieu.

Des composés à base d'ammonium se produisent couramment dans les eaux usées, à des teneurs de l'ordre de 30 mg NH_4^+ /l, des conditions encore plus sévères peuvent exister dans les silos de stockage pour fertilisants à base d'ammonium. Compte tenu des coûts considérables des opérations de réparation des infrastructures concernées, de nombreuses études ont été consacrées au sujet de l'action dévastatrice du nitrate d'ammonium sur les matériaux cimentaires.

1.5.4.3. Processus de dégradation accélérée [46]

L'ammonium diffuse dans la porosité du matériau immergé et se transforme en ammoniac du fait de la forte basicité de la solution en équilibre avec les hydrates du ciment. Cette transformation conduit à la libération d'ion H^+ provoquant une diminution de l'activité en considérablement. L'écart d'activité en calcium entre la solution aggressive et la solution interstitielle de la pâte de ciment, principale « moteur » de l'altération, conduit en augmentant la quantité de calcium en solution à un accroissement de la cinétique d'altération. La consommation très importante des ions hydroxydes par transformation d'ammonium permet donc une altération très rapide. Cette transformation s'opérant à pH basique, le gel de surface, stable ou se dissolvant très lentement à pH neutre, est préservée. On a ainsi, comme dans le cas d'une agression naturelle, une altération limitée par la diffusion dans la partie altérée du matériau et équilibres chimiques locaux : on ne fait que déplacer les équilibres pour accélérer l'altération sans modifier la hiérarchie des phénomènes.

D'après Carde [47], la décalcification progressive de la pâte de ciment durcie se traduit par la combinaison de la chaux avec le radical acide NO_3^- (figure 1.11) qui conduit à la formation d'un nitrate de calcium soluble. Le bilan de l'attaque de la pâte de ciment hydraté par le nitrate d'ammonium s'écrit :



La formation d'ammoniac tend à réduire légèrement le pH et empêche la solution d'atteindre son état d'équilibre. En effet, ce dégagement de NH_3 est compensé par une mise en solution de la chaux pour maintenir la constante d'équilibre de la réaction chimique. Le pH d'une solution de NH_4NO_3 est voisin de 7.

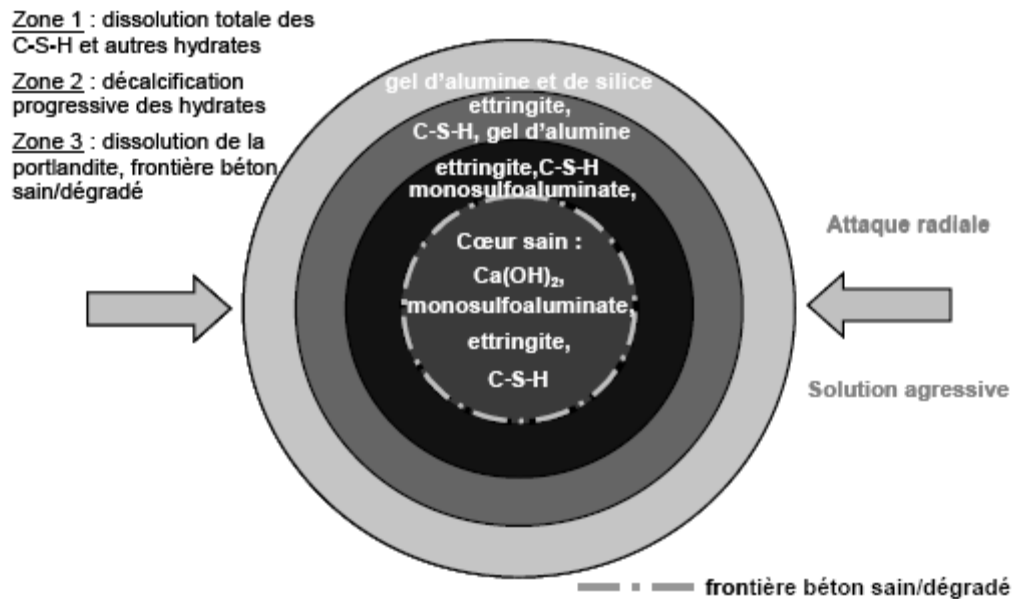


Figure 1.11 : zone d'une éprouvette de béton soumise à une attaque radiale par une solution agressive [47].

Adenot [48] a caractérisé la dégradation d'une pâte de ciment portland (E/C=0.4) dans une eau déionisée maintenue à pH7 et identifié 4 fronts de dissolution schématisés sur la figure 1.12. Notons, que cette caractérisation des fronts de dissolution demeure aussi valable dans le cas d'une dégradation au nitrate d'ammonium en raison de la similitude des mécanismes de dissolution mentionnée précédemment.

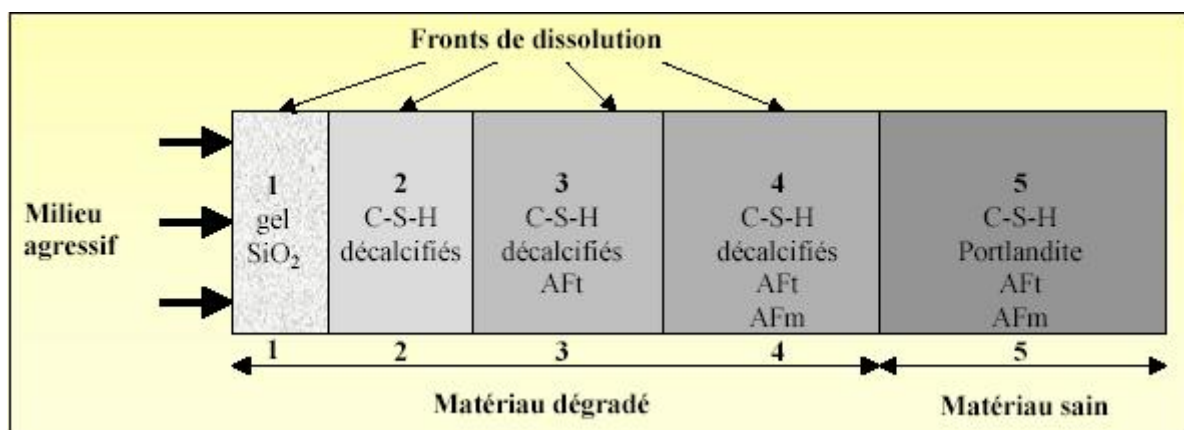


Figure 1.12 : Zonation d'une pâte de ciment portland (E/C=0,4) après dégradation à l'eau déionisée à pH7 [48].

Aft : ettringite,

Afm : monosulfoaluminate.

1.5.4.4. Cinétique de dégradation

Lea [49] a effectué des études sur la dégradation des matériaux cimentaires avec des solutions de nitrate d'ammonium faiblement concentrées, sur des longues durées expérimentales. En revanche, la majorité des études récentes [47, 50] s'orientent vers des tests permettant d'accélérer la cinétique d'attaque en utilisant une concentration en NH_4NO_3 de 5,5 à 6 moles par litre de solution. Carde [47] a montré qu'une concentration de 5,5M permet d'accélérer la cinétique de dissolution de la portlandite de 100 fois par rapport à celle obtenue par le test à l'eau pure.

Généralement, la cinétique de dégradation des mortiers, dans une solution agressive de nitrate d'ammonium se déroule en deux étapes : une phase d'absorption et une phase de neutralisation.

Quand les éprouvettes du mortier sont immergées dans la solution, celle-ci pénètre rapidement à l'intérieur de la pâte de mortier par capillarité. Une partie importante de la porosité ouverte du mortier est remplie en quelques heures.

Cependant, la profondeur dégradée reste négligeable après 24 heures d'immersion indiquant que la quantité de solution absorbée n'est pas suffisante pour neutraliser toute la basicité du mortier dès la fin de l'absorption capillaire. En effet, la neutralisation de la pâte de ciment commence à partir de la surface libre de l'éprouvette et plusieurs sont nécessaires pour obtenir une profondeur dégradée significative. Comme il a été démontré par des études antérieures [47], la neutralisation de la pâte de ciment résulte de la transformation des hydrates en composés solubles éliminés par lixiviation progressive depuis la surface libre.

1.5.4.5. Mode opératoire

La dégradation des matériaux à base de ciment par une solution de nitrate d'ammonium nécessite un protocole expérimental très simple. Il consiste à immerger les échantillons dans la solution de NH_4NO_3 et maintenir une agitation continue afin d'homogénéiser le milieu. La cinétique de dégradation du nitrate d'ammonium, en générale elle est de 480 g/l [47, 50].

Comme l'agitation est un facteur influençant la cinétique de dégradation pour des immergés dans le nitrate d'ammonium, il faudra veiller à ce qu'elle soit constante et reproductible.

Selon l'équation bilan de l'attaque de la portlandite par le nitrate d'ammonium de l'ammoniaque aqueux est produit, ce dernier est très dangereux. Le montage expérimental doit être totalement étanche, mené d'un système d'évacuation du gaz afin de le neutraliser.

Afin de conserver la différence de concentration d'une espèce quelconque entre la solution agressive et la solution interstitielle quasi-constante, la solution doit être renouvelée.

Cela dépend de la surface de l'échantillon par rapport au volume de la solution. Carde [47] a renouvelé la solution arbitrairement tous les 30 jours pour des éprouvettes supérieures à 20 mm de diamètre, en revanche, Tognazzi [50] préconise un renouvellement journalier.

Lors des renouvellements, les échantillons doivent être rincés puis immergés dans de l'eau pur pour éviter toute formation de nitroaluminate de calcium. A la fin de l'expérimentation et avant l'analyse du matériau, les échantillons sont immergés dans de l'eau déminéralisée et décarbonatée jusqu'à ce que le pH de solution atteigne 9.

1.6. Conclusion

L'étude bibliographique menée a un double intérêt

- Elle montre la spécificité de l'incorporation des additions dans les matrices cimentaires de manière générale.
- Elle met en évidence la différence entre les bétons ordinaires et ceux qui vont faire l'objet de notre étude.

Dans cette revue bibliographique, notre objectif était de définir les différents constituants du béton, les mécanismes d'action, sa caractérisation.

Elle permet de dégager une problématique importante concernant la compatibilité entre les différents constituants du béton. La formulation des matériaux durables, reste actuellement une des difficultés majeures à son développement et utilisation.

Les principales méthodes de formulations ont nécessité de longues années de recherche pour la mise en œuvre. Cependant le développement parallèle de nouveaux produits, nécessite des extensions et modifications.

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 de clarifier en particulier comment elles contribuent à l'activité liante du ciment et comment cette contribution liante est prise en compte dans les méthodes de formulation des mortiers ou des bétons avec additions.

Notre recherche bibliographique s'appuie sur les études les plus récentes dans le domaine ainsi que sur la normalisation française et européenne dont la lecture critique a permis de dégager les principaux arguments sur lesquels nous appuyons notre approche méthodologique pour la formulation des mortiers incorporant des additions minérales.

Les données bibliographiques spécifiques concernant le rôle des additions sur les propriétés physiques et ainsi sur les paramètres de durabilité, sont présentées et analysées.

Cette synthèse bibliographique a montré que de nombreux produits fins peuvent être utilisés dans le béton pour améliorer certaines de ces propriétés ou pour lui conférer des propriétés nouvelles. En effet, l'action des additions minérales peut être distinguée suivant trois effets principaux : un effet granulaire, un effet physico-chimique et microstructural, un effet chimique

D'après notre revue de littérature, il n'est pas aisé de dégager des règles générales d'emplois de combinaison de ciments, additions et d'adjuvants dans les mortiers ou bétons ; cela vient de la disparité des objectifs des scientifiques, de ce que leur travail vise à caractériser, ou rechercher des propriétés particulières, de l'abondance des paramètres de composition, de matériaux locaux, de la mise en place, du mode de cure et d'essais.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre recherche qui a pour objectif d'établir une base de données expérimentale d'utilisations de différentes composantes sous différents modes de conservation et des paramètres de composition pouvant être exploités et complétés visant certaines propriétés des matériaux élaborés.

Nous envisageons dans cette recherche de travailler sur l'interaction des différents composants. Nous abordons le problème par analogie avec les très nombreuses études menées sur le même domaine d'étude.

2.1. Introduction

L'incorporation des ajouts minéraux est maintenant une technique importante en améliorant les propriétés du béton telle que la fluidité, la résistance, la durabilité, etc. Ces additions affectent de manière significative la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais, qui est directement relié avec le développement de la résistance, la durabilité des matériaux durcis.

Les formulations des bétons résultent pour l'essentiel d'une approche empirique basée sur des tâtonnements en laboratoire et de ce fait, plusieurs échecs ont été essayés lors de la mise en œuvre de ces bétons sur chantier.

Généralement, lorsqu'un problème de compatibilité ciment- adjuvants-additions se pose sur chantier, il se règle en remplaçant l'adjuvant ou le ciment ou même parfois les deux, sans connaître vraiment les causes de cette incompatibilité.

Le principal effort fourni pour palier à cette difficulté est de choisir le triplet ciment-adjuvant-addition le plus efficace permettant d'obtenir des propriétés rhéologiques et mécaniques satisfaisantes.

La compatibilité entre les différents constituants des ciments nécessite sans doute de prendre en compte tous les paramètres susceptible d'influer son comportement. Or, cela nécessite un très grand nombre d'essais qu'il nous est impossible d'étudier tous à la fois, de ce fait on s'est limité aux paramètres d'étude suivants (donc on a divisé notre étude en trois parties) :

- Influence des additions sur les performances des mortiers.
- Influence du type d'adjuvant sur les performances des mortiers suivant deux modes de conservation.
- Influence de la nature du ciment et le rapport E/C sur les performances des matrices cimentaire avec un traitement en milieu agressif.

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 ce chapitre nous définissons la composition et la provenance des matériaux pour la réalisation de ce travail, Nous précisons également les différentes méthodes d'essais utilisés ainsi que leurs modes opératoires et les références de leurs normes correspondantes. Enfin, nous listons les différents mélanges étudiés. L'objectif de notre étude est d'évaluer expérimentalement les performances des mortiers élaborés.

2.2 Justification de choix des matériaux de base

2.2.1. Pourquoi étudier les mortiers ?

Le mortier est un des matériaux de construction, qui contient du ciment, de l'eau, du **sable**, des **adjuvants** et éventuellement des **additions**. Ils peuvent être très différents les uns des autres selon la nature et les pourcentages des constituants, le malaxage, la mise en œuvre et la cure.

La majorité des études ont été effectuées sur des mortiers, représentant essentiellement la friction des bétons, pour mieux mettre en évidence les modifications engendrées par l'utilisation de fines minérales et l'adjuvant.

On le documente bien que les mortiers frais, comme le béton frais, se comporte comme corps de Bingham, et les chercheurs ont montré que les effets de différents adjuvants et additions sur les performances des mortiers sont semblables à ceux observés avec le béton et des essais faits sur des mortiers peuvent être employés pour choisir le système ciment-adjuvant-addition, compatible et pour prévoir le comportement du béton dans différentes conditions technologiques.

L'étude du comportement du béton est plus complexe que celui de la pâte [51]. Sa théorie est encore peu explorée et nécessite plus d'investigation et de recherches théoriques et expérimentales.

Bien que cette étude ait été faite dans un système de mortier, il est raisonnable de penser que les tendances qui ont été observées pourraient être prolongées au béton.

2.2.2. Le choix des matériaux

Les configurations expérimentales étudiées ont été appuyé sur les critères suivants :

2.2.2.1. Ciments :

Afin que cette étude couvre nos objectifs, nous avons voulu comparer l'action de trois types de ciments dont le processus d'hydratation diffère sensiblement, il s'agit du ciment Portland artificiel CPA-CEM I/A 42,5 (noté CEM I) provenant de la cimenterie de Tébessa, relativement bien étudié, ciment aux laitiers CHF-CEM III/B 42,5 et le ciment au laitier et aux cendres CLC-CEM V/A 42,5 (notés CEM III et CEM V) provenant de l'importation préconisés dans les conditions agressives. Ceci permet d'analyser l'effet de la nature du ciment sur les performances des mortiers ainsi dévaluer leurs influences sur le comportement des mortiers vis-à-vis de la durabilité.

2.2.2.2. Additions :

En ce qui concerne les additions minérales, nous avons souhaité, en premier lieu, comparer des additions différentes de manière à disposer la compatibilité entre les différents constituants des ciments. Ce choix a permis de mettre en exergue son influence sur les performances des mortiers. Ainsi, deux additions le filler calcaire (FC) et le cendre volante (CV) ont été étudiées comparativement à un mortier normal. L'utilisation des additions calcaires dans le béton a pour objectif de valoriser une catégorie de matériaux naturels ou coproduits industriels disponibles en Algérie. De ce fait, les additions calcaires choisies pour

l'étude sont courantes en Algérie, de faible coût, et sont déjà utilisées comme ajouts au ciment composé CEM II dans les différentes cimenteries du pays. Une addition de cendre volante, a été incluse dans l'étude pour mettre en évidence une éventuelle différence de comportement des matériaux cimentaires et comparer les résultats obtenus avec les travaux de recherche nationaux et internationaux.

2.2.2.3. Les adjuvants :

La maîtrise de l'effet des additions et des ciments sur les performances des mortiers a été réalisée par l'introduction des adjuvants. Pour permettre de juger de l'influence de la nature des adjuvants sur les performances des mortiers nous avons procédé aux travaux de recherche en considérant trois adjuvants de nature différente à savoir les superplastifiants, les retardateurs de prise et les accélérateurs de prise.

Les caractéristiques détaillées des ciments, des additions et des adjuvants employés pour l'étude ainsi que celles des autres composants tels que l'eau et le sable figurent dans le paragraphe suivant.

2.2.3. Méthodologie d'essais

Dans la panoplie des essais qui peuvent être effectués 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.

En effet, ces deux variables influent sur les résultats trouvés et permettent de juger de la fiabilité de ces derniers, en comparaison avec d'autres essais réalisés dans les mêmes conditions. C'est ainsi qu'une valeur de résistance mécanique n'aurait pas de sens si les conditions d'essais ne sont pas précisées, puisqu'un matériau n'a finalement pas de résistance intrinsèque.

A cet égard, le mode de préparation des mortiers, les conditions de mûrissement, les types de presses, la taille des éprouvettes testées et d'autres paramètres encore, sont autant d'éléments qui peuvent expliquer des écarts de valeurs, voire des divergences.

Il s'agit pour la plupart de matériels utilisés dans les laboratoires classiques de recherche, d'étude ou de contrôle. L'avantage de ce matériel simple est de permettre la reproductivité et la répétabilité des essais.

A noter que les étendues des mesures (sur trois échantillons au minimum) sont quasiment dépendantes du mode de confection des mélanges.

Car la norme NF P18-444 stipule que les résultats d'un prélèvement (3 éprouvettes minimum) ne sont exploitables dans le cadre d'un contrôle, que si l'étendue des résistances ($R_{\max} - R_{\min}$) est inférieure ou égale à 4 MPa, selon ce critère certains résultats d'essais ne seraient pas valables ; en fait ils confirment l'hétérogénéité des mélanges concernés.

Il n'est pas légitime de donner trop d'importance à des résultats obtenus sur une seule mesure. Car la doctrine en particulier française, relative aux essais impose de raisonner sur la moyenne de trois mesures, correspondant au même prélèvement.

On peut simplement constater l'absence d'anomalie majeure sur la corrélation des résultats sachant en outre que des essais sont par nature même, plus dispersés que d'autres.

2.3. Normes

Les travaux et les manipulations de laboratoire ont été réalisés suivant les exigences des normes suivantes :

EN 196-6	Surface spécifique de Blaine
EN196	Les densités des ciments et des fillers
NF EN 196-1	Sable normalisé
NF EN 196-1	Masse volumique
NF P15-402	Préparation et la confection des éprouvettes de mortier
NF P18-353	Air occlus
NF P18-437	Essais de maniabilité au maniabilimètre LCL
NF P18-403	Malaxage de mortier
NF P18-404	Eau de gâchage pour béton
NF P-18-406	Résistance à la compression
NF P18-407	Résistance à la traction par flexion
NF P18-444	Prélèvement des échantillons
NF P18-508	Les additions fillers calcaires
NF EN 450	Les additions cendres volantes
NF EN 933-2	Les adjuvants accélérateurs de prise
NF EN 932-2	Les adjuvants retardateurs de prise

NF EN 934-2	Les adjuvants superplastifiants
NF P 15-301	CEM I
NF P 15-301	CEM III
NF P 15-301	CEM V
EN 196-1	Mortier normal

2.4. Essais et procédure des mortiers élaborés :

Les premiers essais sur mortiers frais que nous présentons sont des essais classiques qui s'effectuent traditionnellement sur des bétons. Aucune modification n'a été effectuée pour les appliquer aux mortiers. Les essais réalisés sur mortier sont :

2.4.1. Maniabilité

La maniabilité des mortiers est mesurée au maniabilimètre LCL à mortier, conformément à la norme NFP 18-437. Cette grandeur est caractérisée par la mesure d'écoulement qui est autant plus grand que la consistance du mortier est épaisse.

Comme l'atteste les résultats de maniabilité, aucun mortier n'a posé de difficulté de mise en place lors de la confection.

2.4.2. Masse volumique à l'état frais

La masse volumique ρ des mortiers, mis en place à la table à chocs, est mesurée par différence de pesées du moule 4x4x16 cm selon la norme NF EN 196-1. Les mortiers sont préparés dans des moules 4x4x16 cm. Les moules vides et pleins sont pesés. La masse volumique ρ est déduite. Chaque résultat est la moyenne de 3 mesures.

La masse volumique sur mortier frais est toujours réalisée. Cela permet de vérifier le rendement de la composition en comparant la masse volumique déterminée expérimentalement avec la masse volumique théorique.

2.4.3. Air occlus

Avec un appareillage spécifique, laéromètre, on peut déterminer la teneur en air des mortiers selon la norme NF P18-353. Le principe est de remplir un volume déterminé de mortier. On met en pression le récipient hermétiquement. On met en contact les deux récipients et on accède directement à la valeur de la teneur en air occlus. La masse de l'air occlus s'effectuait juste après la fin du malaxage.

2.4.4. Masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau

La Détermination par pesées de la masse volumique dun corps d'épreuve passe par les points suivants :

- masse apparente après immersion dans un liquide avec lequel il a été imprégné sous vide.
- détermination de sa masse dans l'air libre alors qu'il est encore imbibé de liquide.
- puis la masse du corps d'épreuve sec.

Il est souhaitable de procéder à la mesure sur trois échantillons pour caractériser un matériau.

A partir de ces valeurs, nous déterminons, par le calcul, la masse volumique apparente, la porosité ouverte et la porosité totale.

2.4.5. Résistance à la compression

La détermination de la résistance à la compression du mortier a été effectuée selon la norme NF P18-406. Les résultats obtenus à différents échéances représentent la moyenne de trois échantillons.

Les mesures se font sur des éprouvettes de mortiers normal 4x4x16 cm démoulées à un jour et conservées dans l'eau jusqu'au moment de l'essai (norme NF P15-402). Les essais mécaniques normalisés ont été réalisés aux échéances de 1, 3, 7, 14, 28 et 90 jours de façon à observer l'évolution progressive des performances. Chaque éprouvette donne un résultat de flexion et deux de compression. Chaque résistance à la compression correspond à la moyenne de six mesures.

Ü Démarche de l'essai

- Essayer les demi-prismes en compression sur les faces latérales de moulage à l'aide de l'appareil normalisé.
- Centrer chaque demi prisme latéralement par rapport aux plateaux de la machine à ± 0.5 mm près et longitudinalement de façon que le bout du prisme soit en porte-à-faux par rapport aux plateaux d'environ 10 mm.

La presse utilisé pour ces essais a une capacité de 2000 KN et la vitesse de chargement est fixée à 5 KN/S soit 0,5 MPa/S (conformément à la norme NFP 18-406 et aux recommandations CPC4 de la RILEM). La presse est pilotée en effort.

2.4.6. Résistance à la traction par flexion

Les essais sont conduits conformément à la norme NF P18-407. Les éprouvettes soumises à cet essai sont des éprouvettes prismatiques de dimensions 4x4x16 cm. Le dispositif utilisé est un dispositif de flexion 3 points.

2.4.7. Profondeur de dégradation :

L'essai de lessivage au nitrate d'ammonium consiste à suivre l'évolution de l'épaisseur du mortier lessivé d'échantillons immergés dans une solution saturée en nitrate d'ammonium (480 g/l). Les échantillons testés sont de forme cylindrique (4x12 cm).

La procédure d'essai est la suivante :

- Les éprouvettes sont maintenues en ambiance humide (humidité relative à $95 \pm 5\%$) durant 28 jours.
- A 28 jours, les échantillons sont immergés dans la solution de nitrate d'ammonium distants les uns des autres d'au moins 2 cm.
- A chaque échéance (4, 7, 14, 28 jours), les échantillons sont sortis du bac et les épaisseurs de mortier lessivé sont mesurées. Pour chaque échantillon, une section de mortier (épaisseur $1,5 \pm 0,2$ cm) est prélevée par sciage sous eau.

L'épaisseur de mortier lessivé est mesurée après pulvérisation d'une solution de phénolphthaléine qui permet de révéler l'interface entre la zone saine et la zone lessivée.

Les mesures correspondent aux distances (en mm) entre la surface externe du mortier et le front de coloration. Elles sont effectuées radialement sur le front de coloration.

2.5. Identification et caractérisation des constituants

Les matériaux de base utilisés sont : ciments (CEM I, CEM III, CEM V), filler calcaire, cendre volante, sable normalisé, les superplastifiants, les accélérateurs de prise, les retardateurs de prise, l'eau.

Les essais effectués sur les constituants sont :

- Densité : les densités des ciments et des fillers ont été déterminées selon la norme EN 196, à l'aide d'un densimètre Le Chatelier en utilisant le benzène (liquide non réactif) pour les liants (ciment ou mélanges de ciment et fillers) et de l'eau pour les fillers seuls.
- Masse volumique : les masses volumiques des matériaux ont été déterminées conformément à la norme NF EN 196-1.
- Surface Spécifique Blaine : les surfaces spécifiques de Blaine ont été déterminées conformément à la norme EN 196-6, par la méthode de perméabilité à l'air en observant le temps mis par une quantité fixée d'air pour traverser un lit de liant (ou fillers seul) compacté dans la cellule du perméabilimètre de Blaine.
- Composition chimique : nous avons procédé à une analyse chimique de différents matériaux de base.

Afin de pouvoir procéder au dosage correct des différents composants d'une matrice cimentaire d'une part, et d'expliquer les tendances observées dans les résultats, d'autre part, il est indispensable de faire plusieurs types d'identification.

C'est ainsi que nous envisageons d'abord, d'étudier en premier lieu les caractéristiques minéralogiques, granulométriques, chimiques, physiques et morphologiques des matériaux de base. Une analyse des résultats expérimentaux obtenus en aval sera facilitée par la connaissance de ces résultats des essais de caractérisation et d'identification qui suivent.

2.5.1. Ciments :

Pour la réalisation de ce travail nous avons utilisé trois types de ciment : un CEM I 42,5, CEM III/B 42,5 et un CEM V/A42,5, (notées respectivement CEM I, CEM III et CEM V) afin d'évaluer l'influence du type de ciment sur les performances des mortiers, nous avons sélectionné pour cette étude trois ciments conformes à la norme. Ces derniers proviennent de deux régions différentes. Le ciment CEM I provient de la cimenterie de Tébessa, CEM III et CEM V provenant de l'importation.

Pour ne pas introduire des paramètres supplémentaires, les compositions testées dans cette étude n'ont subi aucun étuvage.

La teneur des phases anhydres du ciment est calculée à partir de l'analyse du ciment en appliquant la méthode de BOGUE.

2.5.1.1. Ciment CPA-CEM I/A 42,5

Le ciment utilisé dans l'étude des mortiers est un CPA-CEMI/A 42,5 (un ciment comportant 98% de clinker et 2% de filler calcaire). Ce ciment provient de la cimenterie de Tébessa. La masse volumique absolue est de 3200 Kg/m³ et sa surface spécifique de 2900 cm²/g. Les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont présentées dans le tableau 1:

Tableau 2.1: composition chimique et minéralogique du ciment (CPA-CEM I)

Composition chimique (%)									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Na ₂ O	PF
CEM I	20.01	2.97	4.65	64.01	0.62	2.15	0.015	0.24	4.34
Composition minéralogique (Bogue)									
phases	C ₃ S (3CaO.2SiO ₂)		C ₂ S (2CaO.2SiO ₂)		C ₃ A (3CaO.Al ₂ O ₃)		C ₄ AF (4CaO Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃)		
% massique	61.28		15.90		7.99		9.64		

La courbe granulométrique du ciment est présentée dans la figure 2.1. L'analyse par diffractométrie de rayons X du CPA anhydre (figure 2.2) a mis en évidence les minéraux classiques du clinker notamment le silicate tricalcique C_3S ($d=2.773$), le silicate bicalcique

C_2S ($d=2.609$), l'aluminate tricalcique C_3A ($d=1.904$) et le ferro-aluminate tétra calcique C_4AF ($d=7.293$).

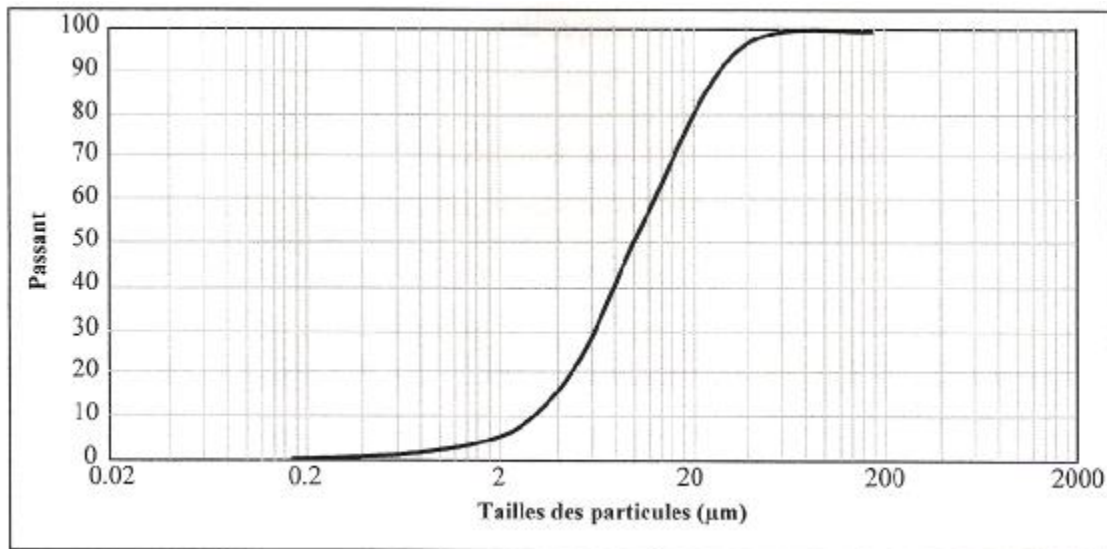


Figure 2.1 : Analyse granulométrique laser du ciment CEM I

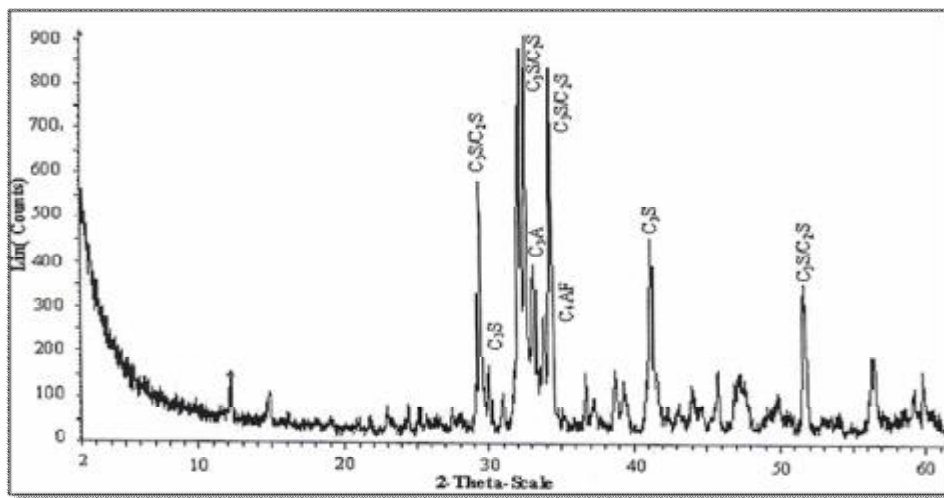


Figure 2.2 : Diffractogramme de rayons X du ciment CEM I anhydre

2.5.1.2. Ciment CHF-CEM III/B 42,5

Ce ciment provenant de l'importation, ciment de haut fourneau préconisé dans les conditions agressives (comporte 85 de laitier et 15% de clinker). Sa résistance moyenne en compression à 28 jours est de 45 MPa, sa surface Blaine est de $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$ et sa masse volumique de 3030 kg/m^3 . Les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont présentées dans le tableau 2:

Tableau 2.2: composition chimique et minéralogique du ciment (CEM III)

Composition chimique (%)									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Na ₂ O	PF
CEM I	31.2	1.05	9.2	45.7	6.0	3.03	0.01	0.3	1.58
Composition minéralogique (Bogue)									
phases	C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		
% massique	60.9		16.3		10.7		7.9		

2.5.1.3. Ciment CLC-CEM V/A 42,5

Ce ciment provenant de l'importation, ciment au laitier et aux cendres préconisé dans les conditions agressives. Sa résistance moyenne en compression à 28 jours est de 48 MPa, sa surface Blaine est de 3400 cm²/g et sa masse volumique de 2870 kg/m³. Les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont présentées dans le tableau 2.3:

Tableau 2.3: composition chimique et minéralogique du ciment (CEM V)

Composition chimique (%)									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Na ₂ O	PF
CEM V	29.06	1.2	10.1	47.04	6.3	2.8	0.02	0.24	2.07
Composition minéralogique (Bogue)									
phases	C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		
% massique	69.2		10.8		9.8		4.9		

2.5.2. Additions

Deux types d'additions ont été utilisés dans cette étude :

- Les fillers calcaires (FC)
- Les Cendres Volantes (CV)

Afin de faciliter la désignation des additions de l'étude, nous avons affecté à chacune un code composé de deux lettres relatives à leurs caractéristiques minéralogiques.

2.5.2.1. Les fillers calcaires (FC)

Ils 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.

L'addition calcaire est obtenue par broyage poussé d'une même roche calcaire. La masse volumique réelle du filler calcaire est de 2600 Kg/m³ et sa surface spécifique de Blaine de 3460 cm²/g. La composition chimique est présentée au tableau 2.4.

Tableau 2.4: propriétés chimiques des fillers calcaires

Composition chimique							
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	NaCl	PF
0.58	0.02	0.06	55.85	0.06	0.07	0.56	43.80

Les analyses granulométriques laser (modèle de Mie) sont données sur la figure 2.3. L'analyse par diffractométrie de rayons X des fillers (figure 2.4) a permis de mettre en évidence les minéraux classiques, essentiellement la calcite et la dolomite en très faible quantité.

La courbe granulométrique des FC présente une distribution polymodale. La distribution granulaire des calcaires est nettement moins resserrée que les autres additions.

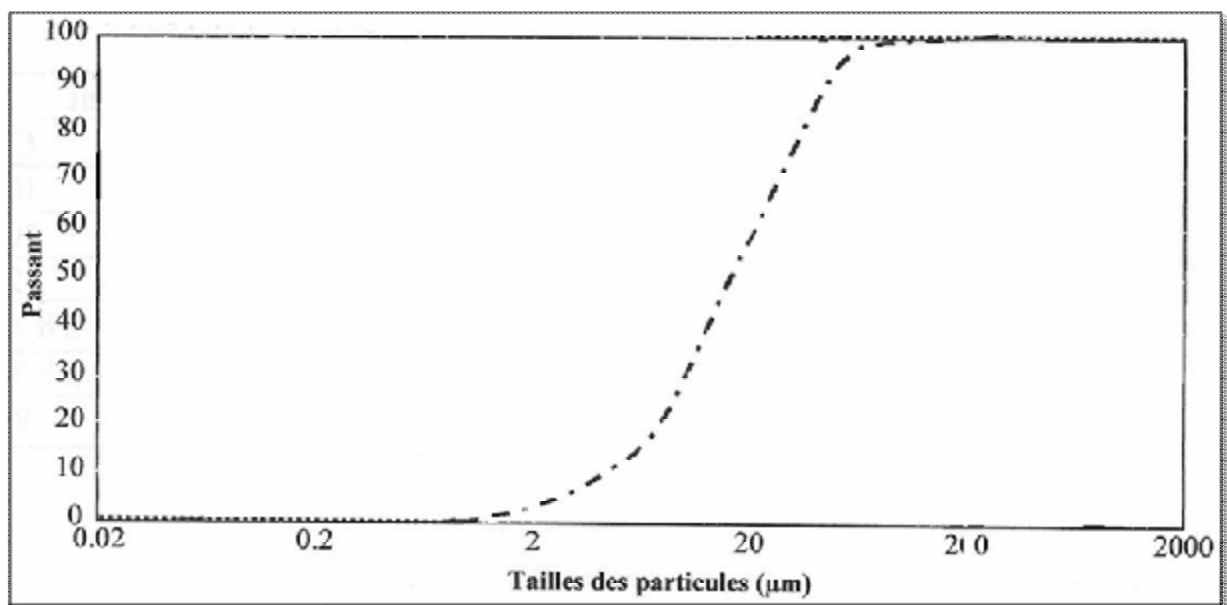


Figure 2.3 : Analyse granulométrique laser des fillers calcaires

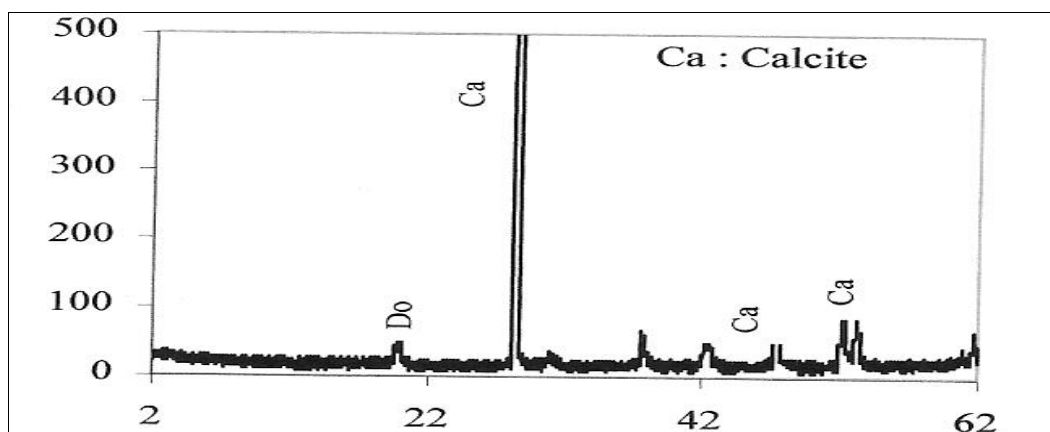


Figure 2.4 : Diffractogramme de rayons X de filler

Bien que les calcaires ne soient pas inertes chimiquement (dans la masse où elles donnent lieu à des réactions chimiques avec le ciment, formation de carbo-aluminates), les répercussions

de ces réactions chimiques sur la résistance des mortiers ou des bétons ne sont pas, à notre connaissance, quantifiées de façon définitive.

Nous ne considérons pas à priori ces additions comme inertes chimiquement dans la masse où elles donnent lieu à des réactions chimiques avec le ciment.

2.5.2.2. Cendres volantes (CV)

Elles sont soumises à la norme EN 450 qui les définit comme une « poudre fine constituée principalement de particules vitreuses de forme sphériques, dérivées de la combustion du charbon pulvérisé, ayant des propriétés pouzzolaniques et composée essentiellement de SiO₂ et Al₂O₃, la proportion de SiO₂ réactive, définie et déterminée comme dans IEN 197-1, constituant au moins 25% en masse ». L'étendue granululaire d'un tel constituant est comprise entre 0,1 µm à 100 µm et leur indice d'activité est de l'ordre de 0,8 s.

Les éléments sont de taille comparable à ceux de ciment (de l'ordre de 24,2) et possèdent une activité comprise entre celle des FC et du ciment. L'effet pouzzolanique de CV a prévue généralement dans les premiers jours après le coulage.

Une cendre volante brute de fraîche production est étudiée.

La composition chimique et minéralogique d'une cendre volante issue d'une centrale thermique n'est pas constante dans le temps. Elle dépend du type de charbon utilisé et des réglages de la centrale thermique.

Dans cette étude la cendre provient d'un même lot et est stockée dans des emballages hermétiques. La composition chimique de la cendre volante est indiquée dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : composition chimique de la cendre volante

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	PF	Total
%	52.5	2.2	27.9	5.6	1.0	1.8	0.6	0.7	3.3	96

La masse volumique réelle de la cendre volante est de 2194 Kg/m³ et sa surface spécifique de Blaine de 3220 cm²/g.

2.5.3. Les adjuvants

Les adjuvants permettent d'obtenir les propriétés de grande fluidité et de parfaite homogénéité nécessaire à l'obtention de matériaux élaborés.

L'effet secondaire d'un tel produit est le captage de bulles d'air.

La grande majorité de nos mélanges intègrent un superplastifiant. Cependant, pour certaines compositions, nous étions tributaires des adjuvants utilisés par nos chantiers (accélérateurs et retardateurs de prise).

2.5.3.1. Les superplastifiants

Pour réaliser l'objectif de cette étude, nous avons procédé aux travaux de recherche en considérant un adjuvant, conforme à la norme EN 934-2, ce qui permettra de juger de l'influence de l'adjuvant sur les performances des matériaux cimentaires.

Un adjuvant SP haut réducteur d'eau MEDAPLAST SP40, produit par Granitex Algérie. Plage de dosage recommandée : 0,6 à 2,5% du poids de ciment.

Les principales caractéristiques de l'adjuvant utilisé sont récapitulées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : caractéristiques de l'adjuvant SP

Caractéristiques	Forme	Couleur	Densité	PH	Teneur cl ⁻	Extrait sec
MEDAPLAST SP40	liquide	Marron	1,20±0,01	8,2	< 1 g/l	40%

2.5.3.2 Les accélérateurs de prise

Un accélérateur de prise MEDACCEL C1, produit par Granitex Algérie. Plage de dosage recommandée : 5 à 10 litres du poids de ciment.

Les principales caractéristiques de l'adjuvant utilisé sont récapitulées dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : caractéristiques de l'accélérateur de prise

Caractéristiques	Forme	Couleur	Densité	PH	Teneur cl ⁻	Extrait sec
MEDACCEL C1	liquide	Ocre	1,27±0,01	8-9	>1 g/l	40%

2.5.3.3. Les retardateurs de prise

Un adjuvant SP haut réducteur d'eau MEDARETARD GR, produit par Granitex Algérie. Plage de dosage recommandée : 0,2 à 0,5% du poids de ciment.

Les principales caractéristiques de l'adjuvant utilisé sont récapitulées dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8 : caractéristiques du retardateur de prise

Caractéristiques	Forme	Couleur	Densité	PH	Teneur cl ⁻	Extrait sec
MEDARETARD GR	liquide	Jaunâtre	1,17±0,01	8,0±8,5	< 1 g/l	40%

2.5.4. Sable normalisé

Les mortiers sont confectionnés avec un sable normalisé NF EN 196-1. Ce sable naturel siliceux a une masse volumique réelle égale à 2640 Kg/m³. Sa teneur en eau est inférieure à 0.2%.

Il n'existe pas de contraintes particulières concernant la nature minéralogique des granulats. Tous les mélanges ont été produits avec du sable normal conforme à la norme (NFP EN 190-1). En effet, en ce qui concerne les sables, la teneur en éléments fins est un paramètre important. En effet, on a vu que pour les sables issus de concassage la quantité de fines est importante. Le formulateur devra la prendre en compte et ajuster avec les autres additions pour optimiser l'arrangement granulaire.

La dimension maximale du sable ($d_{max} = 2 \text{ mm}$), ce sable est inerte d'un point de vue chimique de par sa composition principalement siliceuse. La courbe granulométrique du sable est présentée dans la figure 2.5.

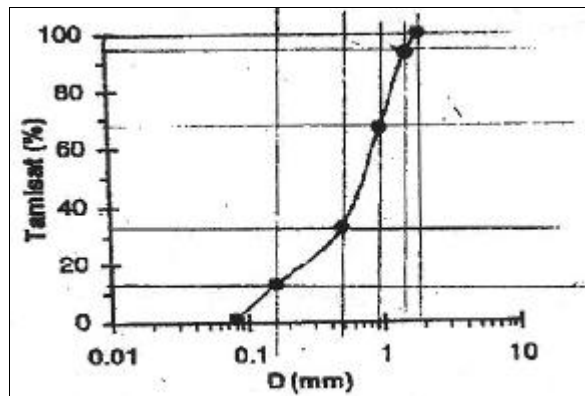


Figure 2.5 : Courbe granulométrique du sable normalisé

2.5.5. Eau

L'eau de gâchage utilisée dans cette recherche provient du robinet. Sa température est comprise entre 18 et 22°C. L'analyse chimique de l'eau représentée dans le tableau 2.9 montre qu'elle répond à toutes les prescriptions des normes NF P18-404 en matière de béton.

Tableau 2.9 : Composition chimique de l'eau (mg/l)

Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	CO ₂	NO ₃	Insoluble	PH
116	36	80	3	140	170	305	5	786	7.9

2.6. Programme expérimental

Nous envisageons dans cette recherche de travailler sur l'interaction des différents composants. Nous abordons le problème par analogie avec les très nombreuses études menées sur le même domaine d'étude.

On étudie l'effet de la substitution d'une partie du ciment par les additions de fillers calcaires et des cendres volantes sur les performances des mortiers. On évalue au cours de cette étape les propriétés des mortiers à l'état frais et durcis.

Ensuite, à partir des proportions de remplacements ayant donné les meilleurs résultats pour chaque mélange, on réalise des essais de détermination de la résistance à la compression avec différents adjuvants suivant deux modes de conservation.

La troisième étape consiste à étudier l'effet du type de ciment avec différents rapport E/C sur les performances des mortiers.

Les paramètres retenus sont :

ü **Influence du type des additions** : deux types des additions ont été utilisés les fillers calcaires (FC) et les cendres volantes (CV).

ü **Influence du pourcentage des additions substitué au ciment** (en poids) : trois pourcentages de substitution ont été retenus : 0%, 10% et 20%

ü **Influence du rapport E/C** : trois rapports E/C ont été réalisés : 0.4, 0.5 et 0.6

ü **Influence du type de ciment** : trois types de ciments ont été réalisés CEM I, CEM III et CEM V

ü **Influence du type des adjuvants** : trois types des adjuvants ont été utilisés à savoir un superplastifiant, un accélérateur de prise et un retardateur de prise

ü **Influence du mode de conservation** : deux modes de mûrissement dans l'air et dans l'eau

ü **Influence du traitement au nitrate d'ammonium**

La combinaison de l'ensemble de ces configurations expérimentales a conduit à la confection de 6 formulations de mortiers superplastifiés pour la première campagne auxquelles s'ajoutent 16 formulations de mortiers adjuvantés pour la deuxième campagne et enfin 9 formulations pour la troisième campagne. Au total 31 formulations ont été étudiées sur mortiers en faisant varier des différents paramètres.

L'analyse détaillée des caractéristiques de ces formulations est donnée dans les chapitres qui suivent dans ce mémoire.

ü **Campagne 1** : fabriquée à partir du ciment CEM I et des additions (deux type d'additions filler calcaire et cendre volante) avec des substitutions de 0%, 10% et 20%

Ü **Campagne 2** : fabriquée à partir du ciment CEM I et de cendre volante (CV) avec trois adjuvants à savoir un superplastifiant, un accélérateur et un retardateur et suivant deux modes de conservation

Ü **Campagne 3** : fabriquée à partir trois types de ciment CEM I, CEM III et CEM V avec trois rapports E/C de 0.4, 0.5 et 0.6.

Le tableau 2.10 résume les paramètres ainsi les essais effectués pour chaque campagne.

Tableau 2.10 : les paramètres et les essais effectués.

	Paramètres		Essais	Nombre de mélanges
	Variable	Constantes		
1ère campagne	Type et taux des additions : -(FC, CV) -10% et 20%	SP, Sable, E/C, CEM I	-Masse Volumique -Porosité -Air occlus -Résistances mécaniques	6
2ème campagne	-Type adjuvant (SP, R, Ac) -Mode de cure (dans l'Air, sous l'Eau)	CV, E/C, CEM I Sable normalisé,	-Résistances à la compression	16
3ème campagne	-Type de ciment (CEM I, CEM III, CEM V) -E/C (0.4, 0.5, 0.6)	SP, Sable	-Masse volumique -Porosité -Résistance à la compression -Durabilité	9

2.7. Confection des éprouvettes

2.7.1. Gâchage

La préparation des mortiers et la confection des éprouvettes sont effectués selon la norme NF P15-402. Le malaxage a été effectué selon la norme NF P18-403.

Cette norme régit la préparation des masses de mortier confectionnées dans un malaxeur planétaire de 5 litres de capacité, avec 2 temps de gâchage à vitesse différente. Les éprouvettes de 4x4x16 cm sont mises en œuvre sur une table à chocs de 60 coups à 15 mm de hauteur de chute (en deux couches).

Les mélanges avec additions sont obtenus en substitutions massique de ciment, la quantité de sable reste inchangée. Les mortiers ont été faits avec un rapport ciment/sable 1-3.

2.7.2. Procédure de malaxage

Tous les mélanges sont confectionnés selon les recommandations actuelles. Pour les compositions des trois campagnes, le même protocole a été utilisé.

L'ordre d'introduction des composants et les séquences de malaxage sont les suivants:

- Ø Introduction des éléments (sable, ciment, filler calcaire, cendre volante) et malaxage pendant 1 min.
- Ø Introduction de l'eau et des adjuvants et poursuite de malaxage pendant 5 min.
- Ø Vérification des propriétés d'ouvrabilité.
- Ø Ajustement si nécessaire et malaxage pendant 5 min pour laisser agir les adjuvants.

Les moules ont été remplis en trois couches d'épaisseurs égales et consolidés par vibration. Les surfaces ont été finies à l'aide d'un pilant et couvertes par des plaques rigides en plastiques pour éviter l'évaporation de l'eau. Tous les moules étaient enduits d'huile à l'avance.

2.7.3. Prélèvement et cure des échantillons

Le prélèvement des échantillons a été effectué suivant la norme NF P18-444.

La première campagne : Le démoulage est effectué à 24 heures, après une conservation dans une chambre ($HR = 95 \pm 5\%$ et $T = 20 \pm 1^{\circ}C$). Les éprouvettes sont ensuite placées dans la même ambiance, jusqu'à échéances de 1, 2, 7, 14, 28 et 90 jours.

Deuxième campagne : les éprouvettes sont conservées suivant deux modes de conservation dans l'air et sous l'eau jusqu'à échéances de 1, 3, 7, 28 et 90 jours.

Troisième campagne : Le programme de cure de cette campagne est constitué de trois étapes :

- § avant le démoulage, toutes les éprouvettes sont conservées en salle contrôlée, pendant 24 heures.
- § après le démoulage, toutes les éprouvettes sont conservées en salle contrôlée à $20^{\circ}C$ avec humidité saturante.
- § après 28 jours de conservation, les éprouvettes destinées au traitement chimique sont soumises à trois modes de traitement.

Les éprouvettes restantes serviront de témoin sont conservées sous l'eau durant toute la période de traitement.

2.8. Conclusion

A l'issu de cette première partie de notre recherche, nous arrivons à la constatation suivante :

De nos jours, l'utilisation des sous produits minéraux est en train de devenir un devoir national et un impératif économique de certains pays.

L'industrie du ciment et du béton s'est intéressée à cette nouvelle orientation en utilisant certains de ces produits au cours du processus de fabrication du ciment ou du béton.

Toutefois cette utilisation d'ajout est régie par certaines caractéristiques recommandées afin de ne pas nuire aux résistances et à la durabilité des matrices cimentaires.

Ce chapitre a successivement abordé les points suivants :

- ü Il présente les programmes expérimentaux.
- ü Il donne les paramètres retenus des matériaux.
- ü Il regroupe l'ensemble des essais réalisés.

Notre démarche consistera donc à analyser les résultats de manière globale en essayant de tenir compte au mieux de chacun des facteurs pouvant intervenir dans les limites de son influence.

C'est ainsi qu'on arrive à la fin de cette partie avec quelques formulations (mortiers) qui répondent à nos exigences.

Nous exposerons, dans la deuxième partie de notre recherche (présentation des résultats), les valeurs mesurées pour chaque mélange par rapport à un témoin dans les chapitres qui vont suivre, ce qui va nous permettre d'évaluer l'effet des paramètres choisis sur les performances des mortiers (sur les caractéristiques mesurées).

Toutefois et afin d'atteindre ces objectifs, il faut bien comprendre les mécanismes d'action qui sont reliés étroitement à la composition chimique et les propriétés physiques de l'ajout en question.

Ainsi, notre étude des formulations de mortiers avec ajouts se développe sur trois étapes :

- Influence des additions sur les performances des mortiers
- Influence du type d'adjuvant sur les performances des mortiers suivant deux modes de conservation

- Influence de la nature du ciment et le rapport E/C sur les performances des matrices cimentaire suivant deux modes de conservation. Pour améliorer l'état de connaissance sur ce sujet, un programme expérimental a été établi dans le but de obtenir des informations sur la lixiviation accélérée sur mortier sous solution de nitrate d'ammonium.

Au total 31 formulations ont été étudiées sur mortiers en faisant varier des différents paramètres.

3.1. Introduction

L'utilisation des ajouts chimiques et minéraux a permis à la technologie du béton de faire un pas de géant, en effet depuis la découverte vers la fin des années soixante des propriétés dispersantes exceptionnelles des superplastifiants, le matériau béton connaît une véritable évolution, offrant ainsi aux concepteurs et aux ingénieurs un produit de plus en plus performant : résistance, durabilité, aspect de surface, porosité interne, ouvrabilité, couleurs, sont parmi les plus grand bénéficiaires des avancées scientifiques et techniques réalisées.

L'objectif est d'obtenir, en place, le béton le plus compact et le plus homogène possible avec les constituants et les moyens de mise en œuvre disponibles.

L'utilisation des ajouts minéraux est intéressante sur le plan rhéologique (favorise l'augmentation de la stabilité et l'accroissement de la déformabilité du béton. Ainsi contribue à la réduction de la chaleur d'hydratation et du retrait du béton).

Nous analysons dans cette partie, les modifications apportées par les taux des substitutions aux performances de mortiers hydrauliques.

Nous restreindrons notre analyse à l'examen de l'influence des taux de substitution, le type des additions, sur les performances du mortier à l'état frais (masse volumique, air occlus, maniabilité) et à l'état durci (résistance mécanique).

On essaye donc d'étudier au cours de cette étape, l'effet des différents paramètres sur les propriétés des mortiers à l'état frais et durci.

On a choisi le taux de fines substitué au ciment comme paramètre de base, trois pourcentages de substitution ont été retenus : 0%, 10%, 20%. Les dosages en ajouts calcaires sont exprimés en pourcentage de la masse de ciment correspondant au mortier normal témoin.

3.2. Les travaux antérieurs

De nombreux auteurs sont unanimes sur le fait que l'introduction des additions minérales dans un mélange cimentaire modifie le processus d'hydratation du ciment indépendamment de la nature de l'addition [52-54]. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'action des additions sur le processus d'hydratation du ciment. Certains auteurs considèrent que la présence des additions minérales multiplie les possibilités de germination des produits hydratés du ciment et facilite ainsi la formation d'une structure solide garantissant les premières résistances mécaniques [55,56]. D'autres auteurs expliquent que la présence des additions minérales dans un mélange cimentaire entraîne une augmentation du rapport effectif eau/ciment et conduit à l'accélération du processus d'hydratation ou encore qu'elle permettait une meilleure dispersion des grains de ciment en conduisant à une structuration de la matrice cimentaire plus efficaces [52].

A nos jours, il est donc plus à démontrer que les additions minérales jouent un rôle de sites de nucléation préférentiels au cours des réactions de ciment, permettant une meilleure répartition des produits hydratés et conduisant ainsi à une structuration plus efficace de la matrice cimentaire [57, 58]. Pour les additions calcaires, il semble que la présence du carbonate de calcium (CaCO_3) favoriserait l'hydratation du C_3S dès les premiers instants d'autant plus que les particules sont fines et la quantité de CaCO_3 est importante (jusqu'à 15 à 20% en masse) [59].

Ainsi, la présence des additions minérales provoque une accélération des réactions aux jeunes âges, d'autant plus que les particules sont fines [59], cependant cet effet favorable semble s'estomper avec le temps.

En effet, Husson [34] a montré en étudiant l'analyse physico-chimique et mécanique des interactions ciment-fillers dans les mortiers, qu'à long terme, les additions minérales utilisées dans certaines proportions pouvaient avoir un effet retardateur plus important que l'effet accélérateur aux jeunes âges.

D'une manière générale, on peut conclure que l'effet physico-chimique et microstructural des additions minérales agit essentiellement sur l'évolution des résistances mécaniques aux jeunes âges ainsi sur les propriétés physiques et microstructurales des matériaux cimentaires durcis.

Appa Rao [42] a montré en étudiant le développement des résistances avec l'âge des mortiers contenant de la fumée de silice, que pour un rapport eau/liant constant égal à 0.5, l'incorporation d'une fumée de silice dans un mortier dans la limite de 30% de substitution du ciment par l'addition, conduit à une augmentation des résistances en compression indépendamment de l'âge des mortiers.

Kwan [43] a également montré en étudiant l'utilisation de la FS pour la fabrication des bétons de hautes résistances et auto-compactants, que quelque soit le rapport eau/liant, l'incorporation d'une fumée de silice dans un mortier dans la limite de 15% de substitution du ciment par l'addition, conduit à une augmentation des résistances en compression à 28j

Demirboga [60] a montré en étudiant l'influence des additions minérales sur la résistance en compression des mortiers, que la densité des mortiers avec additions diminuait avec l'augmentation des additions de fumée de silice, cendres volantes et laitier à l'exception de 10% de laitier. D'autre part, il avait noté que l'incorporation de 10% de fumée de silice, engendrait une amélioration de la résistance en compression à 7,28 et 120 jours, alors que les cendres volantes engendraient une diminution de la résistance en compression à tout âge et pour toutes les quantités. Le laitier granulé de haut fourneau engendrait une diminution de la résistance en compression à 28 jours et une amélioration à 120 jours.

D'autre part, Lawrence et al [40] ont également montré en étudiant l'effet de la nature, la quantité et la finesse des additions minérales fines (quartz, calcaire, et cendre volantes), sur les résistances en compression des mortiers, que pour des finesses proches du ciment, et à 7 jours, les mortiers contenant des additions calcaires présentaient des résistances en compression supérieures à celles des mortiers avec additions de quartz. Cette différence devenait négligeable à 28 j pour un taux de substitution du ciment donné.

Les auteurs avaient montré que les mortiers avec additions calcaires et de quartz présentaient des densités et des volumes d'air occlus équivalents, ce qui suggère que le comportement particulier des additions calcaires n'est pas dû à la réduction de la porosité. Ils ont donc avancé qu'il était plus logique de penser qu'il existe des mécanismes particuliers qui améliorent les résistances en compression des mortiers avec additions calcaires à partir de 2 jours, mais qui devenaient négligeable à 28 jours. Ce comportement a été justifié par la formation des aluminates et des carboaluminates [61].

L'effet chimique, est dû à l'activité pouzzolanique de certaines additions qui améliore la résistance en compression du ciment. Les auteurs ont montré que l'effet chimique des CV commence à être significatif à partir de 7 j et croît avec l'âge. La quantité optimale d'addition qui conduisait à une activité pouzzolanique maximale était de 35% et 40%.

Pour les additions calcaires, Cyr et al [62], ont montré que l'addition calcaire n'est pas totalement inerte puisqu'elle réagit avec le C_3A et le C_4AF pour former des carbo-aluminates. Ils ont pu montrer que les résistances en compression des mortiers avec additions calcaires étaient supérieures à celles des mortiers avec additions de quartz, mais cet effet a été négligé en compression aux effets physiques.

Dans le cas général, l'augmentation du besoin en eau ou la diminution de la fluidité engendrés par l'introduction des additions minérales dans les mélanges cimentaires est maîtrisé par l'utilisation des adjuvants fluidifiants qui permettent de réduire les frictions entre les composants solides du mélange et rompre la floculation des particules fines en limitant la quantité d'eau piégée dans les vides interstitiels et augmentent l'ouvrabilité du matériau cimentaire [63-64]. Cette utilisation des adjuvants fluidifiants est courante dans les bétons à hautes performances et les bétons autoplaçants, la maîtrise du besoin en eau et de la fluidité des formulations avec additions restent basée sur l'expérience et on ne dispose pas encore de relation entre l'effet granulaire des additions et le besoin en adjuvants.

Houhou et Mazghiche [65] ont montré en étudiant l'influence de l'ajout pouzzolanique sur le comportement mécanique de la pâte de ciment, que la plus grande partie de l'évolution de la résistance mécanique et par conséquent de l'effet pouzzolanique qui y est associé se produisait à partir de l'âge de 7 jours.

Belhachemi [66] a montré en étudiant l'influence de la surface spécifique Blaine sur les résistances d'un ciment pouzzolanique, que :

- l'augmentation de la finesse engendre une augmentation de l'eau de gâchage nécessaire pour une consistance normale.
- L'augmentation de la finesse accélère le début et la fin de prise qui est caractérisé par une augmentation relative de la viscosité accompagnée d'une élévation de la chaleur d'hydratation.
- L'augmentation de la finesse engendre une augmentation de la résistance en compression à 2, 7 et 28 jours, jusqu'à une valeur optimale de la finesse qui est de l'ordre de $4800 \text{ cm}^2/\text{g}$, pour laquelle la résistance commence à diminuer en raison de la destruction de silicates bicalciques et tricalciques.

Aichouba et al [67] ont montré en étudiant l'effet de la pouzzolane naturelle de Béni-saf sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire, que la substitution du ciment par la pouzzolane de 10% à 30% engendre une augmentation de la consistance normale, une diminution du temps de prise, une diminution des résistances mécaniques à jeunes âges et une conservation de ces résistances à long terme.

Ezziane et al [68] ont montré en étudiant l'efficacité du laitier d'El Hadjer par le concept du liant équivalent, que l'utilisation d'un taux élevé du laitier d'El Hadjar (40%) lui confère un déclenchement d'activité très précoce (2j), seulement cette activité ne sera jamais achevée à long terme (90j). dans ce cas, un taux de 15% paraît optimal.

L'introduction des SP dans les mélanges cimentaires a tout intérêt à se faire le plus tard possible lors du malaxage du béton. Dans ce cas, on laisse le temps au sulfate de calcium pour former une coquille d'ettringite qui bloquera temporairement l'hydratation du ciment avant

que le SP soit introduit et de ce fait ses molécules n'entrent pas en compétition avec le sulfate de calcium pour réagir avec le C_3A et demeurent disponibles pour jouer leur rôle de dispersant. Ceci n'est toujours pas possible, car dans certains cas de rapport eau/ciment très faible (BHP), pour obtenir l'affaissement désiré, il est nécessaire de rajouter une quantité de SP. Dans ce cas, on procède par une double introduction en introduisant une première quantité de SP juste nécessaire pour obtenir un béton d'affaissement de 50 à 100 mm qu'on peut malaxer convenablement et on introduit le reste à la fin du malaxage [39].

Uchikawa et al [69] ont montré en étudiant l'influence des SP et de certaines additions minérales sur le comportement des mélanges cimentaires, que l'ajout de SP à base de naphthalène produit une très grande dispersion de toutes les particules de ciment dans la solution aqueuse et que les additions minérales se dispersent bien sans trop flocculer au sein de la pâte de ciment.

Bessa [54] a montré en étudiant l'effet des additions minérales sur le besoin en adjuvant, que le besoin en adjuvant des mortiers nécessaire pour s'affranchir de l'effet granulaire des additions minérales dépend en premier lieu de la quantité et de la finesse, de l'addition incorporée, indépendamment du type de ciment. Ainsi les additions fines dont la dimension des particules est micronique et la surface spécifique limitée à $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$, permettent une diminution du besoin en adjuvant alors que les additions ultrafines augmentent le besoin en adj.

Colak [70] a montré en étudiant les caractéristiques des pâtes de ciment portland contenant différentes quantités de pouzzolanes naturelles, que :

- La substitution du ciment par la pouzzolane engendre une augmentation du besoin en eau des pâtes de ciment à maniabilité constante. L'addition de 1% de SP à base de naphthalène entraîne une réduction significative du rapport eau/(ciment+pouzzolane).
- La porosité de la pâte augmente avec le taux de substitution du ciment par la pouzzolane.

Les résistances en compression des mélanges à 20% de pouzzolanes et 1% de SP sont très proches de celles des pâtes de ciment sans additions.

La substitution d'une partie du ciment par des cendres volantes dans une formulation de béton conduit à la réduction progressive du dosage en eau pour une même consistance en raison du caractère sphérique non poreux des particules de cendres volantes. Lange et al [71], ont conclu que pour une fluidité donnée, l'introduction d'une quantité spécifique de cendres volantes réduisait la quantité d'eau et augmentait la fluidité du mélange. Collins et Sanjayan [72], ont rapporté que la fluidité d'un béton contenant du ciment au laitier était améliorée en remplaçant une partie du ciment par des additions ultrafines. Bajou et al [73] ont montré aussi que l'incorporation d'une addition ultrafine de cendres volantes de surface spécifique $740 \text{ m}^2/\text{Kg}$, améliorerait la fluidité et réduisait le besoin en eau du mélange à consistance normale.

Kwan [43] et De Larard et al [74], ont montré que l'ouvrabilité d'un béton augmente avec le pourcentage de fumée de silice pour un rapport eau /liant constant.

Il en résulte donc que pour les faibles taux de substitution de ciment par les additions minérales fines, le besoin en eau des mortiers avec additions est directement lié aux phénomènes de l'empilement granulaire, et donc à la compacité des mélanges à l'état frais, alors que pour les mortiers avec additions ultrafines, la petite dimension des particules des additions les rend beaucoup plus sensibles aux forces inter-particulaires et aux tensions superficielles de la phase liquide. Ce comportement est peu influencé par la nature du ciment.

La contribution des additions minérales à l'amélioration des résistances en compression à 7 jours ou 28 jours en fonction de la nature, la quantité et la finesse des additions, est confirmée par plusieurs auteurs. En effet Appa Rao [42] a montré que pour un rapport eau/liant constant égal à 0,5, l'incorporation d'une fumée de silice dans un mortier jusqu'à 30% de substitution du ciment par l'addition, conduit à une augmentation des résistances en compression indépendamment de l'âge du mortier. Kwan [43] a également montré que quelque soit le rapport eau/liant, l'incorporation d'une fumée de silice dans un mortier jusqu'à 15 % de substitution du ciment par l'addition, conduit à une augmentation des résistances en compression à 28 jours. Demirboga [60] a montré que l'incorporation de 10% de fumée de silice, engendrait une amélioration de la résistance en compression à 7, 28 et 120 jours, alors que les cendres volantes engendraient une diminution de la résistance en compression à tout âge et pour toutes les quantités. Le laitier granulé de haut fourneau engendrait une diminution de la résistance en compression à 28 jours et amélioration à 120 jours. Lawrence et al [40] ont également montré que pour des finesses proches du ciment, et à 7 jours, les mortiers contenant calcaires présentaient des résistances en compression supérieures à celles des mortiers avec additions de quartz, mais cette différence devenait négligeable à 28 jours pour un taux de substitution du ciment donné. Belhachemi [66] a montré que l'augmentation de la finesse de l'ajout pouzzolanique dans le ciment engendrait une augmentation de la résistance en compression à 2, 7 et 28 jours, jusqu'à une valeur optimale de la finesse qui est de l'ordre de $4800 \text{ cm}^2/\text{g}$, pour laquelle la résistance commence à diminuer en raison de la destruction de silicates bi-calciques et tricalciques. Aichouba et al [67] ont montré que la substitution du ciment par la pouzzolane de 10 à 30 % engendrait une diminution des résistances mécaniques à jeunes âges et une conservation de ces résistances à long terme. D'autre part, Bessa [54] en étudiant des additions minérales de diverses natures, ont confirmé l'action favorable des additions calcaires sur les résistances en compression à jeunes âges mais qui disparaissait à 28 jours ainsi que l'action favorable de la fumée de silice sur les résistances en compression à 28 jours.

La contribution des additions minérales à l'amélioration des résistances en compression à 7 jours et 28 jours a été expliquée par plusieurs auteurs [51-53], comme étant la combinaison de trois effets principaux des additions sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état durci.

- Un effet granulaire résultant des modifications apportées par l'addition sur la structure granulaire du matériau en présence d'eau et éventuellement d'adjuvants et qui agit sur les propriétés rhéologiques et la compacité des matériaux cimentaires à l'état frais.

- Un effet physico-chimique et microstructural engendré par les multiples de l'addition et le processus d'hydratation du ciment et qui agit sur l'évolution de l'hydratation du ciment au cours de la prise et du durcissement.
- Un effet purement chimique propre à certaines additions en milieu cimentaires qui agit au cours de l'hydratation du ciment et qui interagit fortement avec l'effet physico-chimique et microstructural.

3.3. Choix des paramètres

Cette étude porte sur l'influence du taux de substitution et de la nature des additions minérales sur les résistances mécaniques (compression, flexion) des mortiers à l'état durci à différentes échéances, ainsi que sur les principales caractéristiques des mortiers frais (teneur en air occlus, maniabilité, masse volumique). Ce qui explique notre choix des paramètres à savoir :

Û Influence du type des additions : deux types des additions ont été utilisés les fillers calcaires (FC) et les cendres volantes (CV). En ce qui concerne les additions minérales, nous avons souhaité, en premier lieu, comparer des additions différentes de manière à disposer la compatibilité entre les différents constituants des ciments. Ce choix a permis de mettre en exergue son influence sur les performances des mortiers. Ainsi, deux additions le filler calcaire (FC) et le cendre volante (CV) ont été étudiées comparativement à un mortier normal. L'utilisation des additions calcaire dans le béton a pour objectif de valoriser une catégorie de matériaux naturels ou coproduits industriels disponibles en Algérie. De ce fait, les additions calcaires choisies pour l'étude sont courantes en Algérie, de faible coût, et sont déjà utilisées comme ajouts au ciment composé CEM II dans les différentes cimenteries du pays. Une addition de cendres volantes, provenant de l'importation a été incluse dans l'étude pour mettre en évidence selon les cas, l'action favorable ou défavorable de ces additions. Les additions minérales choisies, d'une part, en fonction de leur fréquence d'utilisation réelle dans l'industrie bétonnière et, d'autre part, de façon à ce que leurs propriétés physico-chimiques, supposées influencer les paramètres rhéologiques des suspensions.

Û Influence du pourcentage des additions substitué au ciment : trois pourcentages de substitution ont été retenus : 0%, 10% et 20%. Il est intéressant de remarquer que les meilleures performances sont obtenues pour une valeur optimale entre 10% et 20% qui permettent l'obtention des résistances les plus élevées, sont en accord avec ceux obtenus par des auteurs, ce qui justifie notre choix. D'autre part, il est important de noter que dans

la majorité des études publiées et conformément aux textes normatifs, les additions minérales ont été introduites dans les mélanges en substitution massique du ciment.

3.4. Formulation des mélanges

Le mortier témoin, confectionné selon la norme NF EN 196-1, est constitué, en masse, d'une partie de ciment (450 Kg/m³), de 3 parties de sable et d'une demi-partie d'eau.

Les mortiers avec additions sont obtenus dans les mêmes conditions en remplaçant une fraction massique (taux de substitution) de ciment par l'addition minérale, les quantités de sable, d'eau et de SP restant inchangées.

En fixant la quantité d'eau, l'effet réducteur d'eau de certaines additions n'est pas mis à profit mais cette approche permet de réduire le nombre de paramètres variant simultanément. C'est la raison pour laquelle nous avons travaillé à quantité d'eau constante et non pas à maniabilité. Les taux de substitution massiques étudiés sont 10 et 20 %.

Les différentes proportions des formulations des mortiers ayant les paramètres retenus sont présentées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Composition des mortiers

N	Type des additions	Taux de substitution (%)	E/L	Ciment (kg/m ³)	Addition (Kg/m ³)	SP (%)	Sable (Kg/m ³)	Eau (l)
1	CV	0%	0,5	450	0	1%	1350	225
2		10%	0,5	405	45	1%	1350	225
3		20%	0,5	360	90	1%	1350	225
4	FC	0%	0,5	450	0	1%	1350	225
5		10%	0,5	405	45	1%	1350	225
6		20%	0,5	360	90	1%	1350	225

Nous avons réalisé des combinaisons des paramètres cités ci-dessus afin d'étudier non seulement l'effet de la substitution d'une partie du ciment par une addition sur les performances à l'état frais, mais aussi d'évaluer leurs caractéristiques à l'état durci des mortiers.

La confection et le malaxage des mortiers ont été réalisés selon la norme NF P15-402. Les premiers mortiers obtenus ont servis à la détermination de la maniabilité et la masse volumique et l'air occlus, d'autres gâchées ont été réalisées pour l'étude mécaniques des

mortiers durci. Au total 6 formulations ont été étudiées. Les éprouvettes sont conservées dans l'eau à $20\pm 1^\circ\text{C}$ jusqu'aux échéances de rupture (1, 2, 7, 14, 28 et 90 jours).

3.5. Résultats et discussions :

3.5.1. Effet du type des additions :

3.5.1.1. Masse volumique des mortiers frais

Les figures 3.1 et 3.2 illustrent les variations des masses volumiques des mortiers en fonction du type de l'addition qui est substituée au ciment.

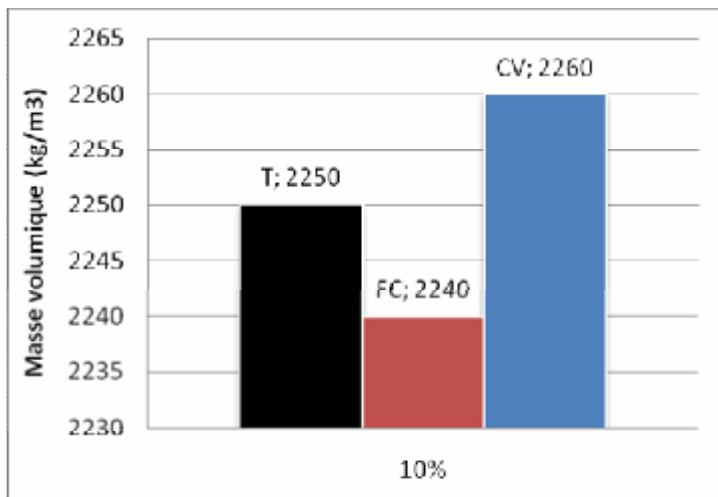


Figure 3.1 : Comparaison des effets des différentes additions sur la masse volumique pour un taux de 10%

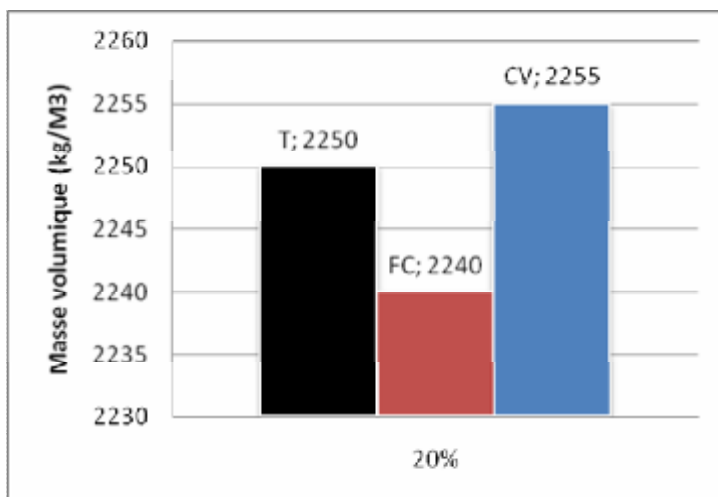


Figure 3.2 : Variation de la masse volumique en fonction du type des additions pour un taux de 20%

Pour les additions calcaires, aucune augmentation de masse volumique des mortiers frais n'est observée pour les deux taux de substitution. Notons que le ciment substitué à pourtant une

masse volumique réelle plus élevée que celle de ces fillers calcaires (voisine de 2600 kg/cm³).

On peut expliquer l'augmentation des masses volumiques par la capacité d'adsorption d'eau de particules fines qui ont remplacé une partie de ciment : en effet, une finesse plus élevée adsorbe plus d'eau. Par conséquent, on peut attribuer une partie des résultats obtenus à ce phénomène.

Ainsi la granulométrie des particules des additions de dimensions moyennes plus faible, que celle du ciment, contribue à densifier la pâte par un effet physique qui conduit à un empilement plus compact des grains solides, et à modifier la microstructure en réduisant les pores de la matrices cimentaires.

3.5.1.2. Air occlus

La durabilité du béton dépend de la perméabilité du mortier. La quantité d'air dans le mortier influe sur la résistance du produit. La résistance diminue lorsque le contenu d'air ou de perméabilité augmente.

Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 3.3 et 3.4 pour les deux taux de substitution.

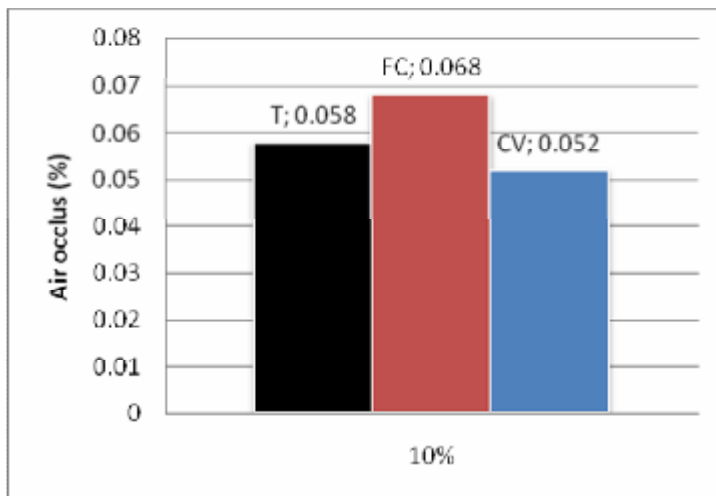


Figure 3.3 : Variation de l'air occlus en fonction du type des additions pour un taux de 10%

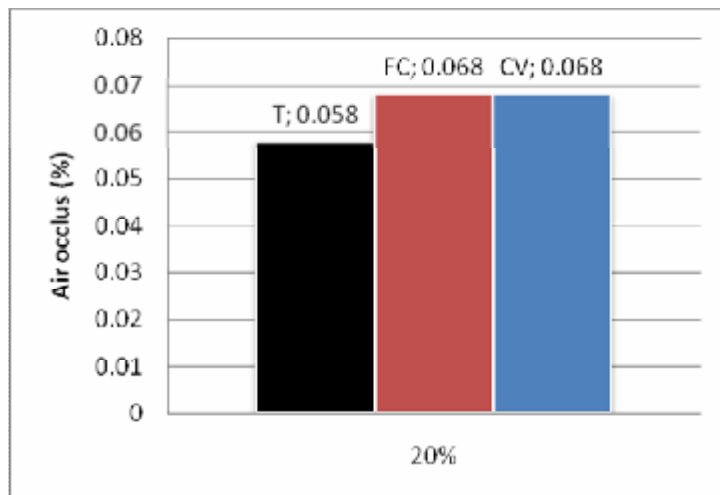


Figure 3.4 : Variation de l'air occlus en fonction du type des additions pour un taux de 20%

La figure 3.3 indique que le contenu d'air diminue à mesure que pour les mortiers contenant 10% CV. Car les cendres volantes sont plus bonnes que les particules de ciment, les particules plus fines de CV remplissent l'espace entre les particules de ciment ayant pour résultat la microstructure imperméable de la pâte de ciment. L'effet remplissant des CV est l'un des facteurs importants pour le développement des bétons denses avec très haute résistance.

Ceci est dû principalement à la discontinuité des pores dans la matrice causée par les éléments fins qui se sont présentés et qui ont rendu difficile la libre circulation de l'eau.

La densité des mortiers contenant le filler calcaire FC est plus faible et le contenu d'air plus élevé dû à l'emballage insatisfaisant du mortier dû au raidissement du mortier avec le progrès de l'hydratation.

Le volume d'air occlus dans tous les mortiers est limité dans un domaine assez réduit et acceptable, entre 5,2 et 6,8%.

3.5.1.3. Maniabilité

Les essais empiriques maniabilimètre LCL « mesurer le temps d'écoulement » nous ont permis d'étudier pratiquement, technologiquement et simplement les principaux effets des additions et SP sur l'écoulement des pâtes et mortiers.

Les figures 3.5 et 3.6 présentent la maniabilité des mortiers de cendres volantes et de fillers calcaires. Une légère amélioration de la fluidité des mortiers par l'addition des cendres volantes a été observée, comme rapporté par Shindo [75], Poon [76] et Paya [77]: les cendres volantes empêchent les particules de ciment de se former dans des blocs.

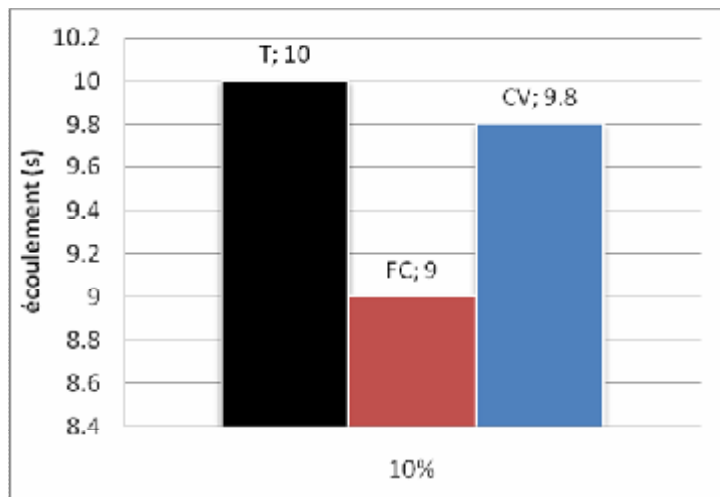


Figure 3.5 : Variation de l'écoulement en fonction du type des additions pour un taux de 10%

Dans le même contexte Lang et al, [71] ont conclu, pour une fluidité donnée, l'introduction spécifique de cendre volante réduisait la quantité d'eau et augmentait la fluidité du mélange (la forme sphérique des particules facilite l'empilement granulaire et réduit les frictions intergranulaire).

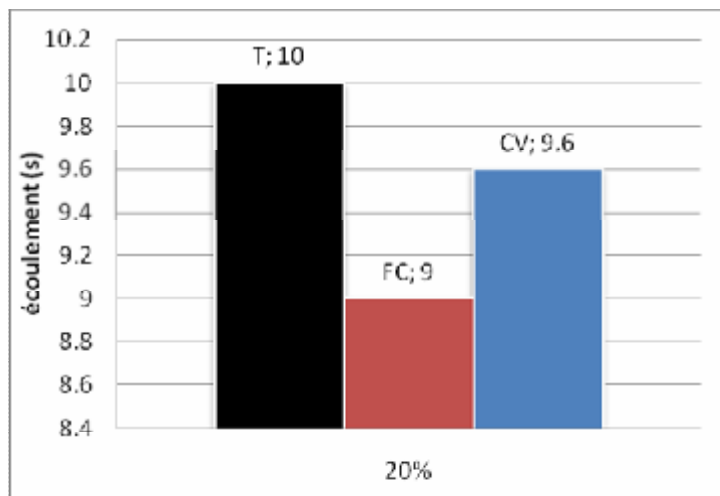


Figure 3.6 : Variation de l'écoulement en fonction du type des additions pour un taux de 20%

L'amélioration de la fluidité des pâtes par l'addition des cendres volantes a été rapportée la plupart du temps comme suit [75-77]: (1) la densité des CV est plus petite que celle du ciment. En conséquence, si une partie de ciment est remplacée avec les CV par rapport de masse, le volume de pâte du mélange augmente. (2) les CV empêchent les particules de ciment de former dans des blocs. (3) les CV retardent l'hydratation du ciment. (4) comme les CV sont de forme sphérique.

Le remplacement du ciment par des ajouts calcaires diminue aussi l'activité chimique du liant et réduit la contraction volumique du mortier frais, ce qui contribue à la réduction du temps

d'écoulement. Le phénomène de réduction est expliqué aussi par l'adsorption d'une certaine quantité d'eau sur les surfaces des fillers calcaires au début du malaxage du mortier, ce qui diminue la quantité d'eau libre, capable de causer le ressuage et l'élévation de la valeur de la température d'hydratation (sédimentation). La finesse des particules des fillers calcaires contribue à chasser l'eau d'interstices cimentaires plus petits.

Le mortier contenant le FC a montré une meilleure fluidité que le CV. On le pense que c'est parce que le FC a eu une distribution particulière en comparaison avec le CV.

En fait, d'après Seung [78] le ciment ordinaire et les particules des additions sont floclés dans la suspension concentrée pour former les faisceaux lâchement associés. Ainsi, pendant que la densité d'emballage obtient améliorée, l'eau maintenue à l'intérieur des faisceaux de particules devient moins de sorte que l'eau libre concernant la fluidité augmente. Ainsi, l'eau de conservation est réduite au minimum quand les petites particules sont idéalement complétées les pores de ciment. En cas de distribution étroite de dimension particulière, le pore entre les particules est plus grand, de ce fait, ayant plus d'eau de conservation. D'autre part, en cas de distribution large de dimension particulière, les petites particules remplissent pores, de ce fait, augmentant l'eau libre concernant la fluidité des pâtes de ciment.

Pour le FC la densité était basse et le contenu d'air élevé. Il est en raison de la fluidité inadéquate et du compactation mauvais de la masse dans les mesures de densité. La diminution de densité est due à l'augmentation de la fluidité. La diminution de la densité est due à la diminution dans le contenu solide dans la masse.

Pour 10% de CV la fluidité augmente, de ce fait l'augmentation de la masse volumique (densité) due à une meilleur compactation.

Il est a signalé que plus l'adsorption du SP sur des minerais de ciment est grande, plus la fluidité de la pâte sera haute. Ainsi, la quantité du mélange adsorbé sur le ciment flotte parfois considérablement, car elle dépend de la composition minérale du clinker.

Il semble que 1% SP est trop petit pour influencer la fluidifier du mortier avec additions.

On conclusion on peut dire que l'augmentation de la fluidité du mortier est due à l'adsorption du SP sur des particules de ciment, qui gêne le processus d'hydratation.

3.5.1.4. Résistances mécaniques

Ü Résistance en compression

A chaque échéance d'âge, une série de 6 demi-prismes de dimensions égale à 4x4x16 cm, est soumise à l'essai de compression. Les incertitudes relevées sur l'ensemble des mesures évoluent selon l'échéance des essais. Elles sont de l'ordre de 4% à 2 jour, est inférieure à 2% pour les résultats à 28 jours.

Les figures 3.7 et 3.8 illustrent les résistances obtenues avec deux additions minérales, filler calcaire et cendre volante, pour toutes les échéances. L'évolution des résistances en compression des mortiers, est différente selon le type de fines.

A moyen terme (7 et 14 j), les mortiers avec calcaires donnent des résistances légèrement supérieures aux autres. Cet avantage n'est pas durable car pour les échéances supérieures, les mortiers contenant les additions calcaires ou cendre volante présentent les mêmes résistances pour un taux de substitution donné.

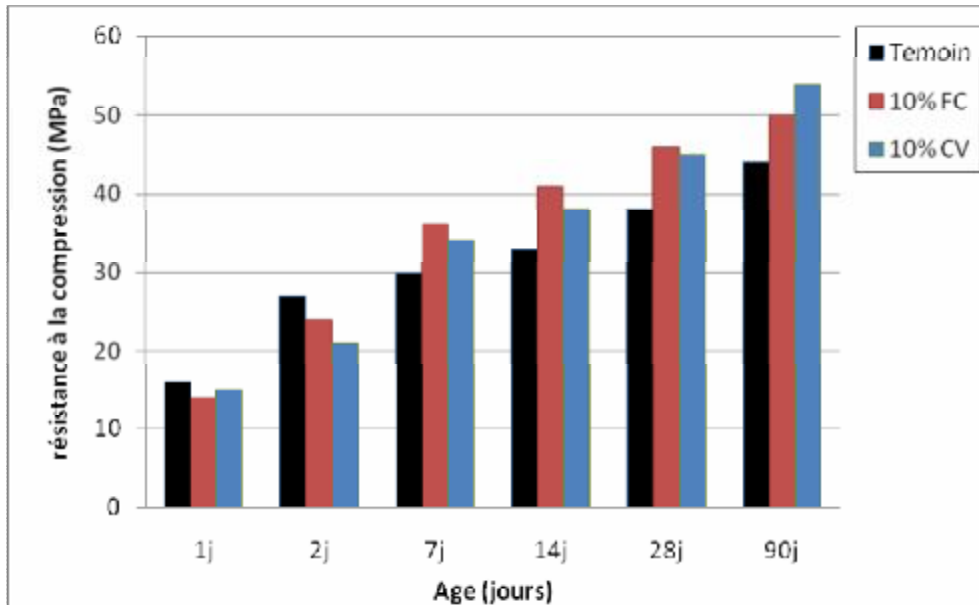


Figure 3.7 : l'évolution des résistances à la compression des mortiers contenant les additions pour un taux de 10%

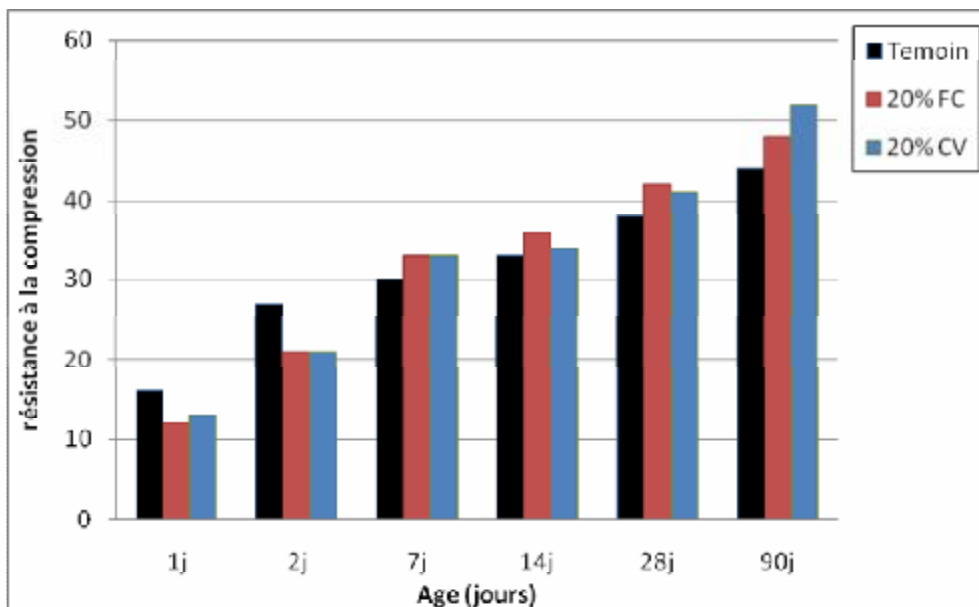


Figure 3.8 : l'évolution des résistances à la compression des mortiers contenant les additions pour un taux de 20%

Pour une addition chimiquement inerte, de courbe granulatoire proche de celle du ciment, les résistances en compression restent des fonctions quasiment linéaires du taux de substitution dans la plage de substitution, quelle que soit l'échéance des essais. Cette linéarité n'est plus

respectée pour les mortiers confectionnés avec des cendres volantes ; en effet le démarrage de la réaction pouzzolanique est visible à partir de 28 jours, ce qui se traduit par un accroissement notable des résistances.

Si on devait tenter un classement des mortiers à base des deux additions testés à savoir FC et CV, suivant le critère de résistance mécanique :

- à 28 jours, il serait dans l'ordre décroissant le suivant : FC, CV, Témoin
- à 90 jours : CV, FC, Témoin. Cet ordre correspond à celui trouvé par les essais de l'air occlus.

ü *Résistance en flexion*

Les résistances à la traction par flexion ont été déterminées aux échéances d'âges de 2, 7, 28, et 90 jours, de façon à observer l'évolution progressive des performances enregistrées (figures 3.9 et 3.10).

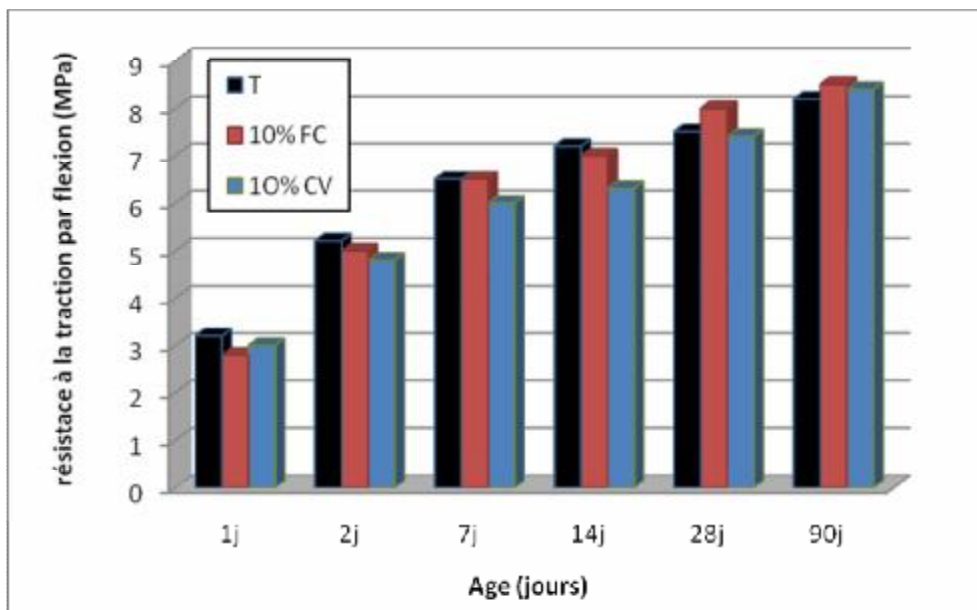


Figure 3.9 : Effet des additions sur l'évolution des résistances à la flexion pour un taux de 10%

Les résultats obtenus montrent que les mortiers avec additions minérales présentent des variations similaires à la résistance en traction indirecte par rapport au mortier de référence.

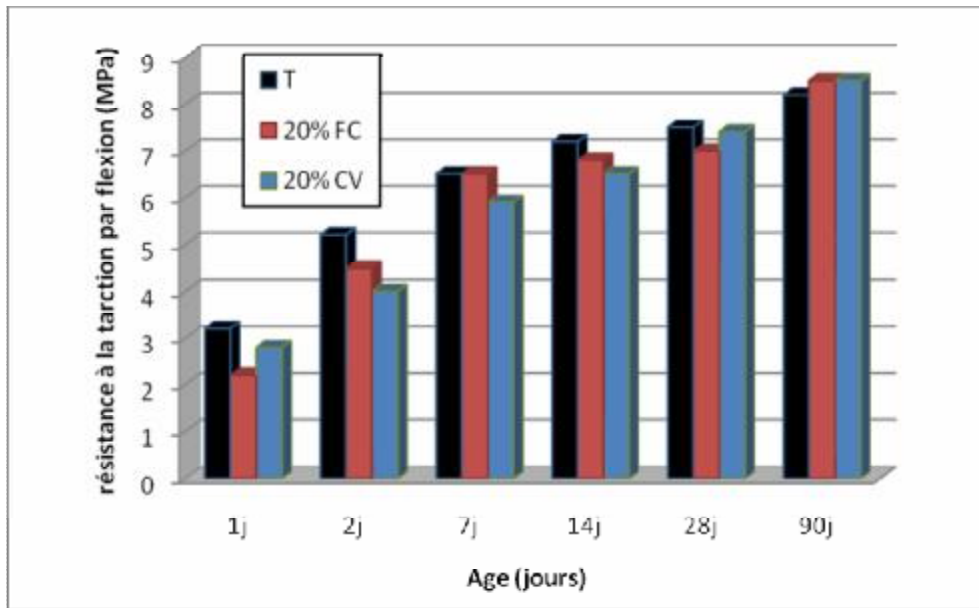


Figure 3.10 : Effet des additions sur l'évolution des résistances à la flexion pour un taux de 20%

3.5.2. Effet de taux de substitution

3.5.2.1. Masse volumique des mortiers frais

Les masses volumiques des différents mélanges contenant différents pourcentages des additions présentées dans la figure 3.11, montrent de différences significatives entre elles. En effet, on a vu que généralement l'amélioration nette de la granulométrie des mélanges est apportée par les cendres volantes.

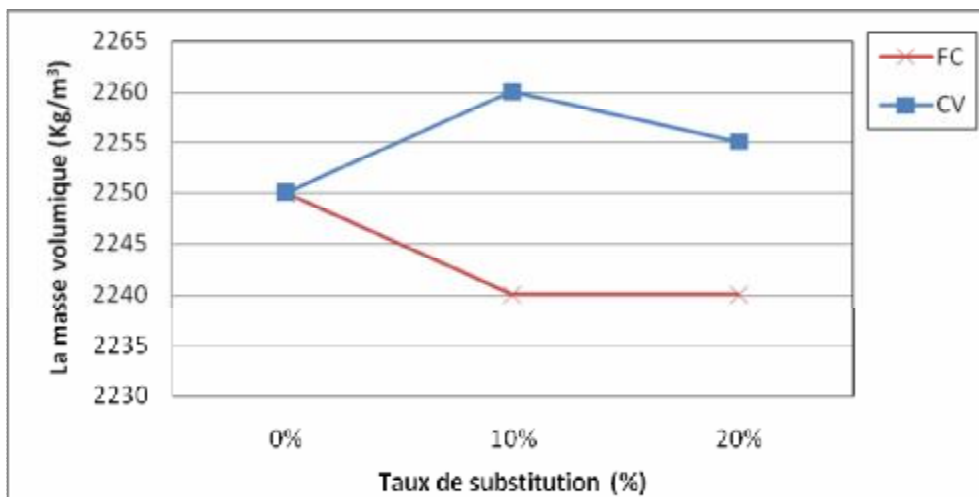


Figure 3.11 : Variation de la masse volumique en fonction du taux des additions

D'une manière générale, les courbes de masses volumiques sont décroissantes avec le taux de substitution, excepté pour celles des mortiers avec cendre volante, pour lesquelles un optimum est observé pour un taux de 10% de substitution.

Cette décroissance s'explique logiquement par le fait que les additions qui remplacent le ciment ont une masse volumique réelle inférieure.

La figure 3.11 montre aussi que la masse volumique diminue à mesure que le contenu de CV augmente.

Le type de l'addition n'est donc pas le seul paramètre à prendre en compte pour expliquer la variabilité des masses volumiques, le taux de substitution n'était aussi un paramètre important.

3.5.2.2. Air occlus

Pour l'addition CV, la quantité d'air occlus diminue en fonction du taux de substitution (figure 3.12), alors qu'elle a tendance à croître dans le cas des mortiers contenant les fillers calcaires.

A 0% de substitution, le contenu d'air était 6%, tandis qu'il a diminué à 1% avec 10% de CV. Un peu de contenu d'air diminue de manière significative la résistance du mortier.

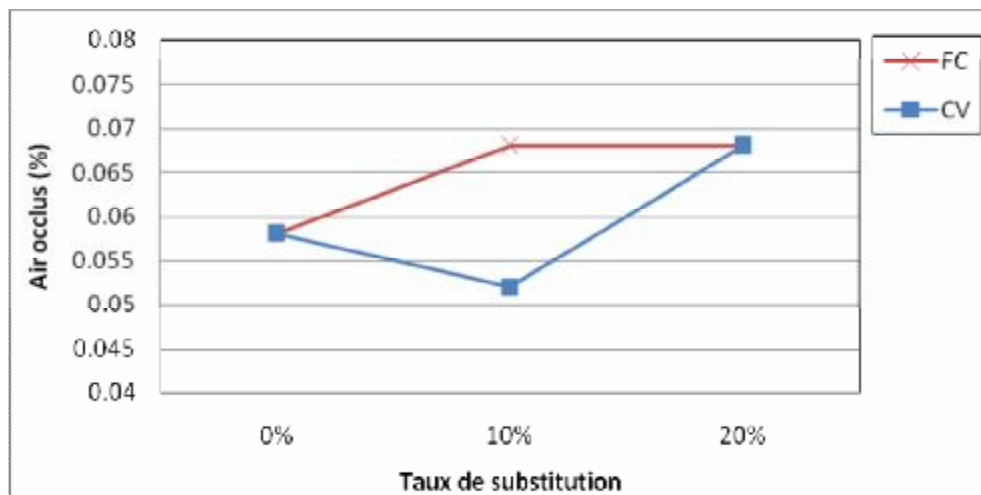


Figure 3.12 : Variation de l'air occlus en fonction de taux des additions

L'évolution de la teneur en air en fonction du pourcentage de CV se fait de manière non monotone, à l'opposé de l'évolution de la masse volumique (ce qui est normal), comme illustrée dans la figure 3.12. Aussi, l'introduction de 10% de cendre volante dans les mortiers conduit à la plus faible teneur en air. La meilleure compacité serait à 10%, donc peut être la conséquence de cet effet « dépresseur d'air ».

3.5.2.3. Maniabilité

La variation de l'écoulement des mortiers avec le taux de substitution des additions est montrée dans la figure 3.13. Les résultats présentés montrent une trop faible variation du temps d'écoulement pour l'ensemble des compositions pour être significative (quel que soit le type et la teneur d'additions). La maniabilité pour les mortiers avec additions est similaire à celle du mortier témoin (environ 10 s). Or l'introduction du SP pour améliorer la maniabilité et pour réduire l'eau, s'avère insuffisante pour influencer sur les mortiers avec les additions.

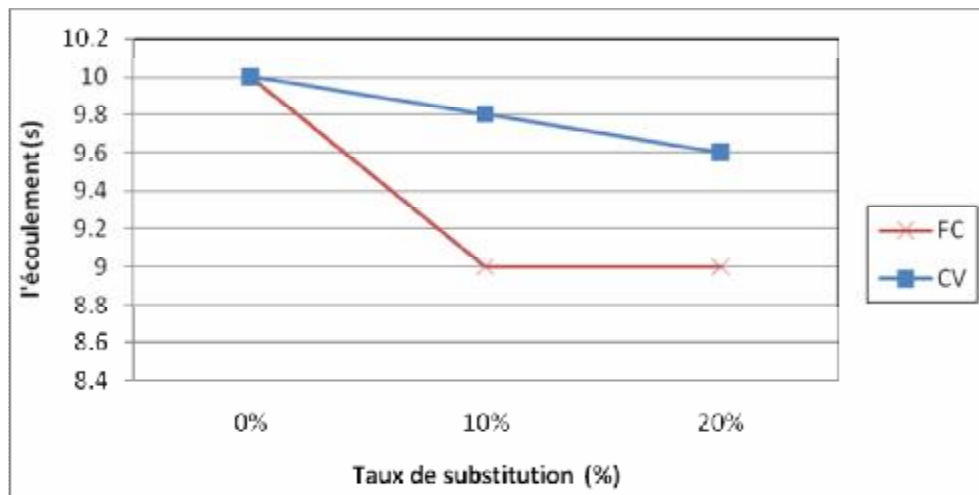


Figure 3.13 : Variation de l'écoulement en fonction du taux des additions

On peut voir que les changements de l'écoulement des mortiers ont été étroitement liés aux types des additions. Avec les CV, le temps d'écoulement a diminué proportionnellement avec le taux de substitution, ce qui n'est pas été remarqué pour les FC.

La figure 3.13 montre qu'il n'y a aucune différence sur l'écoulement du mortier contenant FC, l'écoulement du CV était légèrement plus haute à 10%, alors que le contenu d'air légèrement inférieur à ce taux de substitution. C'était dû à un meilleur compactation du mortier en raison de la fluidité augmenté (la densité suit avec le contenu dair). La fluidité accrue mais ça ne diminue pas la densité car la masse était très cohésive et il n'y avait aucun saignement. Pour cette raison le contenu d'air est bas et stable.

Si on devait tenter un classement des mortiers à base des deux additions testés à savoir FC et CV, suivant le critère de l'écoulement, il serait dans l'ordre décroissant le suivant : FC, CV, Témoin.

Cet ordre ne correspond pas à celui prévu par les essais de l'air occlus et la masse volumique, ce qui confirme la complexité des interactions entre les différents paramètres régissant la variation du comportement des mortiers avec additions en présence de SP.

Comme l'atteste les résultats de maniabilité, aucun mortier n'a posé de difficulté de mise en place lors de sa confection.

3.5.2.4. Résistances mécaniques

ü

compression

Résistance en

Les figures 3.14 et 3.15 suivantes illustrent les résistances obtenues en fonction de la quantité pour les deux additions minérales, à toutes les échéances. L'examen de ces figures, nous montre que le mortier à base de 20% de l'addition a développé les plus faibles résistances par rapport à 10%.

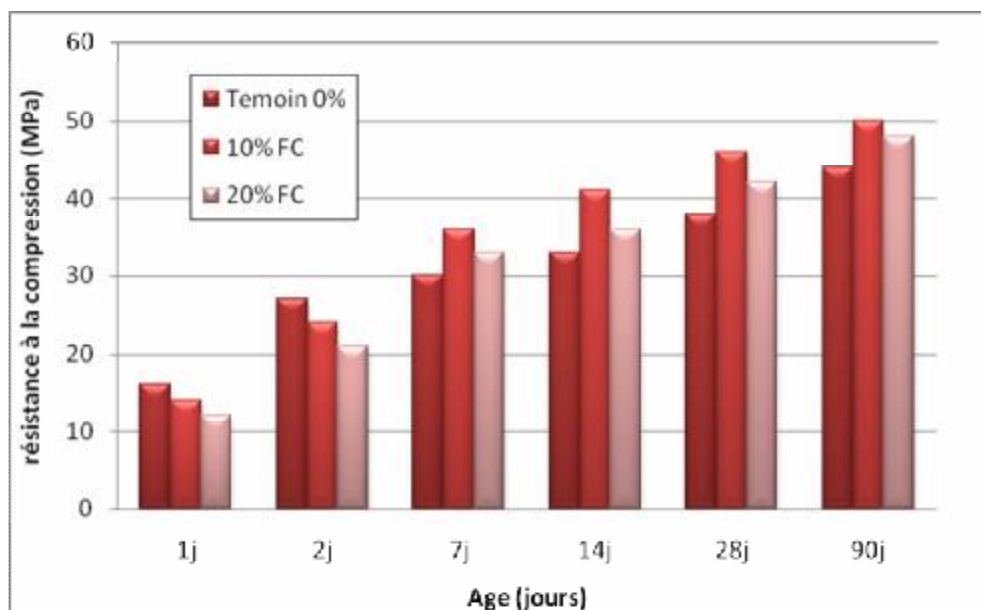


Figure 3.14 : Variation de la résistance à la compression en fonction de l'âge Pour les deux taux de substitution de filler calcaire

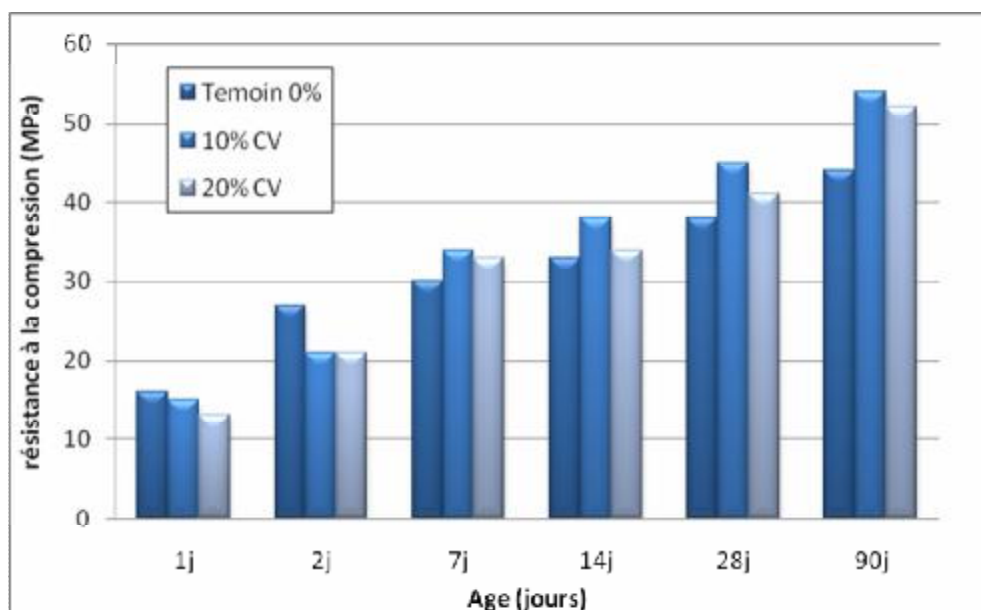


Figure 3.15 : Variation de la résistance à la compression en fonction de l'âge Pour les deux taux de substitution de cendre volante

La résistance du mortier avec additions augmente jusqu'à un certain contenu (10%) de l'ajout au-delà duquel la résistance a été diminuée. Il montre à 10%, de plus hautes résistances ont été réalisées à partir de 7 jours.

Toutefois, la variation n'est pas assez élevée si on tient compte de l'écart des résistances à la compression.

Les meilleures performances sont obtenues pour une valeur optimale à 10% des CV permet d'obtenir des résistances les plus élevées à 90 jours. Il est intéressant de remarquer que ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par des autres auteurs concernant l'optimum pour obtenir les meilleures performances.

ü *Résistance en flexion*

Les résultats de la résistance en flexion obtenus sont présentés sur les figures 3.16 et 3.17 pour les deux additions FC et CV.

Parallèlement à l'essai de compression, des essais d'évaluation de la résistance à la traction ont été réalisés. On remarque par ailleurs qu'il y a pratiquement une corrélation entre les résistances à la compression et celles à la traction comme illustré dans les figures 3.16 et 3.17.

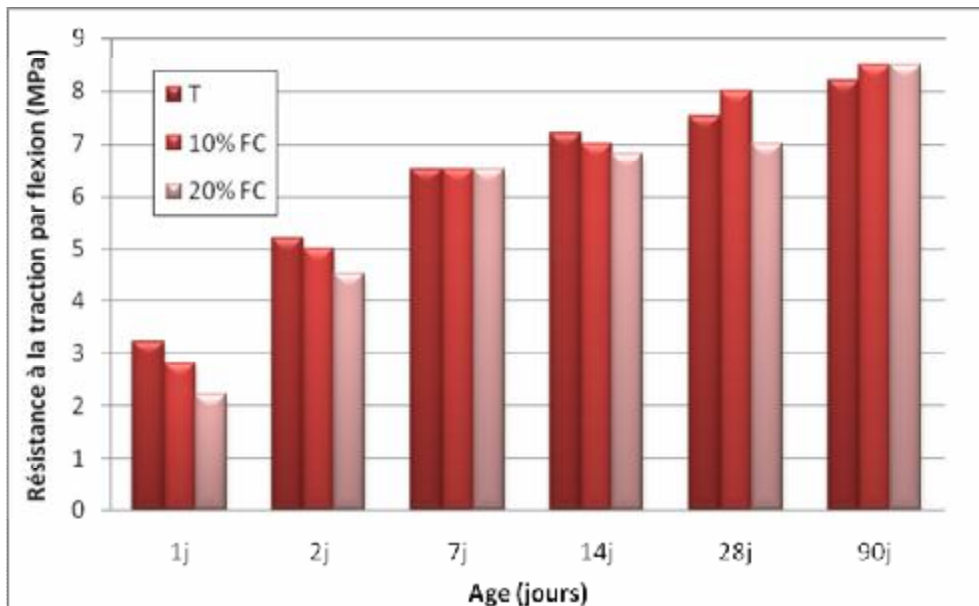


Figure 3.16 : Variation de la résistance à la flexion en fonction de l'âge Pour les deux taux de substitution de filler calcaire

Les valeurs des résistances à la traction par flexion des mortiers confectionnés en remplaçant une partie du ciment par une addition, est une fonction croissante du temps aux différentes échéances, quelque soit la nature et le taux de l'addition.

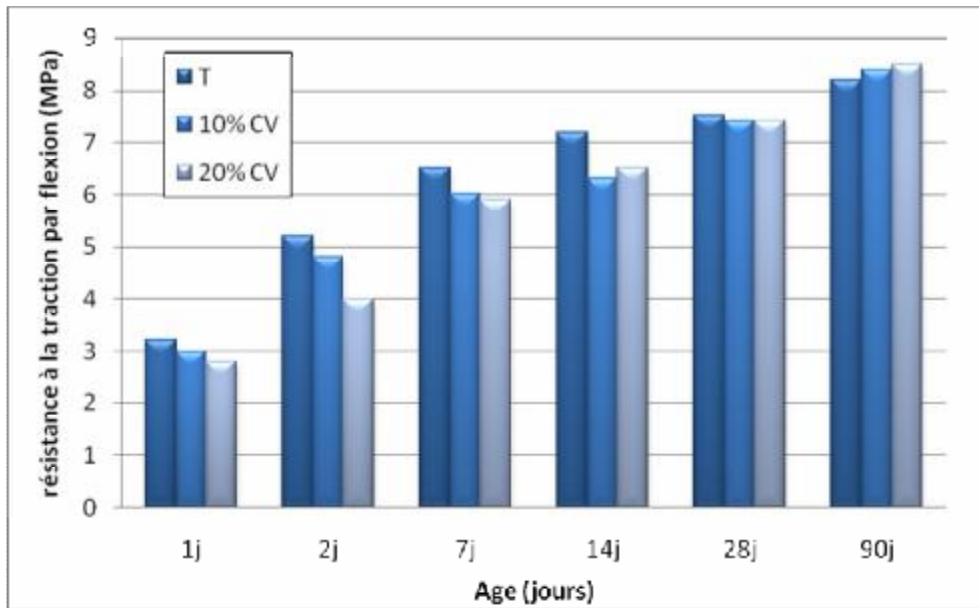


Figure 3.17 : Variation de la résistance à la flexion en fonction de l'âge
Pour les deux taux de substitution de cendre volante

Les résistances à la traction obtenues, sont assez proches. On note une légère augmentation de la résistance à la traction plus sensible pour les mortiers avec les additions de FC. La nature d'addition semble être un paramètre plus important que le taux de substitution.

Il apparaît que les valeurs de la résistance en flexion des deux séries sont du même ordre de grandeur. En particulier, les mortiers de référence présentent des résistances en flexion supérieures à celles des mortiers additionnés. Nous constatons, par ailleurs, que la résistance en flexion varie globalement de manière semblable à la résistance en compression.

La figure 3.18 montre bien la variation des résistances à la compression en fonction des paramètres retenus.

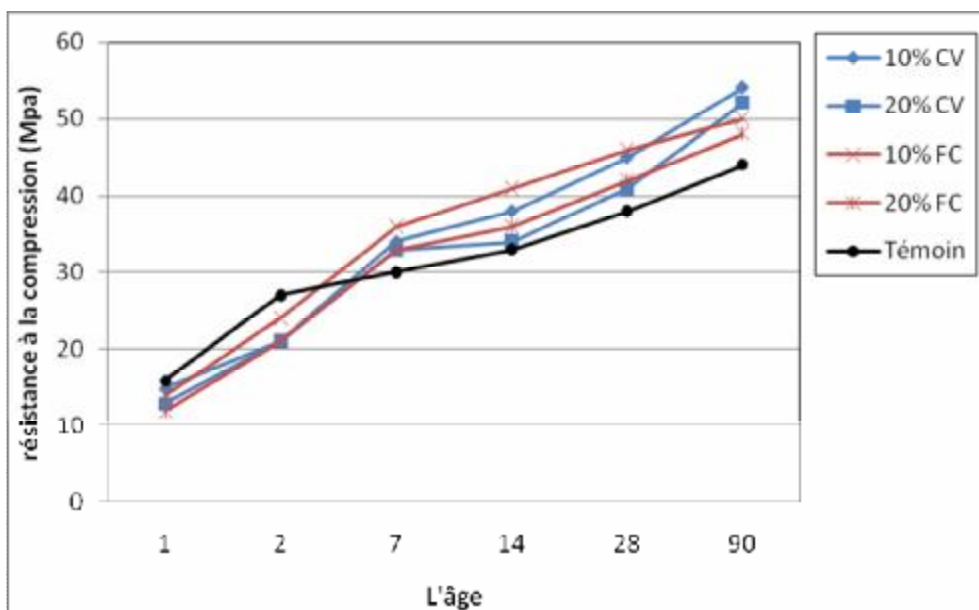


Figure 3.18 : Variation de la résistance à la compression en fonction de l'âge

Pour les échéances de 1, 2 et 7 jours, les résistances sont des fonctions linéaires du taux de substitution pour les deux additions. De plus, que les courbes correspondantes à chaque addition, se positionnent dans un fuseau resserré.

Notons une absence d'influence du type et taux d'addition sur les résistances aux courtes échéances pour ce type de ciment.

En effet, Husson [34] a montré par une étude physico-chimique et mécanique des interactions ciment-fillers dans les mortiers que les additions minérales pouvaient avoir un effet retardateur plus important que l'effet accélérateur aux jeunes âges.

L'allure des courbes montre un accroissement des résistances continu avec le temps, mais sans changement dans l'ordre de classement relatif aux différents mortiers. La cinétique de durcissement n'est cependant pas la même pour tous les mortiers, les augmentations de résistances durant cette période étant plus grandes pour les mortiers avec cendres volantes à 90 jours pour un taux de 10%.

Malgré les différences de valeurs enregistrées selon le taux et le type, il faut préciser que les résistances trouvées sont largement suffisantes déjà à 7 jours.

En ce qui concerne les mortiers avec additions, nous constatons, en première approche, que dans tous les cas les additions minérales contribuent à l'amélioration de la résistance en compression à partir de 7 jours. En effet, d'après les études de Bessa [54] la formation d'une ressuée lors du serrage des mortiers sur la table à chocs a été observée indiquant qu'une partie de l'eau piégée dans les vides du squelette granulaire peut se libérer entraînant la réduction de la porosité initiale de ces mortiers et par conséquent une augmentation de la résistance en compression à moyen terme. Les mortiers avec additions présentent les résistances en compression les plus élevées. De plus, les résistances obtenues sont généralement supérieures à celle du mortier de référence.

Cette contribution des additions à la résistance en compression des mortiers traduit leurs interactions avec l'hydratation du ciment.

Afin d'illustrer les similitudes et les différences entre la résistance en compression et la résistance en flexion, nous avons comparé sur la figure 3.19 la variation relative de la résistance en flexion à celle de la résistance en compression.

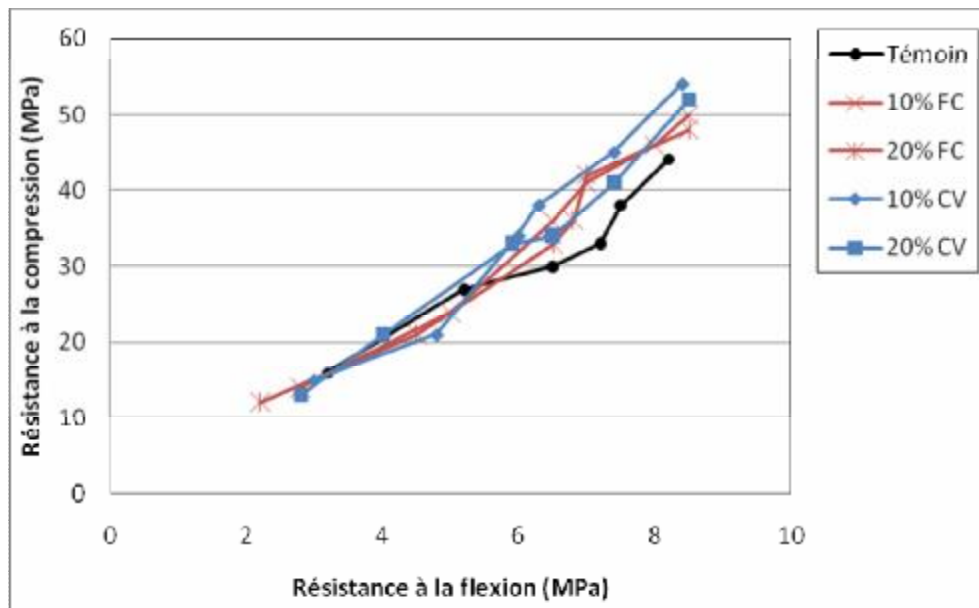


Figure 3.19 : résistance en compression en fonction de la résistance en flexion

Sur la figure 3.19, les résistances en flexion sont illustrées en fonction des résistances en compression, pour les deux taux aux échéances retenues.

Nous observons une bonne corrélation entre les résistances en flexion et en compression pour les deux additions.

Notons qu'à partir d'une certaine résistance du mortier (respectivement 60% en compression et 70% en traction par rapport à la résistance finale), la valeur en compression augmente plus vite que celle en flexion.

Nous constatons que les mortiers s'alignent sur la bissectrice du diagramme. Seul le témoin présente un comportement qui s'écarte par rapport à celui des autres additions et qui est caractérisé par une contribution plus importante à la résistance en compression qu'à la résistance en flexion. Une étude microstructurale détaillée est nécessaire pour interpréter ces résultats.

Les effets du superplastifiant sont marqués lorsque la quantité de ciment est importante. Dans tous les cas de substitution, l'influence du superplastifiant est plus faible que sur le mortier témoin.

3.6. Conclusion:

Cette campagne d'essais a permis de confirmer un certain nombre de résultats relevés dans la bibliographie concernant les performances des mortiers à l'état frais et durci.

Pour donner à l'étude un caractère pertinent et assez généralisé, il a été décidé de procéder aux travaux de recherche en considérant une addition disponible en Algérie avec une addition provenant de l'importation, afin de pouvoir mettre en évidence tous les effets physiques et chimiques par les additions sur les matériaux cimentaires et comparer les résultats obtenus avec les travaux de recherches nationaux et internationaux.

De l'étude de quelques propriétés des mortiers frais, nous retenons une diminution sensible de la quantité d'air occlus pour les mortiers contenant les cendres volantes avec un taux de 10%. Cette diminution se traduit par une meilleure compacité des mortiers frais.

Pour les additions calcaires, aucune augmentation de masse volumique des mortiers frais n'est mise en évidence. Pour les taux plus forts (20%), les masses volumiques décroissent pour les deux additions.

Concernant les résistances, il se dégage de l'étude que, les résistances des mortiers, aux jeunes âges, contenant une addition de finesse voisine du ciment suivent une fonction linéaire du dosage et sont indépendants de la nature de l'addition qu'elle soit inerte ou pozzolanique.

Un accroissement des résistances faible et temporaire, mais néanmoins significatif, est relevé au delà de 7 jours. Le surplus de résistance ne peut être attribué qu'à la nature minéralogique de l'addition. Notons que cet accroissement de résistances est toutefois bien moindre que celui produit par la réaction pouzzolanique.

Les mortiers avec calcaires à 10% donnent des résistances légèrement supérieures aux autres. Cet avantage n'est pas durable car pour les échéances supérieures (28 et 90 jours), les mortiers contenant les additions calcaires ou cendre volante présentent les mêmes résistances pour un taux de substitution donné.

Le type de ciment est un paramètre de toute première importance. Il n'est pas aisé de déterminer les caractéristiques du ciment (finesse, teneur en C3A . . .) qui ont une influence sur le couple addition-superplastifiant.

Le choix n'est donc pas seulement une fonction de la nature de l'addition mais une caractérisation de l'association (ciment-addition-superplastifiant). Il est également possible d'identifier comment d'autres mélanges et additifs, comme les adjuvants entraîneurs d'air, accélérateur, retardateurs, FS, CV et laitiers, affectent les propriétés rhéologiques des bétons frais. L'influence de ces mélanges et additifs est le sujet des études continues.

Cette étude apporte un éclairage sur l'adéquation des différents composants et devrait aider à terme, à la mise en place de règles de formulation des matériaux cimentaire adjuvantés.

4.1. Introduction

Dans ce chapitre 3, nous avons étudié l'influence de la nature de deux additions minérales et des taux de substitution sur les propriétés des mortiers adjuvantés à l'état frais qu'à l'état durci.

Les résultats expérimentaux du chapitre précédent ont révélé trois effets par rapport aux additions minérales.

- Une réduction d'air occlus dans le cas des cendres volantes à 10%.
- Un effet retardateur qui pourrait être attribué au carbone imbrûlé. Rappelons qu'une cendre contient du carbone imbrûlé dont l'effet retardateur sur l'hydratation du ciment à été montré par certains auteurs. En conséquence, l'introduction de la cendre volante

est susceptible de ralentir le développement des résistances, du moins aux courtes échéances.

- Un effet pouzzolanique sensible au-delà de 7 jours.

Nous cherchons à combiner ces effets de la cendre dans des mélanges combinant également trois types d'adjuvants sous deux modes de mûrissement.

L'objectif de ce chapitre est de quantifier les effets combinés, qui sont estimés à partir des mesures des performances mécaniques à la compression à toutes échéances.

4.2. les travaux antérieurs

Bien que les résultats donnés par les fournisseurs d'adjuvants permettent la comparaison des différents produits du marché, il reste néanmoins qu'aujourd'hui le seul moyen vraiment fiable d'évaluer l'efficacité d'un adjuvant consiste à effectuer des essais sur le matériau cimentaire étudié dans les conditions d'utilisation identique à celles du chantier.

En effet, l'action effective d'un accélérateur dans le béton dépend de plusieurs facteurs qu'on ne sait pas bien prendre en compte dans la formulation des bétons, à savoir [44]:

- ü Les classes de résistances à 28 jours et au jeune âge du ciment ;
- ü La composition minéralogique du clinker ;
- ü Le type de ciment ;
- ü L'interaction avec d'autres adjuvants ;
- ü La température.

Les auteurs ont montré que la substitution d'une partie de ciment par des cendres volantes dans une formulation du béton conduit à la réduction progressive du dosage en eau pour une même consistance en raison du caractère sphérique non poreux des particules de CV

Dans le même contexte, Lang et al [71], ont conclu que pour une fluidité donnée, l'introduction d'une quantité spécifique de CV réduisait la quantité d'eau et augmentait la fluidité du mélange. Ce comportement a été expliqué par la forme sphérique des particules qui facilitent l'empilement granulaire et réduisent les frictions inter-granulaires [79]. La forme sphérique réduit aussi le rapport de la surface par le volume des particules, ce qui engendre une demande en eau dans le mélange, plus réduite.

Uchikawa et al [69] ont montré en étudiant l'influence des SP et de certaines additions minérales sur le comportement des mélanges cimentaires, que l'ajout de SP à base de naphthalène produit une très grande dispersion de toutes les particules de ciment dans la

solution aqueuse et que les additions minérales se dispersent bien sans trop flocculer au sein de la pâte de ciment.

Chandra et Bjornstrom [80] ont montré en étudiant l'influence du type et du dosage en SP sur la fluidité des mortiers que :

- Les SP ont des effets différents sur le comportement rhéologiques des mortiers, même s'ils sont de la même famille. Ceci est dû à leur composition de synthèse qui influence leur poids moléculaire et leur configuration chimique.
- La fluidité des mélanges cimentaires augmente avec le dosage en SP.
- L'augmentation de la fluidité des mortiers est due à l'adsorption du SP sur les particules de ciment qui retarde le processus d'hydratation du ciment.

Aiad [81] a montré en étudiant l'influence du temps d'introduction des SP sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment à l'état frais, que les SP à base de naphthalène et de mélamine augmentent les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment à court et long termes et que la réduction de la contrainte d'écoulement et la viscosité plastique dépend de la composition du ciment et du temps d'introduction du SP dont le temps optimal était de 10 à 15 min après le début du malaxage.

Glaszewski et Szwabowski [82] ont montré en étudiant l'influence des SP sur le comportement rhéologique des mortiers de ciment à l'état frais en utilisant un rhéomètre rationnel, que :

- Les SP1 étaient plus efficaces que les SP2 sur l'amélioration des propriétés rhéologiques.
- Le type de ciment (composition minéralogique et chimique) a une grande influence sur les performances des différents SP.

Corradi et al [83] ont montré dans leur intervention sur les nouveaux SP pour le control total des performances des bétons frais et durcis, qu'en raison de leur meilleure adsorption de l'ettringite et de leur meilleure dispersion des particules, les principales caractéristiques de ces polymères, sont :

- Une plus grande réduction d'eau pour l'accroissement de la durabilité ;
- Une vitesse d'hydratation plus rapide pour les performances à jeunes âge ;
- Une maniabilité de plus longue durée pour les mises en œuvre lentes.

4.3. Choix des paramètres

Nous étudions l'influence de trois types d'adjuvants (superplastifiants, accélérateurs et retardateurs) et du mode de conservation (dans l'eau ou dans l'air) sur les résistances mécaniques en compression de mortiers avec cendre volantes.

Les effets des adjuvants et de la conservation sont étudiés à la fois sur les mortiers avec et sans additions. En plus du mortier témoin (taux = 0%), le taux retenu de substitution correspond au taux d'optimum, il est de 10% de la masse du ciment.

Le dosage en superplastifiant retenu correspond au taux de saturation, voisin de 1% et respecte le dosage préconisé par le fabricant (0,6 à 2,5% du poids du liant).

Le dosage du retardateur de prise employé est celui préconisé par le fabricant 0,3%.

Le dosage en accélérateur employé est de 2%.

Les paramètres de compositions retenus sont :

• **Influence du type des adjuvants** : on a utilisés trois types des adjuvants à savoir un superplastifiant, un accélérateur de prise et un retardateur de prise.

• **Influence du mode de conservation** : deux modes de mûrissement dans l'air et dans l'eau à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ jusqu'aux échéances de rupture (1, 3, 7, 14, 28 et 90 jours).

4.4. Formulation des mélanges

Les essais sont effectués sur le mortier normal. Les compositions testées sont pratiquement identiques quelque soit le dosage en adjuvant. Le même rapport Eau/Liant (E/L), égal à 0,5 est respecté.

Les différentes proportions des formulations des mortiers ayant les paramètres retenus sont présentées dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 : Composition des mortiers

N		Mode de cure	Ciment (kg/m ³)	Sable (Kg/m ³)	E/L	Eau (l)	CV (%)	SP (%)	R (%)	Ac (%)
M1	T	A	450	1350	0,5	225	0%			
M2		E	450	1350	0,5	225	0%			
M3	TS	A	450	1350	0,5	225	0%	1%		
M4		E	450	1350	0,5	225	0%	1%		
M5	TR	A	450	1350	0,5	225	0%		0,3%	
M6		E	450	1350	0,5	225	0%		0,3%	
M7	TAc	A	450	1350	0,5	225	0%			2%

M8		E	450	1350	0,5	225	0%			2%
M9	CV	A	405	1215	0,5	225	10%			
M10		E	405	1215	0,5	225	10%			
M11	CVS	A	405	1215	0,5	225	10%	1%		
M12		E	405	1215	0,5	225	10%	1%		
M13	CVR	A	405	1215	0,5	225	10%		0,3%	
M14		E	405	1215	0,5	225	10%		0,3%	
M15	CVAc	A	405	1215	0,5	225	10%			2%
M16		E	405	1215	0,5	225	10%			2%

Nous avons réalisé des combinaisons des paramètres cités ci-dessus afin d'étudier non seulement l'effet des ajouts sur l'évolution des résistances mécaniques à la compression mais aussi d'évaluer l'influence du mode de durcissement.

La confection et le malaxage des mortiers ont été réalisés selon la norme NF P18-403. Pour les besoins de l'étude des caractéristiques mécaniques des mortiers avec additions suivant deux modes de conservation, nous avons réalisés, 16 formulations. Chaque formulation, nous avons confectionné 03 éprouvettes 4x4x16 cm, qui ont été testées en compression à 1, 3, 7, 28, 90 jours, ce qui entraîne 240 essais de compression.

La composition du mortier de référence sans additions a été inspirée de celle du mortier normal défini par la norme EN 196-1.

Les procédures suivies pour la préparation des mortiers, la confection des éprouvettes, de stockage, et les mesures des résistances en compression ont été réalisées conformément à la norme EN 196-1 comme il a été exposé dans les paragraphes précédents (étude expérimentale).

Les matériaux composant nos matrices cimentaires ainsi que les fractions de chacun d'eux sont représentés dans le tableau 4.1, avec un E/L = 0,5 et S = 3C.

Identification des mélanges :

Les mélanges ont été identifiés en fonction des types des adjuvants et un numéro a été attribué à chacun d'eux. Nous avons attribué pour les ajouts et le mode de cure, les abréviations listés comme suit :

Témoin	T
Cendre volante	CV
Superplastifiant	S
Retardateur de prise	R
Accélérateur de prise	Ac

Mode sous l'eau	E
Mode dans l'air	A

4.5. Résultats et discussions

Nous étudions successivement l'influence des adjuvants et des modes de conservation sur les mortiers témoin (sans superplastifiant) et les mortiers avec cendres volantes.

Un plus grand nombre d'éprouvettes sont testées aux courtes échéances (1, 3 jours), afin d'augmenter la précision sur les résistances encore peu élevées aux jeunes âges.

Le tableau 4.2 regroupe tous les résultats de la variation des résistances en MPa des différents mélanges.

Tableau 4.2 : la variation des résistances mécaniques en (MPa)

Echéances	1j	3j	7j	28j	90j
TE	10,1	18,6	27,2	33,2	39,3
TA	10,2	17,2	28,3	37,8	43,7
TES	13,7	22,4	35,3	41,6	42,5
TAS	13,7	24,7	34,2	43,3	50,3
TEAc	8,5	18,6	28,2	35,2	44,1
TAAc	8,5	19,1	26,3	38,3	48,1
TER	12,1	18,2	33,7	43,4	46,7
TAR	12,1	19,3	34,5	46,8	51,9
CVE	5,3	10,2	20,5	27,3	32,2
CVA	5,3	10,3	19,1	32,4	47,6
CVES	5,1	10,5	23,4	34,7	40,7
CVAS	5,1	10,1	21,3	37,3	52,5
CVEAc	2,9	10,1	19,6	29,3	44,2
CVAAc	2,9	7,8	20,1	34,1	50,4
CVER	6,9	12,8	24,8	40,6	53
CVAR	6,9	12,1	24,1	36,3	54,8

4.5.1. Mortiers sans addition

4.5.1.1. Mortiers témoin avec superplastifiant

La figure 4.1 représente l'évolution des résistances des mortiers sans additions (désignés par T, avec 0% de substitution) avec ou sans adjuvant dans le temps en fonction des deux modes de conservation (E dans l'eau et A dans l'air). Elle met en évidence non seulement l'influence du type de l'adjuvant, mais aussi l'effet du mode de murissement.

Elle met en évidence non seulement l'influence du type de l'adjuvant, mais aussi l'effet du mode de murissement.

- *Influence du superplastifiant*

L'influence du superplastifiant se traduit par une augmentation des résistances par rapport au mortier sans adjuvant pour toutes les échéances et quelle que soit le mode de conservation.

Bien que la quantité d'eau soit maintenue constante, un accroissement des résistances pour le mortier avec superplastifiant est observé.

Cette augmentation est attribuée à une meilleure défloculation des grains de ciment en présence de superplastifiant, facilitant son hydratation.

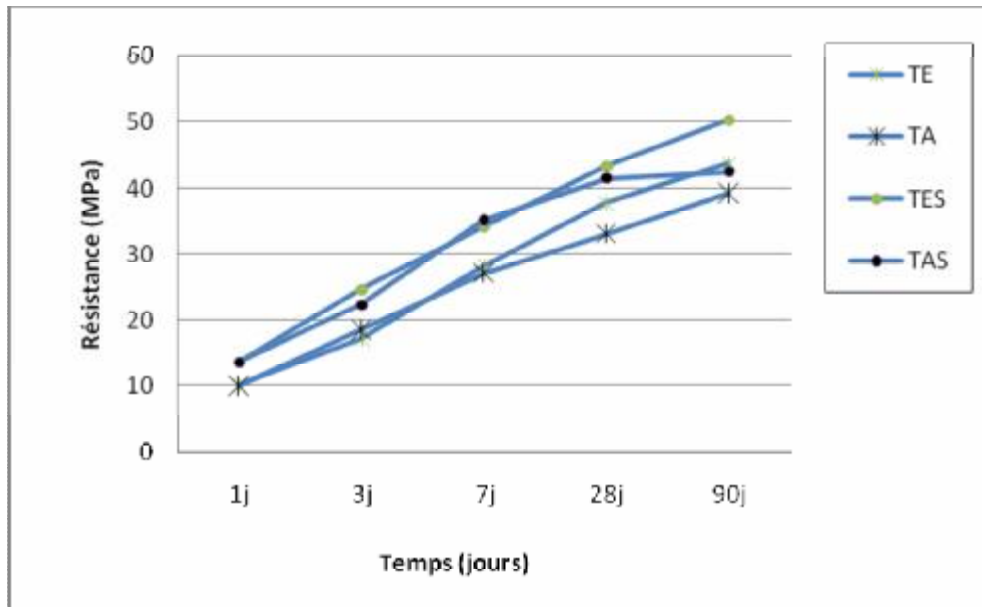


Figure 4.1 : Evolution de la résistance des mortiers témoins avec superplastifiant en fonction du temps sous deux modes de conservation

- *Influence de la conservation*

Le mode de conservation (Air ou Eau) a une influence importante sur les résistances avant 28 jours.

Les résistances d'un mélange conservé dans un milieu ambiant (Air), pour les courtes échéances, est plus grande que la résistance du même mélange conservé dans un milieu saturé (Eau). A long terme (28 jours), le phénomène s'inverse et le mortier conservé dans l'eau devient plus résistant que celui conservé dans l'air.

Deux approches relevées dans la littérature, pour expliquer ce phénomène :

- ü Le manque d'eau pour les matériaux hydrauliques conservés dans l'air pénalise le développement des réactions d'hydratation du ciment.
- ü La résistance d'une matrice cimentaire est fonction de son degré de saturation.

D'un point de vue quantitatif, le superplastifiant a plus d'influence sur les performances mécaniques que le type de conservation (mûrissement).

4.5.1.2. Mortiers témoin avec accélérateur ou retardateur

Comme illustré sur la figure 4.2, le retardateur diminue les résistances aux courtes échéances, au-delà, il n'est plus constaté de diminution de résistance.

Par contre, comme attendu, l'accélérateur augmente les résistances aux jeunes âges.

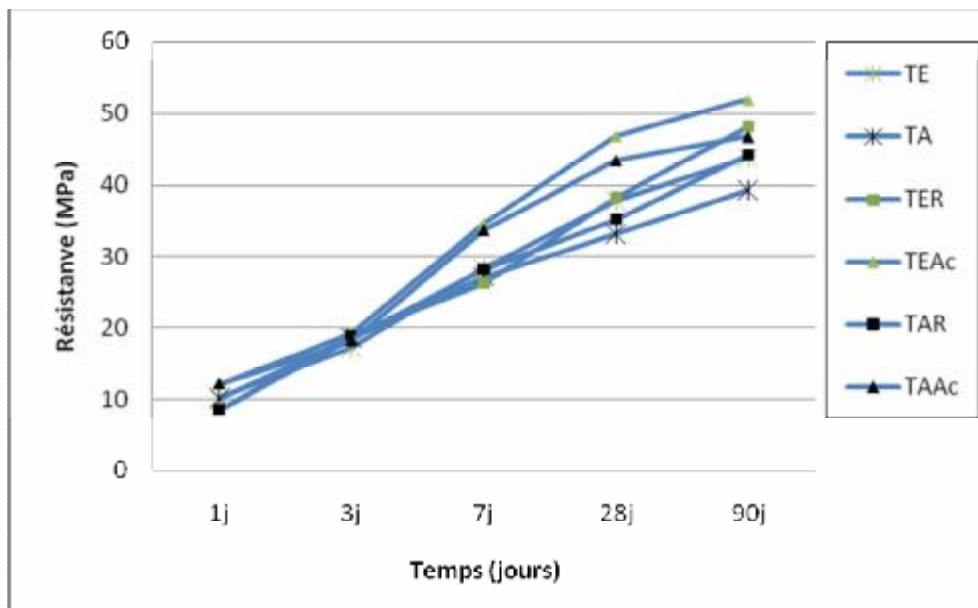


Figure 4.2 : Evolution de la résistance des mortiers témoin avec accélérateur et retardateur en fonction du temps sous deux modes de conservation.

Signalons que l'effet de l'accélérateur sur les performances initiales est inférieur à l'effet entraîné par le superplastifiant.

Une fois de plus, on peut constater que les compositions conservés dans l'air sont légèrement plus résistantes aux courtes échéances quelque soit le type de l'adjuvant. A longs termes, l'effet s'inverse.

4.5.2. Mortiers avec cendres volantes

Les résistances des mortiers avec cendres volantes sont représentées sur les figures suivantes en fonction des différents modes de mûrissement et de la nature de l'adjuvant. Les résultats correspondants concernant les mortiers témoin sont rappelés à titre de comparaison.

4.5.2.1. Mortiers avec cendres volantes et superplastifiant

- *Mortiers conservés dans l'Air*

La figure suivante 4.3 illustre l'influence du superplastifiant sur les résistances des mortiers avec cendres volantes conservés dans un milieu saturé.

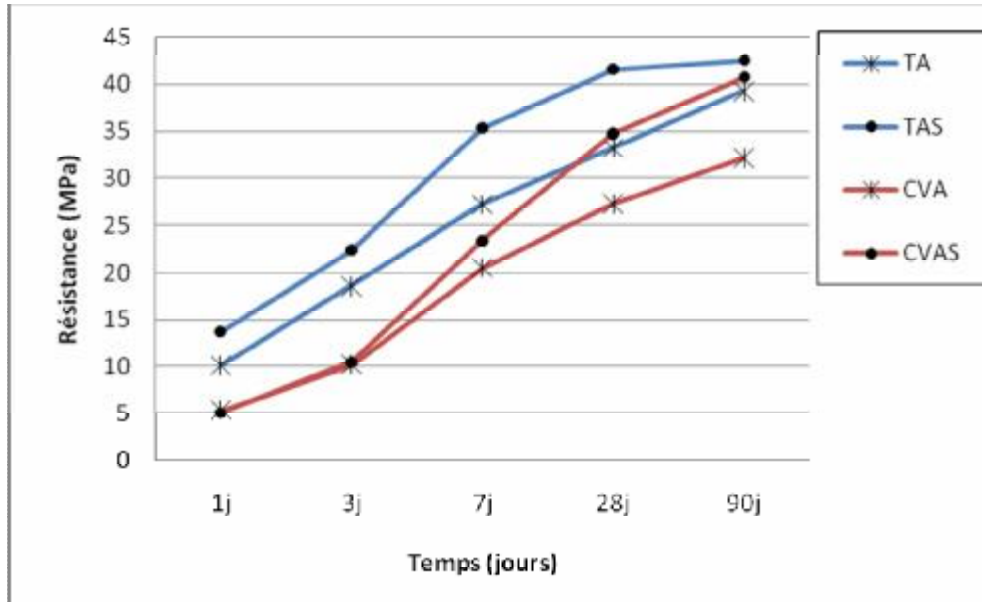


Figure 4.3 : Evolution des résistances des mortiers superplastifiés et avec cendre volante.

Les résistances des mortiers confectionnés avec 10% de cendres volantes ne sont pas très sensibles à l'influence du superplastifiant.

Un effet légèrement bénéfique du superplastifiant sur les résistances en présence des cendres volantes est observé à longs termes.

Dans tous les cas, l'effet du superplastifiant est plus faible que sur le mélange témoin.

- *Mortiers conservés dans l'Eau*

L'influence du superplastifiant sur les résistances des mortiers avec cendres volantes pour une conservation dans l'air est représentée sur la figure 4.4.

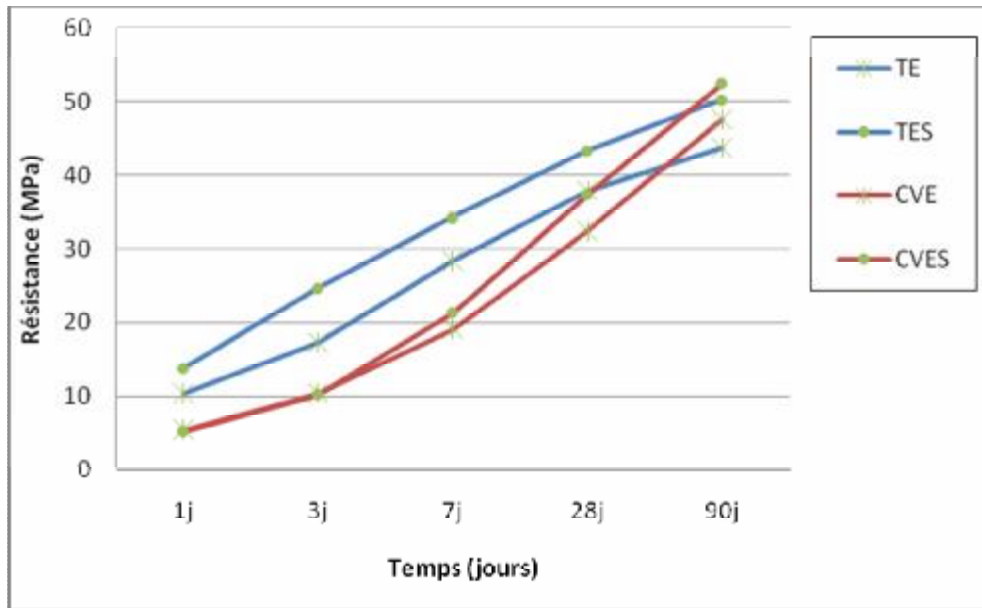


Figure 4.4 : Evolution des résistances des mortiers avec et sans superplastifiant en présence de cendre volante.

On constate que les résultats sont analogues à ceux qui ont été faits dans le cadre de la conservation à l'air :

- ü Des résistances élevées pour les mélanges avec superplastifiant pour les résistances finales.
- ü Une plus grande efficacité du superplastifiant en présence des cendres volantes.

- Influence du mode de conservation

Les figures 4.5 et 4.6 suivantes mettent en évidence l'influence de la conservation.

Le mode de murissement humide favorise le développement de la réaction pouzzolanique, avec ou sans superplastifiant.

La différence entre les deux comportements aux deux modes de cure s'accroît avec le temps pour tous les mélanges.

La concentration sous l'eau, permet à l'eau de pénétrer dans les corps d'éprouve, ce qui est nécessaire aux réactions d'hydratation du ciment et au développement de la réaction pouzzolanique.

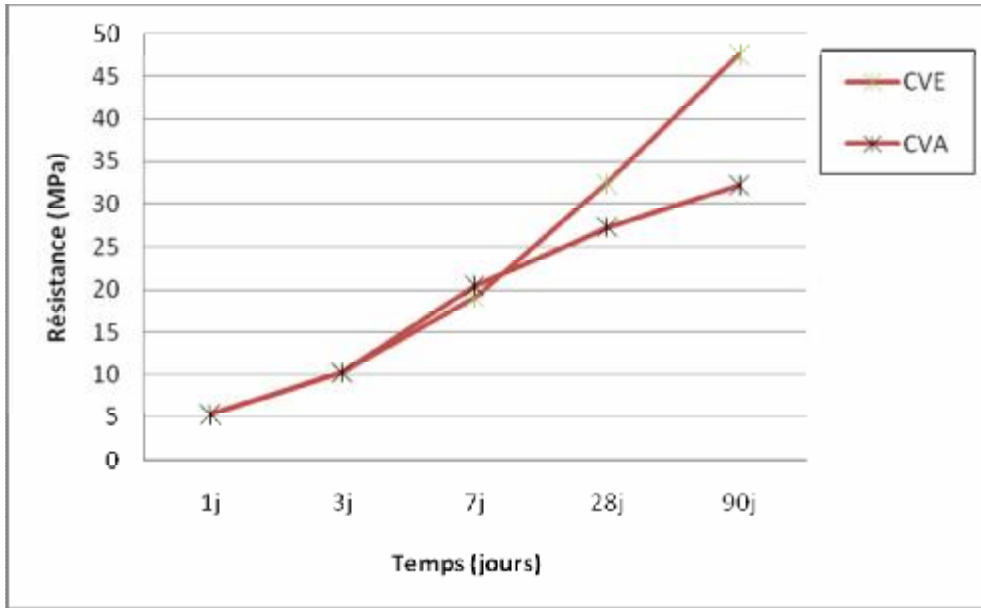


Figure 4.5 : Influence du mode de la conservation sur les mortiers avec cendres volantes sans superplastifiant en fonction du temps.

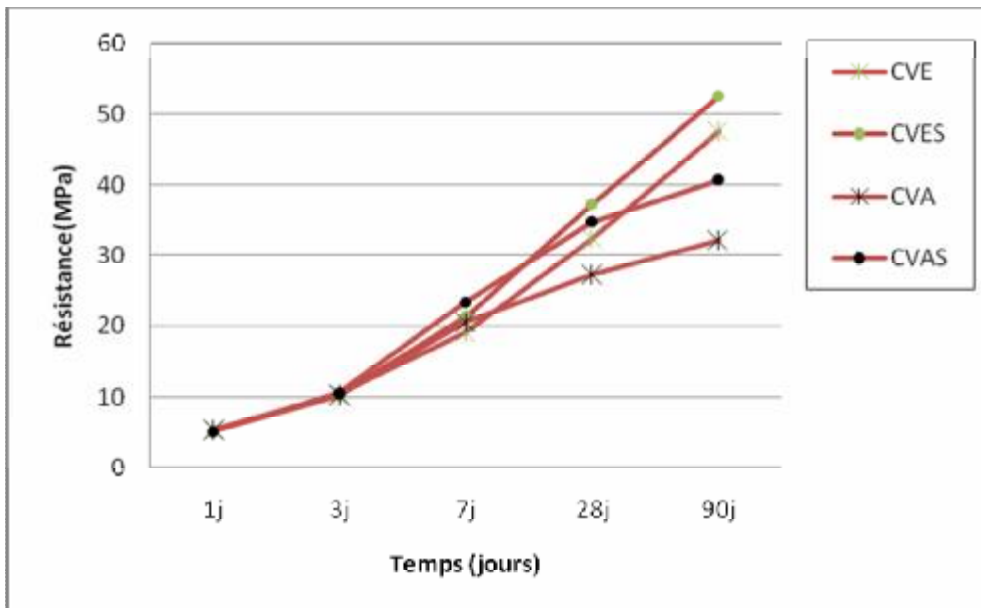


Figure 4.6 : Influence du mode de la conservation sur les mortiers avec cendres volantes avec superplastifiant en fonction du temps.

4.5.2.2. Mortiers avec cendres volantes et accélérateur

Les figures 4.7 et 4.8 illustrent les résultats obtenues des mélanges avec accélérateur de prise.

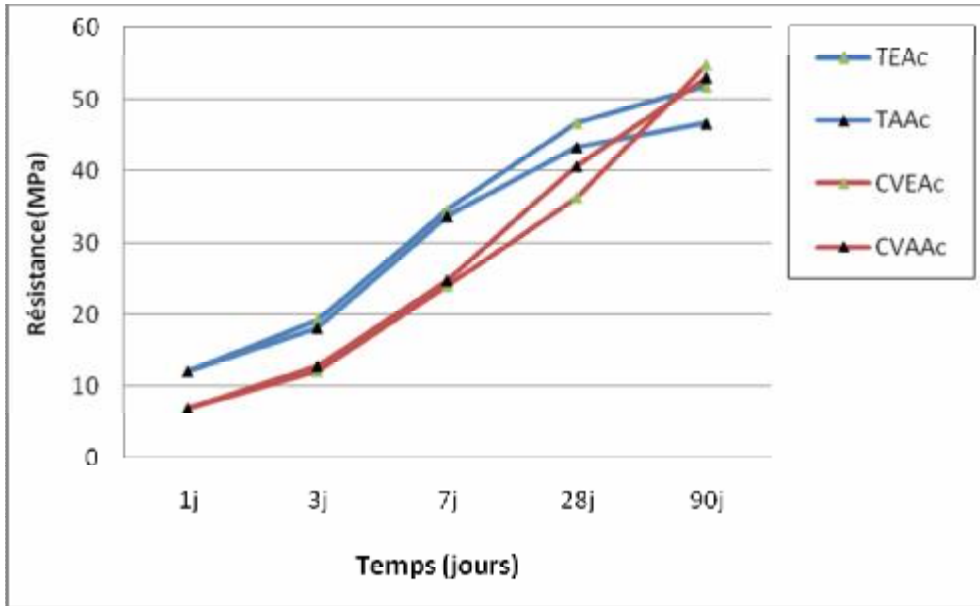


Figure 4.7 : Evolution des résistances des mortiers avec accélérateur en fonction du temps.

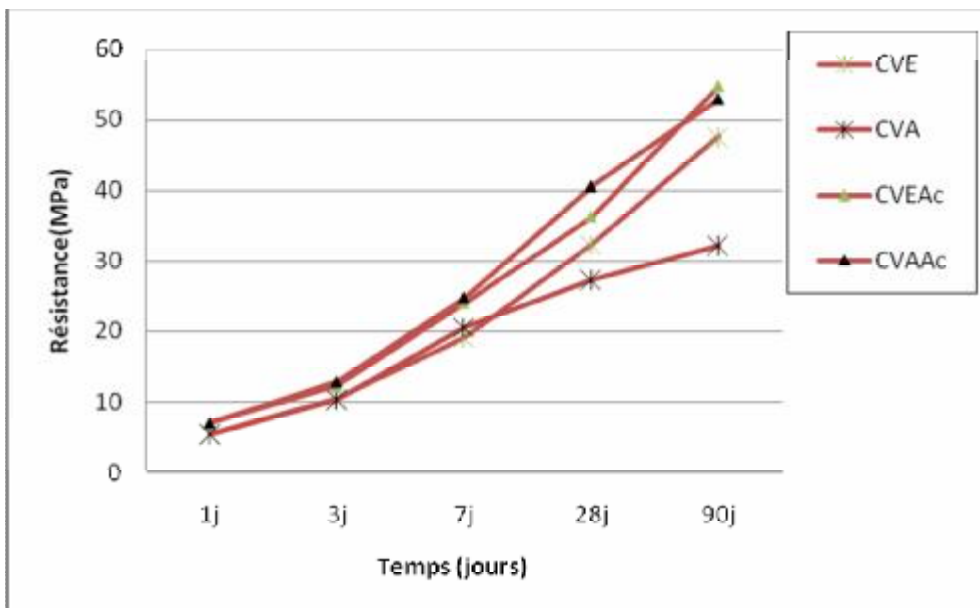


Figure 4.8 : comparaison des résistances des mortiers avec et sans accélérateur en fonction du temps.

Au très jeune âge (initiale), l'introduction d'un accélérateur dans un mélange avec cendre volante entraîne une très légère hausse de la résistance. Mais, l'accroissement le plus important est observé à long terme (90 jours) et ce quelle que soit la conservation (Eau ou Air). Ce résultat obtenu est en contradiction aux observations généralement faites.

4.5.2.3. Mortiers avec cendres volantes et retardateur

Les résultats de cette étude sont reportés sur les figures 4.9 et 4.10.

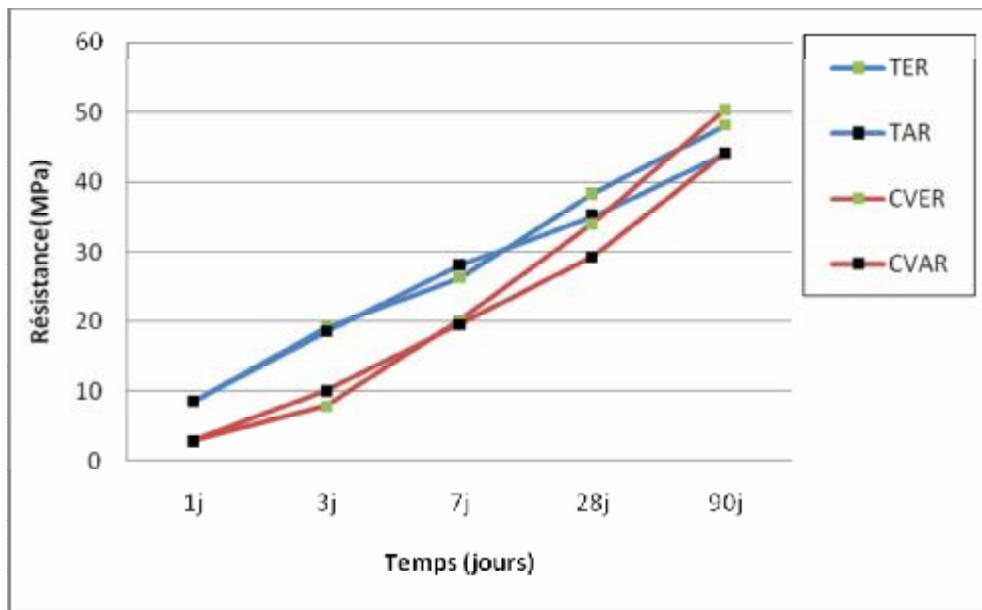


Figure 4.9 : Evolution de la résistance des mortiers avec retardateur en fonction du temps.

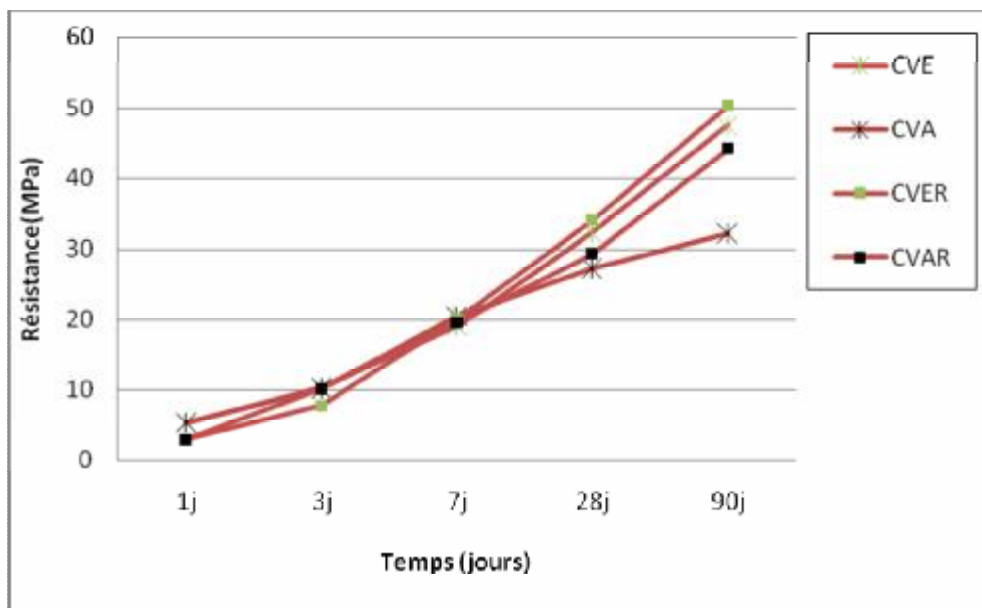


Figure 4.10 : Comparaison des résistances des mortiers avec et sans retardateur en fonction du temps.

L'utilisation d'un retardateur dans un mortier contenant les cendres volantes entraîne une baisse de la résistance initiale (1 j). Au cours du temps, on remarque que le déficit est rattrapé, et que les résistances finales sont maintenues ou avec une très légère augmentation par rapport aux mortiers témoin.

4.6. Conclusion

Dans cette étude concernant l'influence du type de murissement et de certains adjuvants dans les mortiers contenant de cendres volantes, des hypothèses ont été formulées. Leur validité demanderait à être vérifiée par des essais complémentaires.

Ni le mode de conservation, ni l'emploi d'un adjuvant ne modifie l'effet physique aux très jeunes âges.

Le superplastifiant favorise le développement de la réaction pouzzolanique seulement si le mortier est conservé dans l'eau. Dans le cas contraire, son action est presque négligeable.

D'une manière générale, la conservation sèche n'est pas favorable à la réaction pouzzolanique. Ce surcroît de résistance en présence du superplastifiant est attribué à la défloculation des grains de cendre.

Cette étude nous a permis de quantifier l'influence de certains paramètres :

- ü La conservation dans l'air provoque un faible surcroît de résistances aux courtes échéances, puis, par la suite, un fort déficit.
- ü Le superplastifiant entraîne un fort accroissement des résistances du mortier témoin à toutes les échéances. Son effet est moins marqué pour les mortiers avec cendres volantes. Rappelons que la hausse de résistance ne peut pas être attribuée à une réduction de la quantité d'eau en présence de superplastifiant, car nous travaillons à rapport E/liant constant.
- ü L'accélération provoque un surcroît de résistance à toutes les échéances. Aux courtes échéances les résultats sont en cohérence avec ceux de la bibliographie, par contre aux longues échéances, les résultats obtenus sont inattendus aux résultats classiques.
- ü Le retardateur provoque un manque de résistance initiale, ce qui est conforme aux résultats des travaux antérieurs.

5.1. Introduction

Le béton est un matériau poreux composé de minéraux issus de l'hydratation du ciment en équilibre avec la solution résiduelle occupant les pores et de granulats qui sont considérés en première approximation comme chimiquement stables, il peut être altéré par le milieu environnant, pour des raisons:

- physiques : le gel peut le faire éclater, etc.
- mécaniques : le béton peut se fissurer sous l'action d'une charge excessive.
- chimiques : notamment à cause de certains corps (gaz ou ions) contenus dans le milieu environnant.

Son altération chimique est due au transport des ions en solution entre le matériau et son environnement, sous gradient de concentration ou de pression. La variation de composition de la solution porale qui en résulte provoque la réorganisation des équilibres chimiques qui se traduit par des processus de dissolution/précipitation. En relation avec la composition chimique des eaux présentes dans le milieu géologique considéré, les principales sollicitations sont l'hydrolyse, la carbonatation et l'attaque par les ions sulfates, cette dernière pouvant conduire à la dégradation des bétons.

Parmi les environnements les plus agressifs pour le béton, qu'ils peuvent occasionner des attaques acides importantes, des gonflements et l'éclatement du béton, c'est notamment le cas des environnements marins et des environnements chimiques (notamment les milieux industriels et agricoles).

Le développement de problèmes environnementaux sensibles liés notamment aux effluents d'élevage ou de l'industrie agroalimentaire, tels que les lisiers, les jus de silage ou les lactosérums, qui sont des milieux très agressifs pour les ouvrages agricoles en béton. En effet, ces effluents contiennent des bactéries et des acides organiques, deux agents potentiellement agressifs pour la matrice cimentaire et génèrent donc, entre autres, une attaque de type acide sur le béton.

Le béton peut aussi, être utilisé spécialement pour isoler une installation nucléaire, visant à empêcher des produits radioactifs de se répandre hors d'un périmètre de sécurité.

Les propriétés des matériaux à base de ciment sont principalement affectées par le rapport E/C, la composition chimique, la microstructure et la géométrie des pores des matériaux cimentaires, les propriétés des granulats, le rapport ciment-granat et les propriétés de la zone dièdre (interfacial zone) ciment-granat.

Des mélanges de mortier à base de trois types de ciments, ont été conçus pour étudier l'influence de rapport E/C sur la résistance à la compression à différents âges. Trois rapports E/C de 0.4, 0.5 et 0.6 ont été employés. On a observé la résistance à la compression du mortier à différents âges (28, 56j).

Dans la présente étude un superplastifiant a été employé. Trois types de ciments ont été utilisés, à savoir CEM I, CEMIII, CEMV

5.2. Les travaux antérieurs

Les chercheurs montrent qu'il est possible de commander la rhéologie avec le SP sans changer le rapport (E/C) qui régit la durabilité et résistance. Cependant, non toutes les combinaisons du ciment-SP sont compatibles parce que l'exécution de dispersion de SP est facilement affectée même par de légères différences des caractéristiques de ciment de différentes usines. C'est un problème sérieux pour les travaux en béton.

Erdogdu [84] a montré en étudiant la compatibilité des SP avec des ciments de différentes compositions, que l'effet du SP dépendait de la composition et de la quantité de ciment utilisé dans le mélange.

En effet, les ciments à faible teneur en G_A ont un effet favorable sur la diminution du dosage de saturation et sur la perte d'ouvrabilité au cours du temps. D'autre part, il a montré que parmi les 3 superplastifiants considérés, le naphthalène sulphonate était supérieur en terme de dosage de saturation et maintien de la consistance au cours du temps.

Bessa [54] a étudié l'influence de la nature et du dosage de l'addition et du ciment sur la résistance chimique des mortiers immergés dans une solution au nitrate d'ammonium, et la relation entre la résistance chimique et les propriétés de transfert (absorptivité et perméabilité), la relation entre la porosité et la résistance chimique, et la relation entre la résistance en compression et la résistance chimique.

Après cette étude de la contribution des additions minérales à la résistance chimique et à la durabilité des mortiers elle a montré que le dosage en ciment est un paramètre de premier

ordre pour appréhender la résistance chimique des mortiers indépendamment du type de ciment et des principaux paramètres de formulation (E/C, taux de substitution du ciment par les additions).

Cependant, ce paramètre ne permet pas de prendre en compte la contribution des additions à la résistance chimique qui dépend des effets physico-chimique, microstructural et éventuellement chimique et qui s'exprime par leur contribution à la résistance en compression.

Elle a donc montré que pour un type de ciment donné, il existe une très bonne corrélation entre la résistance chimique et la résistance en compression, indépendamment de la nature et de la quantité d'addition et du dosage en ciment, indiquant que lorsque l'addition contribue à l'activité liante du ciment elle contribue également à la résistance chimique des mortiers à une attaque sévère.

Les mortiers incorporant la fumée de silice présentent une résistance chimique élevée uniquement lorsque le ciment de type CEMI est utilisé et la réaction pouzzolanique peut avoir lieu. Cette augmentation ne résulte pas de la formation d'un volume important de nouveaux hydrates, mais de l'amélioration de la qualité de liaison dans la matrice cimentaire. A l'inverse, la résistance chimique des mortiers incorporant des additions peu ou pas actives diminue globalement avec la quantité d'addition.

Par ailleurs, Bessa a démontré que les caractéristiques physiques du réseau poreux des mortiers (porosité, absorptivité et perméabilité), bien qu'elles influent globalement sur la résistance chimique des mortiers, ne présentent qu'une très faible corrélation car le type et le dosage en ciment et la nature et la quantité d'addition peuvent influencer considérablement. Elles ne permettent donc pas d'évaluer de manière fiable la durabilité des mortiers avec additions vis-à-vis d'une attaque chimique sévère.

Schneider [85] dans son travail a étudié le comportement des éprouvettes en béton immergés dans une solution chimique de nitrate d'ammonium avec un taux de concentration qui varie de 10%, 5%, 1% et 0.1%, et qui soumis à différentes charges de flexion avec des niveaux de charge de 30%, de 40% et de 50% de leurs forces initiales de flexure. Les principales conclusions tirées dans cette recherche sont présentées ci-après.

- Les effets synergétiques d'un effort externe pendant l'exposition des éprouvettes dans une solution agressive accélèrent la détérioration béton.

- La durée de vie des bétons diminue de manière significative avec l'augmentation de la concentration de la solution de nitrate d'ammonium, avec la charge ou sans charge.
- Une concentration plus élevée des solutions a mené à une pénétration plus profonde des ions agressifs après une certaine période d'immersion. Les profondeurs de pénétration dépendent aussi bien des forces initiales des spécimens. La relation entre la profondeur de pénétration et le temps d'immersion peut être décrite par une loi simple de racine.
- Les effets des mécanismes de corrosion sur les bétons immergés dans une solution au nitrate d'ammonium dépendent de la concentration des solutions, de la qualité des bétons et des niveaux de charge de l'effort externe appliqué, c-à-d une haute résistance du béton, un niveau plus bas de charge et de la concentration de la solution agressive mène à une résistance plus élevée contre les attaques de corrosion et prolonge la durée de vie des bétons.

Raoul [86] a examiné les changements physico-chimiques qui se produisent dans le béton exposé au nitrate d'ammonium et au sulfate d'ammonium. Les modifications de la couche superficielle des mortiers pendant l'immersion sont explorées par des analyses par microsonde électronique SEM/EDS et par la diffraction des rayons X (DRX).

Cette étude démontre que les solutions du nitrate d'ammonium et du sulfate d'ammonium produisent différents mécanismes superficiels de détérioration. Le nitrate produit une formation de carbonate sur la surface et une décalcification du mortier se produit en raison de la solubilité élevée du nitrate de calcium. La solution de sulfate produit un dépôt extérieur des cristaux aciculaires de gypse ayant une basse solubilité. La détérioration grave de mortier a lieu quand des mortiers à base de ciment portland ordinaire sont lavés après immersion dans la solution de sulfate d'ammonium. Ceci prend la forme de fendre rapide due au rétrécissement extérieur, et est probablement lié au dégagement du gaz d'ammonium de la matrice de ciment. Tous les deux sels d'ammonium étudiés sont capables d'endommager significativement le béton. Le nitrate d'ammonium produit la décalcification rapide, avec des implications possibles quant à la dépassivation du renfort. Le sulfate d'ammonium cause le gonflement fort d'échantillon, qui affaiblira inévitablement la matrice de ciment, et cette détérioration est rapidement accentuée par le lavage extérieur. Donc le nettoyage par l'abattage hydraulique ne devrait pas être employé sur le béton exposé au sulfate d'ammonium.

5.3. Choix des paramètres :

Les paramètres retenus sont :

- **Influence du type de ciment :** trois types de ciments ont été réalisés CEM I, CEM III et CEM V. En ce qui concerne le ciment, nous avons voulu comparer l'action du Ciment Portland (type CEM I), relativement bien étudié, à celle du ciment aux laitiers (type CEM III) et du ciment au laitier et aux cendres (CEM V) dont le processus d'hydratation diffère sensiblement préconisés dans les conditions agressives afin d'évaluer leurs influences sur le comportement des mortiers vis-à-vis de la durabilité.
- **Influence du rapport E/C :** Il n'est pas possible de parler d'une matrice cimentaire sans eau de gâchage. Pour cela nous avons considéré trois rapports E/C ; 0,4, 0,5 et 0,6. Les valeurs du rapport E/C ont trouvé dans la gamme de littérature entre 0,4 et 0,6 afin d'adresser l'influence de ce rapport sur les caractéristiques des mortiers.

5.4. Formulation des mélanges :

Le mortier témoin, est constitué, en masse, d'une partie de ciment (450 kg/m^3), de 3 parties de sable et d'une demi-partie d'eau.

La confection et le malaxage des mortiers ont été réalisés selon la norme NF P18-403. Les mortiers obtenus ont été réalisés pour l'étude des performances des mortiers durcis. Au total 9 formulations ont été étudiées.

Nous avons réalisé des combinaisons des paramètres cités dans le tableau 5.1 afin d'étudier non seulement l'effet du type de ciment sur les performances des mortiers à l'état durci, mais aussi d'évaluer l'effet du rapport E/C sur les caractéristiques mécaniques ainsi que sur la durabilité de ces mélanges.

Tableau 5.1 : Les matériaux composant nos mélanges ainsi que les fractions de chacun d'eux

N	Type de ciment	E/C	Ciment (kg/m ³)	SP (%)	Sable (Kg/m ³)	Eau (l)
1	CEM I	0,4	450	1%	1350	180
2		0,5	450	1%	1350	225
3		0,6	450	1%	1350	270

4	CEM III	0,4	450	1%	1350	180
5		0,5	450	1%	1350	225
6		0,6	450	1%	1350	270
7	CEM IV	0,4	450	1%	1350	180
8		0,5	450	1%	1350	225
9		0,6	450	1%	1350	270

5.5. Résultats et discussions

5.5.1. Mortier sans traitement

5.5.1.1. Masse volumique des mortiers durcis

La figure 5.1 présente l'évolution de la masse volumique en fonction du rapport E/C, pour différents types de ciment.

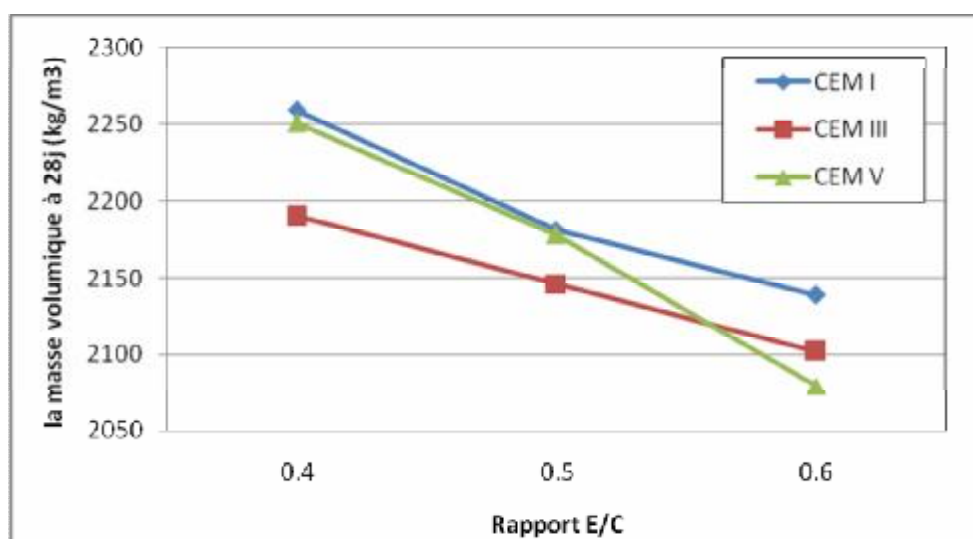


Figure 5.1 : Variation de la masse volumique en fonction du rapport E/C

On remarque que la masse volumique diminue avec l'augmentation du rapport E/C.

Les mortiers à base de CHF (CEM III) présentent des masses volumiques plus faibles que les mortiers à base du CPA (CEM I). Par contre le ciment CEM V présente des masses superposables avec le ciment CPA (CEM I) pour des rapports compris entre 0,4 et 0,5. Au-delà de 0,5 on obtient les plus faibles masses volumiques quelque soit le type du ciment. D'une manière générale, les courbes de la figure 5.1 sont décroissantes avec le rapport E/C.

Le type du ciment n'est donc pas le seul paramètre à prendre en compte pour expliquer la variabilité des masses volumiques.

On peut expliquer cette variation des masses volumiques par la capacité d'adsorption d'eau de particules très fines (ajouts dans les ciments) : en effet, une finesse plus élevée adsorbe plus d'eau. Par conséquent, on peut attribuer une partie des résultats obtenus à ce phénomène.

Les valeurs de la masse volumique des mélanges sont supérieures pour un rapport E/C=0,4. Ceci a prouvé que c'est la teneur en eau optimale pour produire un mortier bien compact. Un accroissement du rapport E/C a eu comme conséquence une diminution du matériel solide.

5.5.1.2. Porosité

La figure 5.2 présente la variation de la porosité en fonction E/C des mortiers CEM I, CEM III, CEM V. On constate que les mortiers, dont le rapport E/C est le plus élevé (0.6), présentent également la porosité la plus grande, donc la porosité augmente avec l'augmentation du rapport E/C.

Les mortiers à base de ciment CEM I présente le même comportement que les mortiers à base de ciment CEM V.

Par contre que les mortiers à base de ciment CEM III sont très sensibles à la variation du rapport E/C, en présentant les deux valeurs extrêmes (minimales et maximales).

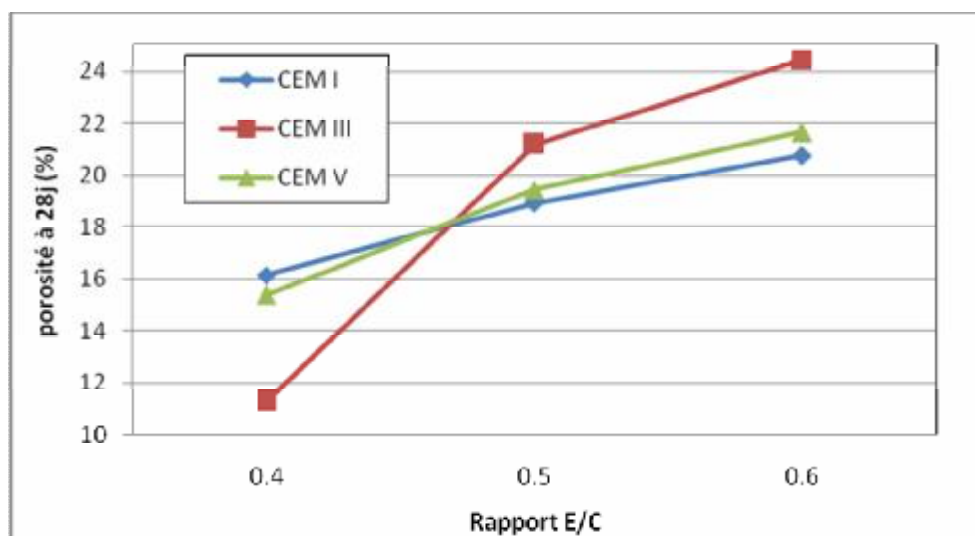


Figure 5.2 Variation de la porosité en fonction du rapport E/C

Nous pouvons observer, en premier lieu, que la porosité des mortiers CEM III est élevée avec un rapport E/C = 0,6. Ceci indique que la capacité de remplissage de la porosité par la formation de produits hydratés est plus importante que pour les ciments CEM III et CEM V avec un E/C = 0,6, en raison des différences dans leur processus d'hydratation : le laitier présent à 85% dans le ciment CEM III/C présente une hydratation lente et par conséquent incomplète à 28 jours alors que le clinker portland présent à 97% dans le ciment CEM I s'hydrate de manière quasi-complète à cette échéance. Le volume d'hydrates produits est donc plus faible dans le cas du ciment CEM III. Lorsque le rapport E/C augmente, il apparaît que la porosité augmente et d'une façon considérable pour le ciment CEM III. Ceci peut être attribué à la réduction du volume d'hydrates produits (pour un rapport E/C = 0,4 ce rapport est insuffisant pour produire les hydrates). Par ailleurs, nous constatons dans le cas du mortier de CEM V, la porosité des mortiers varie peu par rapport à celle du mortier CEM I pour différents rapports E/C (le ciment CEM V présente un comportement similaire à CEM I mais les différences entre les deux ciments sont atténuées). Ceci indiquant que le ciment CEM V est plus efficace pour le remplissage de la porosité.

Les figures précédentes présentent respectivement la variation de masse et de porosité en fonction du rapport E/C. On constate que la masse volumique et la porosité sont très influencées par le rapport E/C. La masse volumique passe par un maximum pour un rapport E/C = 0,4 alors que la porosité passe par un minimum pour le même rapport E/C et ce pour un même type de ciment CEM III. Au-delà de 0,4, on observe une chute progressive de la masse volumique et une augmentation de la porosité jusqu'à atteindre une valeur très importante.

5.5.1.3. Résistances mécaniques

a) Influence du type de ciment

Les figures 5.3, 5.4 et 5.5 suivantes illustrent les résistances obtenues en fonction du type de ciments, pour différents rapports E/C.

L'examen de ces figures, nous montre que le ciment contenant des cendres volantes et du laitier (CEM V) a enregistré à 28 et 56 jours des résistances supérieures aux autres mortiers et pour différents rapports E/C.

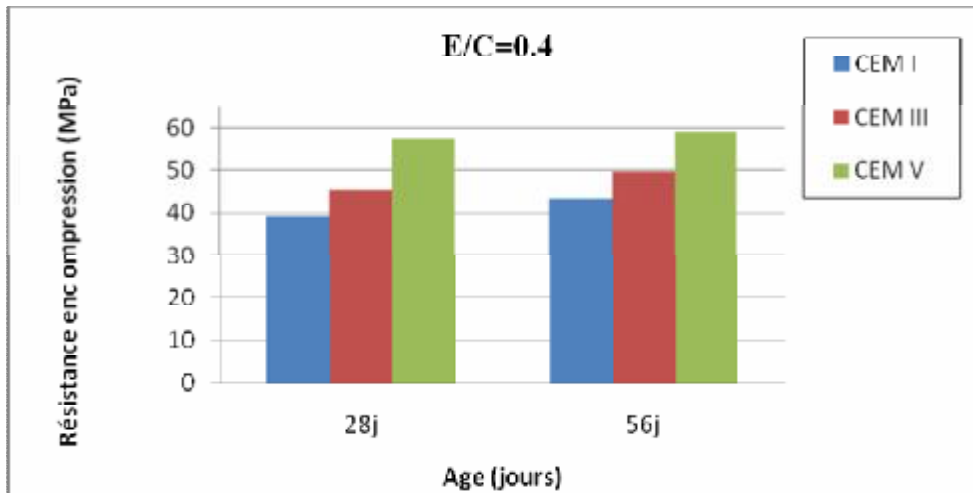


Figure 5.3 : Variation de la résistance à la compression pour $E/C=0,4$

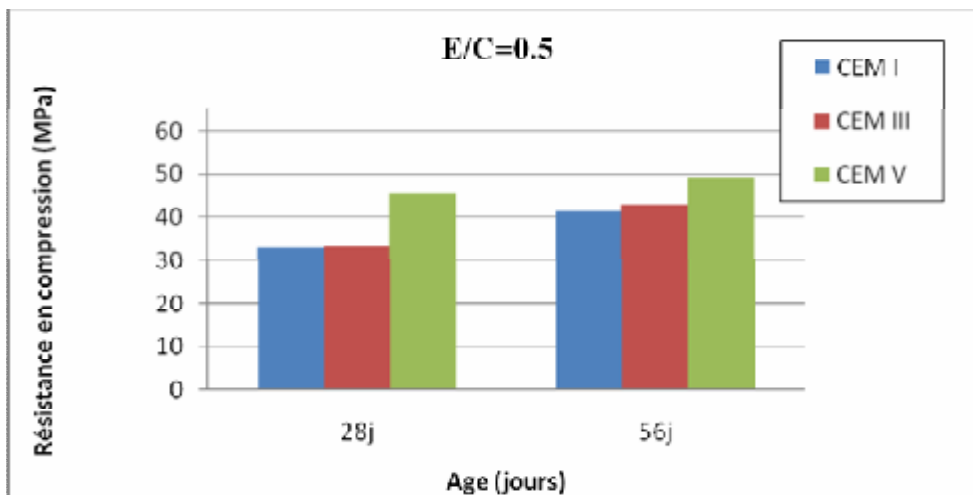


Figure 5.4 : Variation de la résistance à la compression pour $E/C=0,5$

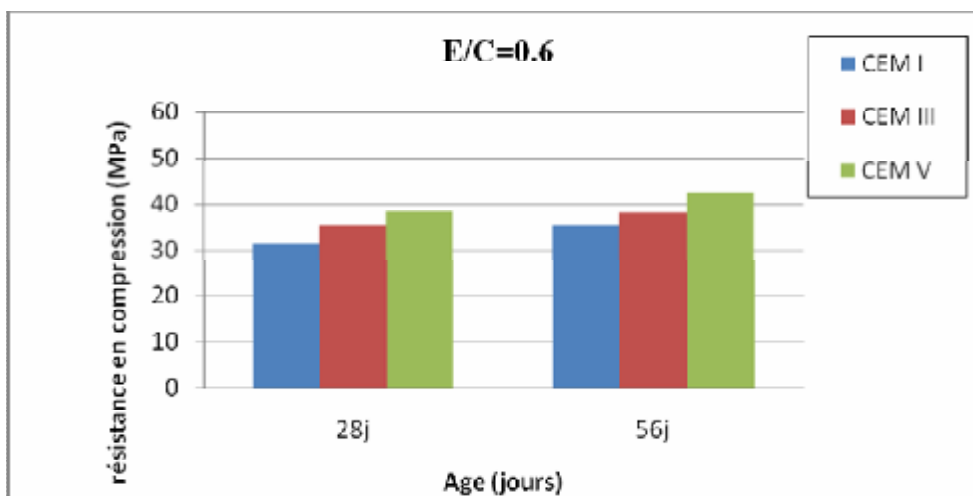


Figure 5.5 : Variation de la résistance à la compression pour $E/C=0,6$

L'allure des histogrammes entre 28 jours et 56 jours montre un accroissement des résistances continu avec le temps, mais sans changement dans l'ordre de classement relatif en fonction du rapport E/C pour le CEM V. La cinétique de durcissement n'est cependant pas la même pour tous les mortiers, les augmentations de résistances durant cette période étant plus grandes pour le ciment CEM V que pour les autres.

Il apparaît que la contribution de l'hydratation du ciment varie d'un ciment à un autre. Nos résultats confirment ainsi le fait que l'intensité des variations de la résistance à la compression est fortement corrélée au type du ciment et au dosage en eau.

b) Influence du rapport E/C

Les résistances à la compression ont été déterminées à 28 et 56 jours sur les mortiers. Les courbes des figures 5.6, 5.7 et 5.8 présentent la variation de la résistance à la compression pour différents rapports E/C. L'examen de ces figures, nous montre que le mortier avec un rapport E/C = 0.6 a développé les plus faibles résistances pour différents types de ciment.

L'effet du rapport E/C est fortement significatif sur la résistance à la compression dans tous les mélanges et a le plus grand effet sur la résistance. La résistance a diminué, à mesure que le rapport E/C augmentait.

Cependant, pour différents types de ciment, l'augmentation de la teneur en eau cause l'augmentation de la porosité avec une diminution d'accompagnement des résistances à la compression.

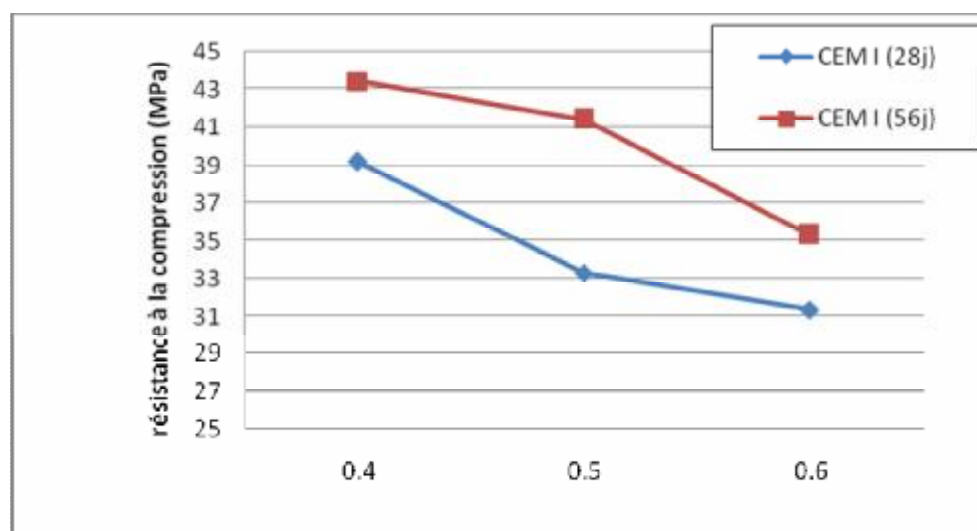


Figure 5.6 : Variation de la résistance à la compression du ciment CEM I

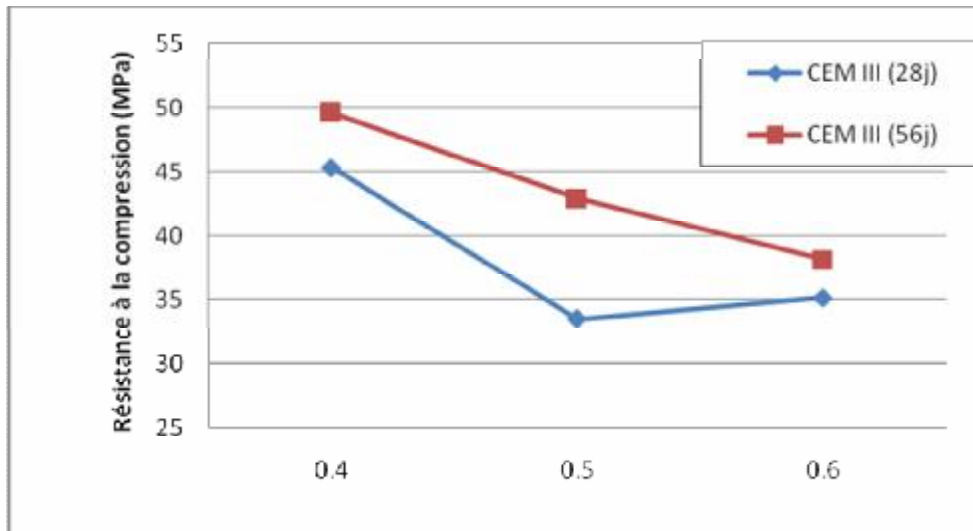


Figure 5.7 : Variation de la résistance à la compression du ciment CEM III

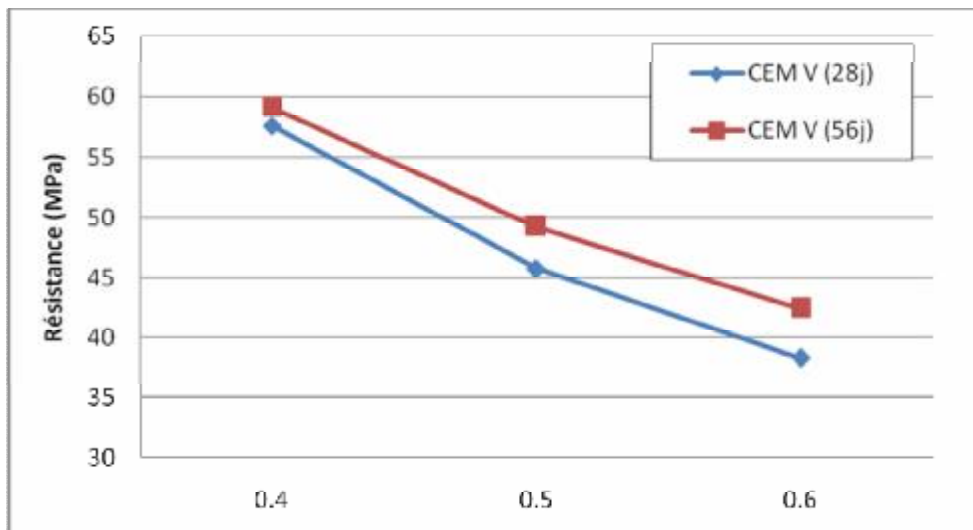


Figure 5.8 : Variation de la résistance à la compression du ciment CEM V

Les courbes donnant les résistances à la compression en fonction du rapport E/C, nous constatons que lorsque le rapport E/C croît cela conduit à un abaissement des résistances. Ce résultat semble logique si on se réfère à la littérature.

La résistance à la compression est inversement proportionnelle au rapport E/C, cela comme l'énonce la loi de Bolomey. Les résistances mécaniques sont affectées par le pouvoir de rétention de l'eau par les ajouts, plus la quantité d'eau de gâchage augmente plus les résistances obtenues sont faibles.

Les résultats de la résistance présentés, montrent une diminution de la résistance avec l'augmentation du rapport E/C, ceci est en conformité avec l'usage des SP qui deviennent moins utiles lorsque l'eau de gâchage est abondante.

5.5.2. Mortiers traités

Dans les paragraphes précédents, nous avons évalué l'effet du type de ciment ainsi le rapport E/C sur les performances des mortiers et nous avons démontré que cette influence s'exprime différemment pour chacune de ces propriétés. Afin d'approfondir notre travail sur ce sujet, nous avons jugé utile d'étudier la résistance chimique des mortiers exposés à un milieu agressif dans la mesure où cette résistance implique aussi les propriétés de la porosité que la qualité et la quantité des liaisons dans la matrice cimentaire. Ainsi, l'objectif est d'évaluer l'influence des différents ciments et du rapport E/C des mortiers vis-à-vis d'un environnement agressif en relation étroite avec la contribution de ces mêmes mortiers aux performances physiques et mécaniques.

Pour cela, nous nous sommes orientés vers des essais permettant une détermination de la dégradation du matériau afin que cette dernière puisse être reliée aux caractéristiques mesurées. Notre choix s'est porté sur un essai de dégradation accélérée des mortiers par une solution concentrée de nitrate d'ammonium. Cet essai met en jeu un mécanisme chimique de dissolution-précipitation des composants de la matrice cimentaire similaire à plusieurs processus de lixiviation et en particulier celui engendré par les eaux faiblement minéralisées. Il permet donc d'évaluer les performances de durabilité des mortiers tout en étant rapide et simple.

Les paramètres permettant d'évaluer la durabilité des mortiers sont les suivants :

- ü Variation de la porosité et de la masse volumique apparente ;
- ü Modification de la résistance mécanique ;
- ü Profondeur de la zone dégradée ;

5.5.2.1. Masse volumique

Les masses volumiques des mortiers ont été déterminées à l'âge de 56 jours après un traitement de 28 jours, de façon à observer la perte de masse due à l'agression par le nitrate d'ammonium (Figures 5.9, 5.10 et 5.11).

Le tableau 5.2 regroupe tous les résultats de la variation de la masse volumique.

Tableau 5.2 : Masse volumique en (Kg/m^3)

Type de ciment	CEMI			CEMIII			CEMV		
Rapport E/C	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
Eprouvette non traitée	2259	2181	2139	2190	2146	2102	2251	2178	2079
Eprouvette traitée	1986	1930	1845	2004	1974	1999	2009	1905	1798
Perte de masse	273	251	294	186	172	13	103	273	281

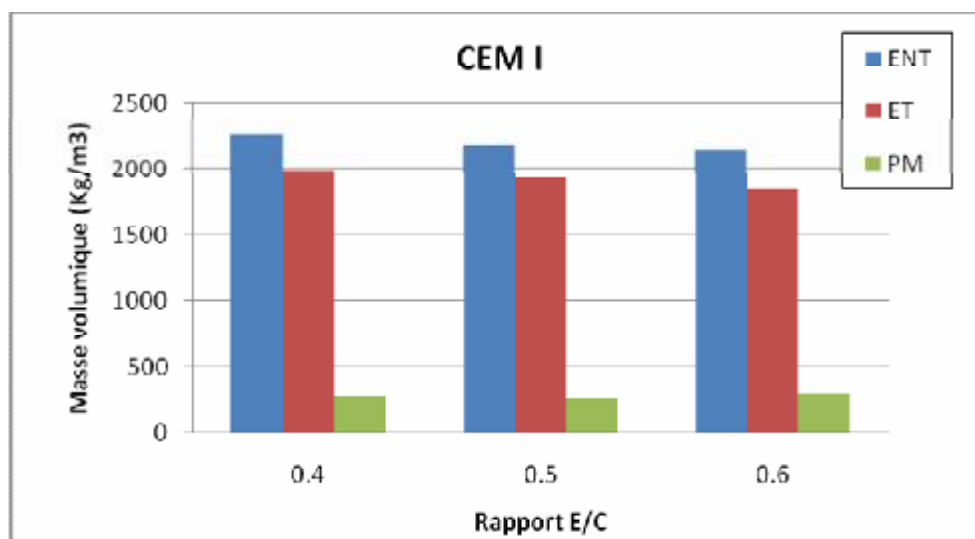


Figure 5.9 : Masse volumique en fonction du rapport E/C pour CEMI

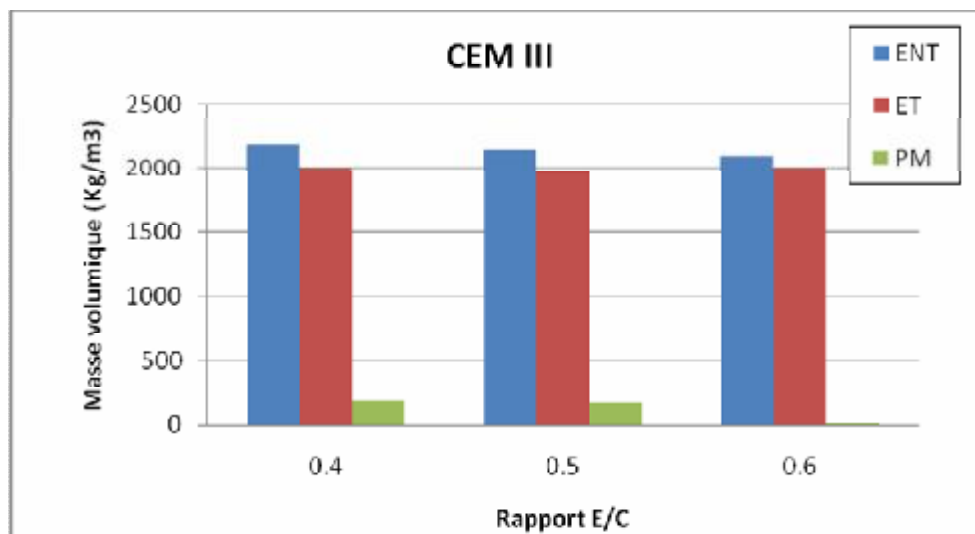


Figure 5.10 : Masse volumique en fonction du rapport E/C pour CEMIII

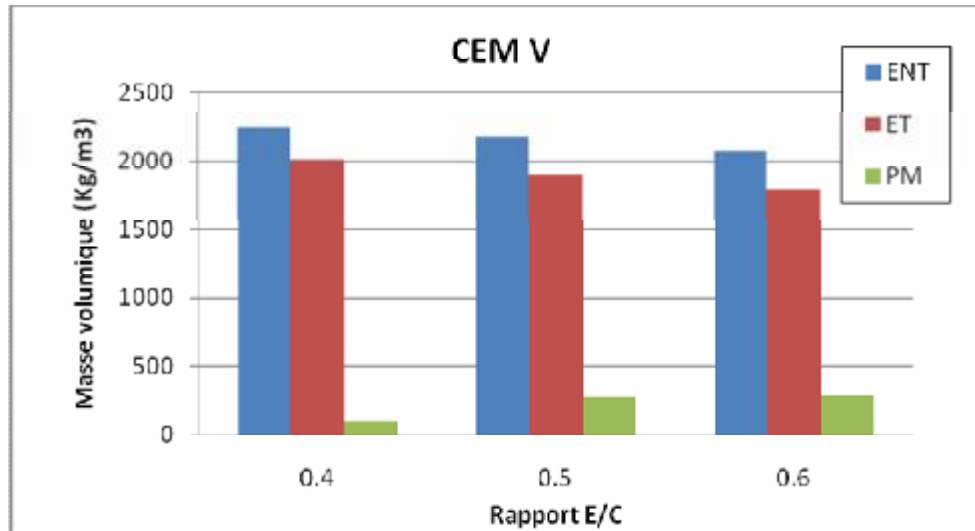


Figure 5.11 : Masse volumique (Kg/m^3) en fonction du rapport E/C pour CEMV

On remarque que la masse volumique diminue avec l'augmentation du rapport E/C.

Les mortiers à base de CHF (CEMIII) se dégradent moins que les mortiers à base du CPA (CEMI).

5.5.2.2. Porosité en fonction du rapport E/C

La lixiviation des éprouvettes sous solution de nitrate d'ammonium conduit à l'apparition d'une zone périphérique dégradée dont l'épaisseur augmente suivant le temps et les paramètres d'influence.

L'observation des éprouvettes nous montre deux zones nettement distinctes, une zone saine au centre et une zone dégradée en périphérie. Donc nous pouvons facilement suivre l'évolution de la zone de dégradation au cours du temps. La zone dégradée avance lentement au centre de l'éprouvette

Le tableau 5.3 fournit les résultats de porosité accessible à l'eau des mortiers déterminés à 28 jours de traitement, de façon à observer l'augmentation de la porosité due à l'agression par le nitrate d'ammonium.

Tableau 5.3 : Porosité en (%) mesurée à 28 jours de traitement.

Type de ciment	CEMI			CEMIII			CEMV		
Rapport E/C	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
Eprouvette non traitée	16.15	18.92	20.78	11.26	21.19	24.44	15.38	19.46	21.66
Eprouvette traitée	27.43	30.50	32.33	25.31	27.58	30.00	26.30	29.54	32.85
Gain de porosité	11,28	11,58	11,55	14.05	6.39	5.56	10.92	10.08	11.19

En mesurant la porosité des échantillons témoins (non dégradés) et ceux traités aux agents agressifs, on constate d'après les figures 5.12, 5.13 et 5.14 que l'attaque du nitrate d'ammonium augmente la porosité du mortier, et elle croit autant que le rapport E/C est élevé.

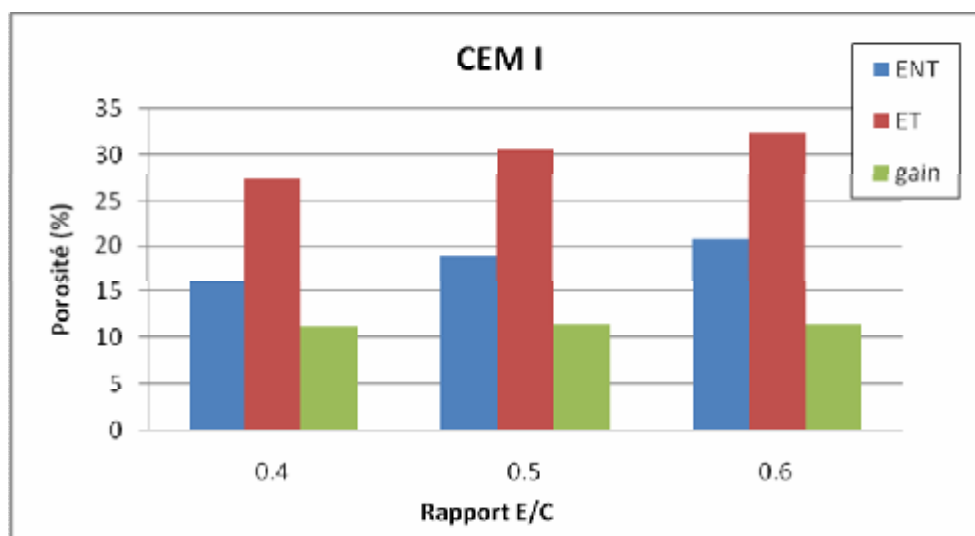


Figure 5.12 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour CEM I

On constate tout d'abord que les mortiers dont le rapport E/C est le plus élevé (0.6) présentent également la porosité la plus grande, donc la porosité augmente avec l'augmentation du rapport E/C.

Ensuite, en comparant directement les différents types de ciment, on peut noter que le CEMIII (CHF) donne la plus grande porosité en éprouvette témoins, mais il n'y a pas un grand gain après dégradation, vu que le CEMI (CPA) sans additions minérales gagne le plus en porosité dans ce cas d'agression.

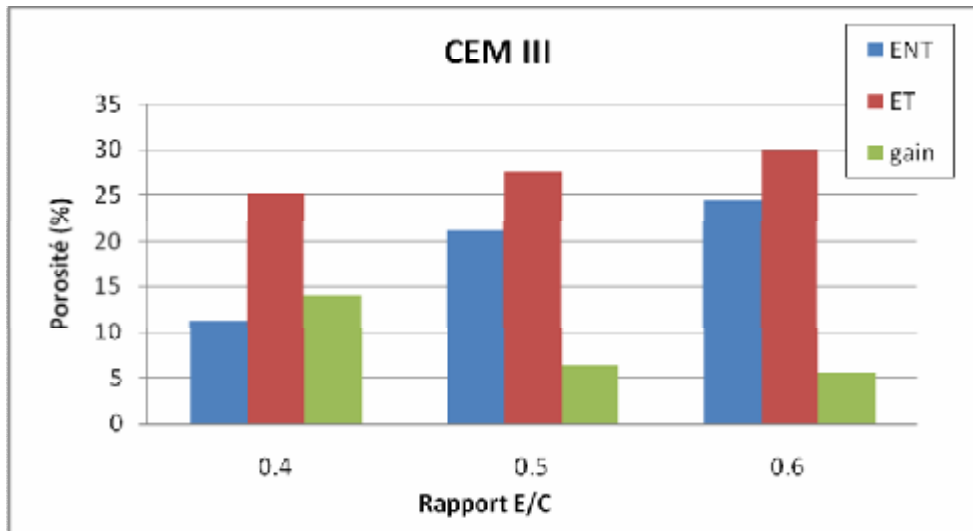


Figure 5.13 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour CEMIII

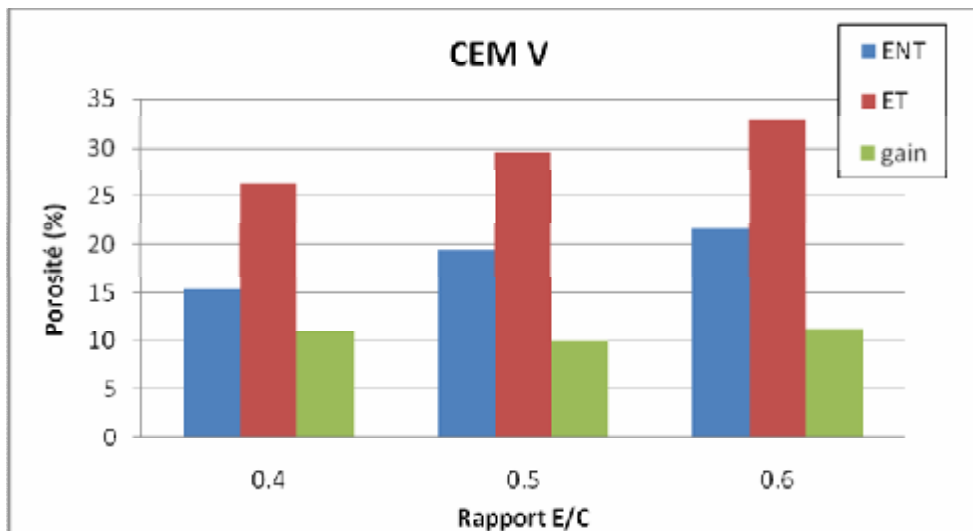


Figure 5.14 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour CEMV

Après la dégradation chimique, on observe que l'échantillon a eu non seulement une augmentation de la porosité mais aussi une diminution de volume et de la masse.

Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par une confrontation aux travaux antérieurs qui donne des résultats très concordants.

5.5.2.3. Profondeur dégradée en fonction du temps

Cette partie de l'étude comprend une caractérisation de la profondeur dégradée.

La profondeur dégradée est observée à des échéances de 4, 7, 14, et 28 jours de traitement, et les valeurs obtenues sont regroupées à partir des données du tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Profondeur dégradée en (mm)

Nombre de jours	Profondeur dégradée (mm)			
	4 jours	7 jours	14 jours	28 jours
CEMI(0,6)	0,00	0,65	3,270	4,35
CEMI(0,5)	0,40	1,15	2,05	3,60
CEMI(0,4)	0,00	0,65	1,80	3,20
CEMIII(0,6)	2,30	2,80	3,20	5.15
CEMIII(0,5)	2,70	3,20	3,45	4.35
CEMIII(0,4)	1,90	2,30	2,55	3.75
CEMV(0,6)	0,65	1,80	2,70	5,20
CEMV(0,5)	0,74	1,55	2,45	4,65
CEMV(0,4)	0,90	1,30	1,80	3,95

Par comparaison à d'autres agressions, le nitrate d'ammonium ne réagit pas avec la chaux pour former une couche protectrice qui ralentit la vitesse de la pénétration comme rapportée dans la littérature.

Les figures 5.15 à 5.17 présentent la variation de la profondeur dégradée, des trois ciments, mesurée après une immersion dans une solution agressive de nitrate dammonium en fonction du temps et pour différents rapport E/C.

Pour les rapports $E/C = 0.4$ et $E/C = 0.5$ le CEMIII présente la profondeur la plus élevée.

Le mortier à base de CHF se dégrade plus rapidement au jeune âge que celui à base du CPA et du CLC, mais à 28 jours les résultats se rapprochent. On constate que les mélanges à base de ciment CLC sont plus profondément atteints que ceux à base de CPA et CHF, ils donnent des profondeurs plus intenses.

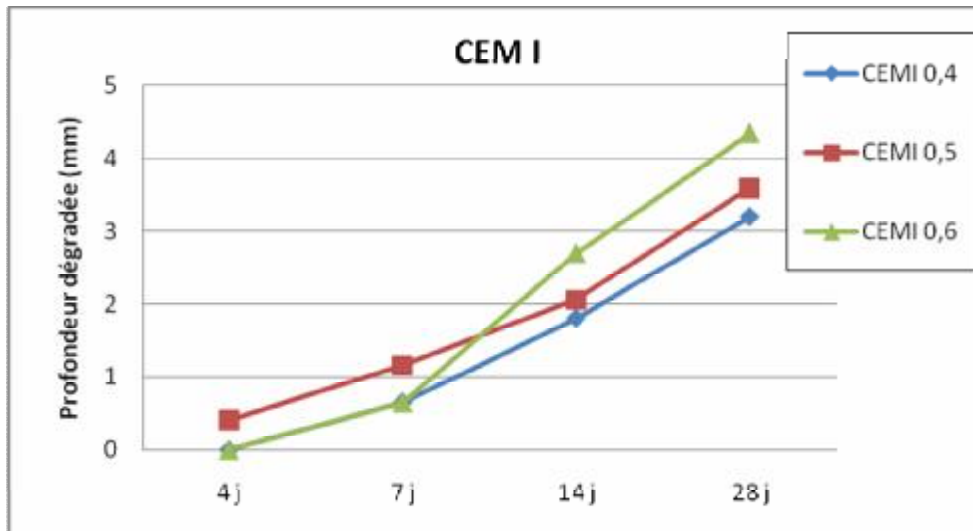


Figure 5.15 : Profondeur dégradée en fonction du temps pour CEMI

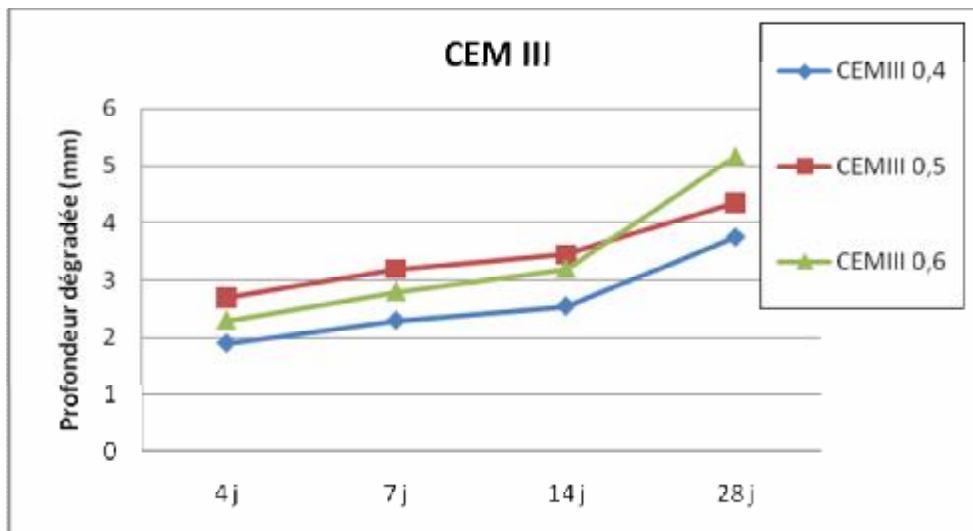


Figure 5.16 : Profondeur dégradée en fonction du temps pour le CEM III

La profondeur de dégradation croît avec l'augmentation du rapport E/C. Les mortiers à faible rapport E/C résistent plus mieux aux agressions chimiques. Moins le mortier est résistant, plus la profondeur dégradée est élevée.

On remarque que la profondeur dégradée augmente avec le l'augmentation du rapport E/C, sauf pour le cas de CEM III qui présente une profondeur dégradée minimale pour le rapport E/C = 0,6.

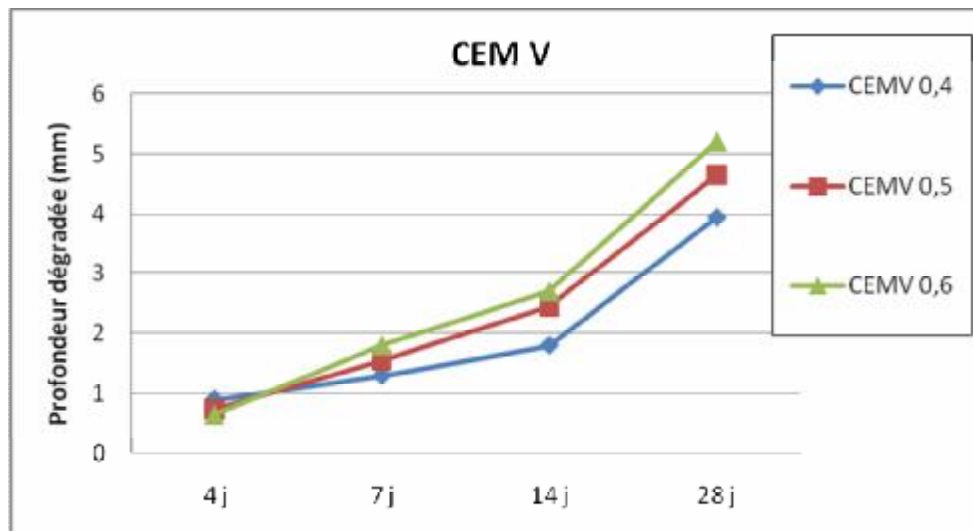


Figure 5.17 : Profondeur dégradée en fonction du temps pour le CEM V

Les résultats confirment, en premier lieu, qu'indépendamment du type de ciment, les mortiers se distinguent en fonction du rapport E/C. Les mortiers à fort dosage en eau présentent des profondeurs dégradées plus élevées que celles des mortiers à faible dosage en eau, quelle que soit le type de ciment.

La réduction de la profondeur de dégradation peut être attribuée à la réaction pouzzolanique et à la consommation de la portlandite issue de l'hydratation du ciment pour former de nouveaux C-S-H plus résistants chimiquement au nitrate d'ammonium. Notons que ces derniers peuvent être différents de ceux issus de l'hydratation de clinker portland. Cependant lorsque le ciment utilisé est de type CEM III, l'absence de portlandite dans les produits hydratés formés empêche partiellement ou totalement le développement d'une réaction pouzzolanique avec la silice réactive de cette addition.

Voire de réduire, la profondeur dégradée des mortiers même si la porosité augmente, uniquement lorsque le ciment utilisé est de type CEMI. Cependant, lorsque le ciment utilisé est de type CEM III, la profondeur dégradée augmente avec la porosité comme pour les autres additions

Notons que pour une porosité équivalente, les mortiers à base de ciment CEM III présentent une résistance chimique plus élevée à l'attaque chimique que ceux à base de ciment CEMI. Ceci doit être attribué à la nature des produits hydratés formés par chaque ciment et en particulier à la présence ou non de portlandite.

Pour un type de ciment, la résistance chimique diminue avec la diminution du volume d'hydrates produits consécutivement à la diminution du dosage en ciment.

Le volume hydrate produit ne permet pas d'expliquer la variation de la résistance chimique. La plus grande profondeur dégradée des mortiers à base de ciment CEM I peut être expliquée par la capacité du NH_4NO_3 à réagir avec la portlandite diminuant ainsi facilement la réserve alcaline du ciment CEM I. De plus, il est probable que la lixiviation de la portlandite, susceptible d'altérer les propriétés de transfert des mélanges contribue aussi à augmenter la porosité au cours de l'attaque et à favoriser ainsi la cinétique de dégradation chimique. En particulier les mortiers à base de ciment de type CEM I, l'augmentation de la porosité de la zone lixiviée contenant initialement de la portlandite, peut accélérer la diffusion de la solution agressive et des produits solubles formés. A l'inverse, pour les mortiers de ciments CEM III, la dégradation des hydrates majoritaires que sont les C-S-H va créer des microporosités qui vont influencer le phénomène d'attaque de manière très faible. Il est probable que les particules de ciment CEM III anhydres contribuent également à la résistance chimique des mortiers.

Cette corrélation montre clairement que toute la quantité de ciment présente dans le mortier participe à la résistance chimique indépendamment de l'avancement du processus d'hydratation (plus complet pour le ciment CEM I que pour le ciment CEM III) et indépendamment de la nature des produits hydratés formés (présence ou absence de portlandite). Autrement dit, aussi bien les grains anhydres que les produits hydratés constituent la réserve alcaline des mortiers qui résiste à l'attaque chimique.

Ceci permet d'expliquer la faible corrélation constatée entre la résistance chimique et la porosité ou le remplissage de la porosité qui sont des facteurs dépendant directement de l'ampleur du processus d'hydratation.

Il en résulte donc que le dosage en ciment est un paramètre de premier ordre pour évaluer la résistance chimique des mortiers.

5.5.2.4. Résistance mécanique en mode traité

Cette partie présente les résultats des essais de compression du mortier qui permettent d'évaluer le comportement mécanique résiduel en compression du mortier à l'état dégradé. Le but est d'obtenir la résistance maximale du matériau dégradé.

La résistance mécanique a été déterminée à 28 et 56 jours pour les éprouvettes témoins et à 28 jours d'immersion pour les éprouvettes traitées, les résultats sont regroupés dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et traitées).

Eprouvette	Résistance à la compression (MPa)		
	Témoin à 28 jours	Témoin à 56 jours	éprouvette traitée après 28 jours
CEMI(0,6)	31.35	35.32	21.34
CEMI(0,5)	33.33	41.14	21.90
CEMI(0,4)	39.18	43.43	39.28
CEMIII(0,6)	35,18	38,15	24.16
CEMIII(0,5)	33.51	42.96	28.37
CEMIII(0,4)	45,33	49,61	36.35
CEMV(0,6)	38,29	42,46	16.74
CEMV(0,5)	45.76	49.23	23.87
CEMV(0,4)	57,59	59,10	45.97

Les figures 5.18 à 5.20 présentent les résultats obtenus des résistances mécaniques des éprouvettes témoins et des éprouvettes après 28 jours de traitement pour les différents types de ciment à différents rapports E/C.

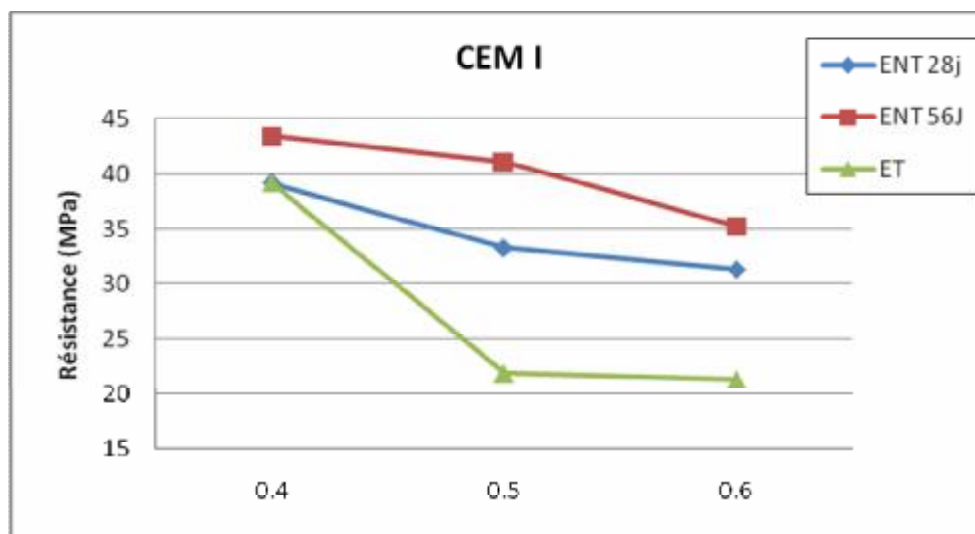


Figure 5.18 : Résistance mécanique en fonction du rapport E/C pour CEMI

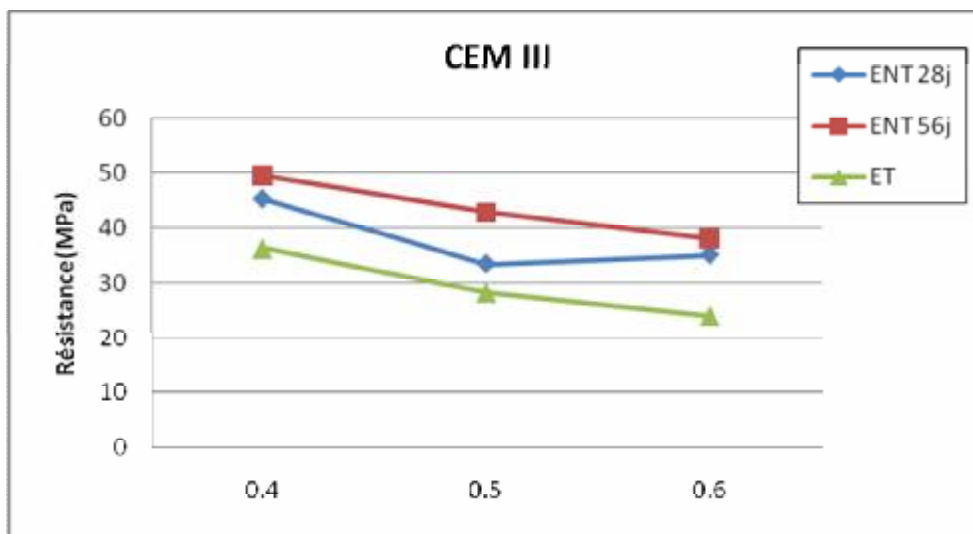


Figure 5.19 : Résistance mécanique en fonction du rapport E/C pour CEM III

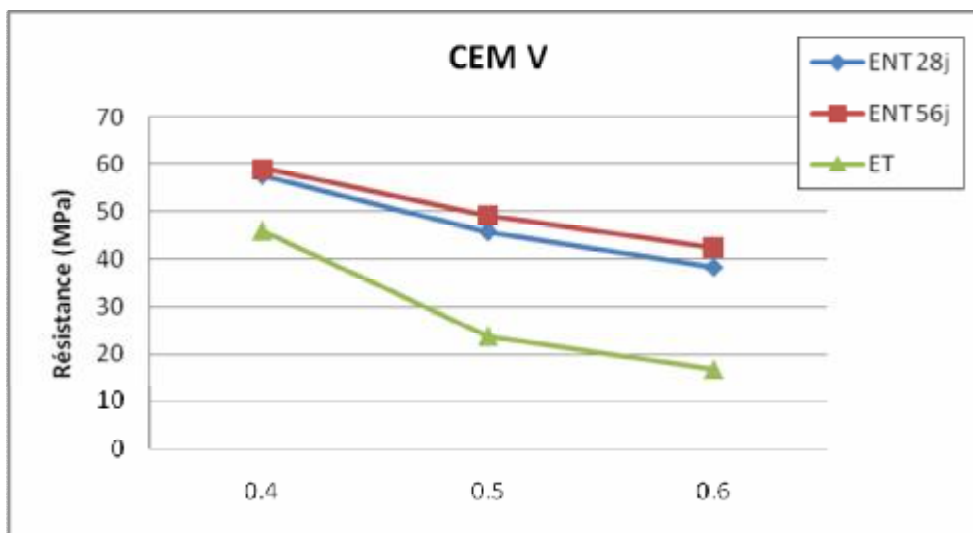


Figure 5.20 : Résistance mécanique en fonction du rapport E/C pour CEM V

On constate que les mortier à $E/C = 0.4$ présentent un bon maintien de la résistance mécanique.

Les mortiers à base de CHF présentent une résistance légèrement supérieur par rapport aux mortiers à base du CPA.

On peut constater clairement que les éprouvettes immergées présentent une porosité très élevée, et présentent également des résistances inférieures par rapport aux éprouvettes non immergées.

On constate que la porosité augmente avec l'augmentation de la profondeur dégradée sauf pour le CEM III.

5.6. Conclusion

On constate que la dégradation chimique fait diminuer non seulement la résistance à la compression du mortier dégradé mais fait aussi changer son comportement. Comme indiqué dans la littérature, quand le matériau cimentaire est lixiavié, les hydrates sont dissous et les produits diffusés vers l'environnement.

Ce phénomène entraîne une augmentation de la porosité dans le matériau et une diminution de la cohésion entre les granulats. D'autre part, il provoque des pertes de rigidité et de résistance à la compression, et d'autre part, il rend au matériau dégradé un comportement contractant et de plus en plus déformable avec des déformations anélastique.

Conclusion générale

Dans la première partie de ce mémoire, les différents composants des matériaux cimentaires ont été passés en revue. Le rôle et les effets des additions et adjuvants, familiers au praticien ont été explicités. Contrairement aux idées reçues, leurs influences dépendent des interactions avec d'autres composants. De plus, les résultats expérimentaux relevés dans la littérature ont montré une grande disparité de leurs comportements.

C'est donc dans ce cadre que s'est insérée cette thèse sur l'influence des additions minérales en présence de liants hydrauliques adjuvés. Trois campagnes d'essais expérimentaux ont été effectuées en vue de conforter ou compléter les éléments bibliographiques présentés. Les additions ont été caractérisées par leur finesse, leur masse volumique et leur nature minéralogique.

L'influence de deux additions minérales (les fillers calcaires et les cendres volantes) a été étudiée et discutée à partir de nombreux essais sur mortiers. Pour chacune d'elles, ce comportement des mélanges à l'état frais (masse volumique, maniabilité, air occlus) qu'à l'état durci (performances mécaniques) à différentes échéances pour différents taux de substitution est analysé. Compte tenu du grand nombre de paramètres retenus, seulement un ciment et un SP ont été étudiés.

Les mortiers ont été confectionnés avec un rapport $E/L = \text{constant}$.

Cette première campagne d'essais a permis de confirmer un certain nombre de résultats relevés dans la littérature. Une base de données expérimentales a ainsi été mise en place. Certains résultats relevés dans la bibliographie sont confirmés.

Concernant les caractéristiques intrinsèques des mélanges élaborés, il se dégage de l'étude que le dosage est, à courts termes, un paramètre de premier ordre, contrairement à la nature minéralogique de l'addition. Les résistances sont nettement favorisées par l'introduction de l'addition. De plus, l'effet de dilution traduisant l'augmentation du rapport E/L avec le taux de substitution est toutefois compensé par l'effet bénéfique de l'addition.

Sur le plan général, l'hydratation du ciment est favorisée par la présence d'une fine minérale avec sa finesse et son dosage, ce point est à nuancer dans le cas des cendres volantes, puisqu'un effet retardateur est observé.

Les mesures de résistance mettent en évidence l'effet bénéfique des additions minérales. Néanmoins, la quantification de cet effet sur les performances mécaniques n'est pas aisée qu'à partir des mesures de calorimétrie. Il n'est pas en effet possible de définir un « degré de résistance » correspond à un taux de substitution. Cette difficulté peut être écartée en confectionnant des mortiers avec des additions suffisamment grossières afin que les effets de surface qu'elles engendrent restent négligeable (effet de germination provoqués par l'addition minérale).

La deuxième campagne d'étude concernant l'influence du mode de conservation et de certains adjuvants dans les mortiers avec cendre volante, des hypothèses ont dû être formulées. Leur validité demanderait à être vérifiée par des essais supplémentaires. Les conclusions suivantes peuvent être formulées.

Ni le mode de conservation, ni l'emploi du superplastifiant ne modifient l'effet physique à 1 et 2 jours. Leurs effets sont pris en compte dans la résistance du mortier de référence.

Nous avons ensuite quantifié l'effet du superplastifiant et du mode de conservation sur le surcroît de résistance pouzzolanique. Le superplastifiant favorise le développement de la réaction pouzzolanique seulement si le mortier est conservé dans l'eau. Dans le cas contraire (conservation dans l'air), son action est négligeable.

De manière générale, la conservation sèche n'est pas favorable à la réaction pouzzolanique.

Ce surcroît de résistance en présence du superplastifiant est dû à la défloculation des grains de cendre, la défloculation des grains de ciment étant déjà prise en compte dans le mortier de référence.

La troisième campagne d'essais concernant l'influence de la nature du ciment avec trois rapports Eau/Ciment sur certaines propriétés des mélanges adjuvantés élaborés.

L'attaque chimique est la cause principale qui influence sur la durabilité des mortiers utilisés dans les agents agressifs. La durabilité des matériaux dans des matrices sévères peut être grossièrement classée en deux groupes :

- Dégradation du mortier qui ouvre des pores dans la structure et conduit à une perte de résistance.

- Production des phases expansives qui engendrent les contraintes internes et modifient l'aspect physico-chimique et minéralogique du mortier.

Cette étude nous a permis d'orienter notre champ d'investigation autour des mécanismes de dégradation des mortiers dans un environnement agressif : le nitrate ammonium.

La caractérisation des matériaux met en évidence le rôle prédominant du rapport E/C. Les changements des caractéristiques et de résistance mécanique sont obtenus pour des dégradations de mortiers de 3 à 49 jours. Ces changements sont observés particulièrement sur la profondeur de dégradation, la porosité, la masse volumique apparente et la résistance à la compression.

Les mécanismes de dégradation dus à l'agent agressif provoquent des dégradations internes du matériau.

En résumé l'influence d'une addition varie avec sa nature, le ciment de caractérisation et l'échéance de mesure ; le dosage de l'addition et l'échéance de mesure ; le dosage de l'addition ainsi que sa finesse sont également des paramètres de premier ordre.

Un certain nombre de pistes restent à explorer :

- Comment le degré d'hydratation évolue-t-il à long terme en présence d'additions minérales et adjuvants ? Le microscope électronique à balayage constitue un outil de choix permettant non seulement de quantifier le degré d'hydratation mais aussi de préciser la structuration des phases.
- Etude d'autres paramètres d'influence :
 - Finesse des additions avec un cobroyage poly additions, combinaison des différentes additions
 - Mesures d'autres réponses de mélanges élaborés.
 - Transposition au matériau béton.
- Quantification des efficacités du rôle des additions.

References bibliographiques

- [1] **Aitcin P.C.**, Concrete the most widely used construction material, Adam Neville Symposium on Concrete Technology, 2nd CANMET/ACI International Symposium on Advances in Concrete Technology, SP-154, Las Vegas, p. 257-266, 1995.
- [2] **Lea F.M.**, The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Ltd, London, 1970.
- [3] **Gosh S.N.**, Advances in Cement Technology, Pergamon Press Ltd, 1983.
- [4] **Humboldt K.D.H., Wedag A.G.**, L'évolution technologique du four rotatif avec préchauffeur à cyclones vers le four court, Pyrorapid, 1986.
- [5] **Vernet C.**, Séquence cinétique des réactions d'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse de chaux et de fillers calcaires, Proceeding of the 8^{me} Congrès International de la Chimie des Ciments. RIO de Janeiro-Brasil, V3 pp 70-74, 1986.
- [6] **Mehta P.K.**, Concrete Structure, Properties, and Materials, Prentice-Hall, 1986.
- [7] **Regourd M.**, L'hydratation du ciment Portland, Le béton hydraulique, Paris, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, p. 193-221, 1982.
- [8] **Double D.D.**, New development in understanding the chemistry of cement hydration, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A310, p. 53-66, 1983.
- [9] **Pliskin L.**, La fabrication du ciment, Edition Eyrolles, 1993.
- [10] **Regourd M.**, Microstructure et propriétés des ciments, mortiers et bétons, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, n^o 1/82-734, p. 41-49, 1982.
- [11] **Maggion R.**, Etude bibliographique sur l'hydratation et la structure du ciment, Centre de recherche sur les solides à organisations cristalline imparfaite, France, 1989.
- [12] **Bouraoui S.**, Effet des sulfates alcalins sur les propriétés des ciments avec et sans superplastifiant, Mémoire de maître ès Sciences appliquées, Département de génie Civil, Université de Sherbrooke, Canada, 115 p, 1997.
- [13] **Aitcin P.C.**, La compatibilité ciment/superplastifiant, Rapport interne, Chaire industrielle en technologie du béton, Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Canada, J1K 2R1, PQ, Canada, 29 p, 1996.
- [14] **Baalbaki M.**, Influence des interactions du couple ciment-adjuvant dispersant sur les propriétés des bétons, Thèse de doctorat ès science, université de Sherbrook, Canada,

1998.

- [15] **Locher F.W., Richartz W., Sprung S.**, Studies on the behavior of C_3A in the early stages of cement hydration, Seminar on the Reaction of Aluminates During the Setting of Cements, Eindhoven, Netherlands, April 13-14, Ed. Cembureau, 1980.
- [16] **Older I., Wonneman R.**, Hydration of C_3A in Portland cement in the presence of different forms of calcium sulfate, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. IV, p. 510-513, 1980.
- [17] **Neville A.M.**, Propriétés des bétons, traduction CRIB, p. 229-253, Edition Eyrolles, 2000.
- [18] **Bagel L.**, Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume, Cement and Concrete Research, 28 [7], P. 1011-1022, 1998.
- [19] **Escalante J.I., Gómez L.Y., Johal K.K., Mendoza G., Mancha H., Méndez J.**, Reactivity of blast furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, Cement and Concrete Research, 31 [10], P. 1403-1409, 2001.
- [20] **Pane I., Hansen W.**, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, Cement and Concrete Research, 35 [6], P. 1155-1164, 2005.
- [21] **Gollop R.S., Taylor H.F.W.**, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends, Cement and Concrete Research, 26 [7], P. 1029-1044, 1996.
- [22] **Taylor H.F.W.**, Cement chemistry. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [23] **Biernacki J.J., Richardson J.M., Stutzman P.E., Bentz D.P.**, Kinetics of Slag Hydration in the Presence of Calcium Hydroxide, Journal of the American Ceramic Society, 85 [9], P. 2261-2267, 2002.
- [24] **Luke K., Glasser F.P.**, Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements, Cement and Concrete Research, 17 [2], P. 273-282, 1987.
- [25] **Nguyen T.S.**, Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires. Thèse de Doctorat, université INSA, France, 2006.
- [26] **Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications.**, La normalisation française des ciments ; Norme NF EN I 97-1, 2001.
- [27] **Baron J et al.**, Le béton hydraulique (connaissance et pratique) ; Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, France, 1995.
- [28] **Dron R., Voinovitch I.A.**; L'activation hydraulique des laitiers, pouzzolanes et cendres

- volantes in Le béton hydraulique Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982.
- [29] **Besson J.**, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique, Imprimeries Aubin, 1984.
- [30] **Cea R.**, Commissariat à l'énergie atomique; Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons. Applications aux coulis cimentés, Rapport CEA-R-6050, 2004.
- [31] **Mehta P.K.**, Studies on blended Portland cements containing Santorin earth, Cement and Concrete Research, Vol. 11, No. 4, pp. 507-518, 1981.
- [32] **Guillaume L.**, L'activité pouzzolanique des cendres volantes ; Silicates Ind, 1963.
- [33] **Manai K.**, Etude de l'effet d'ajouts chimiques et minéraux sur la maniabilité, la stabilité et les performances des bétons autonivelants, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Sherbrooke, Canada, 1995.
- [34] **Husson S.**, Etude physico-chimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers, Thèse de Doctorat, Université Saint-Etienne, 1991.
- [35] **Venuat M.**, La pratique des ciments et des bétons, Edition du Moniteur, Paris, p. 75-224, 1976.
- [36] **Nagataki S., Fujiwara H.**, Self-compacting property of highly flowable concrete, Proceeding, ACI SP 154, Las Vegas, p. 301-314, 1995.
- [37] **Von Euw V.**, Ciment contenant des additions minérales, Proceeding of the 8^{me} Congrès International de la Chimie des Ciments. RIO de Janeiro-Brasil, V7 pp 170-177, 1986.
- [38] **De Larrard F.**, Formulation et propriétés des bétons à très hautes performances, Rapport de recherche des laboratoires des Ponts et Chaussées, N^o 149, France, 1987.
- [39] **Barron J., ollivier J.P.**, Les bétons, Bases et données pour leur formulation, Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Edition Eyrolles, Paris, 1997.
- [40] **Lawrence P., Cyr M., Ringot E.**, Mineral admixtures in mortars: effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength, Cement Concret Research, vol. 35 p. 1092-1105, 2005.
- [41] **Benachour. Y.**, Etude expérimentale sur l'influence de l'ajout de taux élevé de fillers calcaires sur les propriétés physiques, mécaniques, microstructural, de transfert et de durabilité des mortiers, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2009.
- [42] **Appa Rao G.**, Development of strength with age of mortars containing silica fume, Cement and Concrete Research, Vol. 31, p. 1141-1146, 2001.

- [43] **Kwan A.K.H.**, Use of condensed silica fume for marking high-strength, self-consolidating concrete Canadian Journal of Civil Engineering, Vol 27, p. 620-627, 2000.
- [44] **Cheikh-Zouaoui M.**, Contribution a l'étude de la cinétique d'hydratation au jeune âge des bétons a hautes résistances. Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine-Algérie, 200.
- [45] **Carde, C., Escadeillas, G., François, R.**, Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water, Magazine of Concrete Research, 49, n^o 181, p. 295-301, 1997.
- [46] **Torrenti J.M., Didry O., Ollivier J.P., Plas F.**, La dégradation des bétons : couplage. Fissuration-dégradation chimique, Hermès, Paris, 1999.
- [47] **Carde C.**, Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaire, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1996.
- [48] **Adenot F.**, Durabilité du béton : caractéristique et modélisation des processus physique et chimique de dégradation du ciment, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 1992.
- [49] **Lea F.M.**, The action of ammonium salts on concrete, magazine of concrete research, vol, N^o 52, p. 115-116, 1995.
- [50] **Tognazzi C.**, Couplage fissuration: caractérisation et modélisation, dégradation chimique dans les matériaux cimentaires, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1998.
- [51] **Cyr M.**, Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologiques des matrices cimentaires, Thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, 1999.
- [52] **Lawrence P.**, Sur l'activité des cendres volantes et des additions minérales chimiquement inertes dans les matériaux cimentaires, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2000.
- [53] **Lawrence P., Cyr M., Ringot E.**, Mineral admixtures in mortars, Effect of inert materials on short-term hydration, Cement and concrete research Vol. 33, p. 1939-1947, 2003.
- [54] **Bessa-Badreddine A.**, Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques mécaniques et de durabilité des mortiers, Thèse de doctorat de l'université de Cergy Pontoise, 2004.
- [55] **Manjit S., Mridul G.**, Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes, Cement and Concrete Research, Vol. 29, p. 309-314, 1999.
- [56] **Memon A.H., Radin S.S., Zain M.F. M., Trottier J.F.**, Effect of mineral and chemical admixtures on high-strength concrete in seawater, Cement and Concrete Research, Vol. 32, p. 373-377, 2002.
- [57] **Gutteridge W.A., Dalziel J.A.**, Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol. 20, p. 778-782,

1990.

- [58] **Feldman R.F., Cheng G.M.**, Hydration reactions in Portland cement silica fume blends, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, p. 585-592, 1985.
- [59] **Caré S., Linder R., Baroghel Bouny V., De Larrard F., Charonnat Y.**, Effect des additions minérales sur les propriétés d'usage du béton-Plan d'expérience et analyse statique, LCPC, Ouvrages d'art OA 33, 2002.
- [60] **Demirboga R.**, Influence of mineral admixtures on thermal conductivity and compressive strength of mortar, *Energy and building* Vol. 35, p. 189-192, 2003.
- [61] **Soroka I., Stern N.**, Calcareous fillers and the compressive strength of Portland cement, *Cement and Concrete Research* Vol. 6, p. 367-376, 1976.
- [62] **Cyr M., Lawrence P., Ringot E.**, Efficiency of mineral admixtures in mortars, Quantification of physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength, *Cement and Concrete Research* Vol. 36, p. 264-277, 2006.
- [63] **Kadri E. H.**, Contribution à l'étude de l'influence de la fumée de silice sur les caractéristiques des bétons à hautes performances, Thèse de doctorat de l'université de Cergy Pontoise, 1998.
- [64] **Zhang M. H., Malhorta V. M.**, Characteristics of thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, p. 1713-1725, 1995.
- [65] **Houhou M. N., Mezghiche B.**, Influence de l'ajout pouzzolanique sur le comportement mécanique de la pâte de ciment, 2^{ème} colloque Maghrébin en Génie Civil, p. 129-137, Biskara, Algérie, 10-11 décembre 2002.
- [66] **Belhachemi B.**, Influence de la surface spécifique Blaine sur les résistances d'un ciment pouzzolanique, Colloque Méditerranéen sur les Matériaux CMEDIMAT, Oran, Algérie, 6-7 décembre 2005.
- [67] **Aichoube A., Ghrici M., Benaissa A.**, Effect de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire, Colloque Méditerranéen sur les Matériaux CMEDIMAT, Oran, Algérie, 6-7 décembre 2005.
- [68] **Ezziane K., Bougara A., Kassoul A.**, Efficacité du laitier d'El Hadjar par le concept du liant équivalent, 2^{ème} colloque Maghrébin en Génie Civil, p. 87-96, Biskara, Algérie, 10-11 décembre 2002.
- [69] **Uchikawa H., Uchida S., Hanehara S.**, Flocculation structure of fresh cement paste determined by sample freezing-back scattered electron image method, *II Cemento*, Vol. 84, p. 3-22, Jan-mar 1987.
- [70] **Colak A.**, Characteristics of pastes from from a Portland cement containing different amounts of natural pouzzolan, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, p. 585-593, 2003.

- [71] **Lange F., Mortel N., Rudert V.,** Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties, *Cement and concrete research* Vol. 27, p. 1481-1488, 1997.
- [72] **Collins F., Sanjayan J.G.,** Effect of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder, *Cement and concrete research* Vol. 29, p. 459-462, 1999.
- [73] **Bajou L., Youjun X., Qianlian Y.,** Influence of ultrafine fly ash composite on the fluidity and compressive strength of concrete, *Cement and concrete research* Vol. 30, p. 1489-1493, 2000.
- [74] **De Larrard F., Moreau A., Buil M., Paillere A. M.,** Improvement of mortars and concretes really attributable to condensed silica fume, 2nd international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans, Vol. 2, p. 959-971, Madrid 1986.
- [75] **Shindo D., Matsuoka M.,** The effect of materials quality on properties of super workable concrete, *Proc. JCI* 14(1) p. 78-83, 1992.
- [76] **Poon C.S., Lam L., Wong Y.L,** Effects of fly ash and silica fume on interfacial porosity of concrete, *J. Mater. Civ. Eng.* Vol. 11 p. 197-225, 1999
- [77] **Paya J., Monzo J., Bornachero M.V., Peris-Mora E., Gonzalez-Lopez E.,** Mechanical treatment of fly ashes: Part II. Particle morphologies in ground fly ash (FGA)-cement mortars, *Cement and Concrete Research* Vol. 26 p. 225-235, 1996.
- [78] **Seung Heun Lee., Hong Joo Kim., Etsuo Sakai., Masaki Daimon.,** Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes, *Cement and Concrete Research* Vol 33 p. 763-768, 2003
- [79] **Ramachandran V. S., Mortel N., Rudert V.,** *Concrete admixture Handbook, Properties, Science and Technology*, Noyes Publication, Park Ridge, NJ, 1995.
- [80] **Chandra S., Bjornstrom J.,** Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars-part II, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, p. 1613-1619, 2002.
- [81] **Aid I.,** Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, p. 1229-1234, 2003.
- [82] **Golaszewski., Szwabowski,** Influence of superplasticizers on rheological behavior of fresh cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 2469, 2003.
- [83] **Corradi M., Khurana R., Magarotto R.,** New superplasticizers for the control of performances of fresh and hardened concrete, *Proceeding of the International Conference on Admixtures-enhancing, Concrete performance*, p. 140, Skotland, U.K., 2005.
- [84] **Erdogdu S.,** Compatibility of superplasticizers with cements different in composition, *Cement and concrete research* Vol. 30, p. 767-773, 2000.

- [85] **Schneider U., Chen S.W.**, Behavior of high performance concrete under ammonium nitrate solution and sustained load, *ACI materials journal*, pp. 47-51, 1999.
- [86] **Raoul J., Frank R.**, Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts, *Vol, N^o 33*, pp, 85-91, 2003.
- [87] **Sheinn A.M.M., Ho D.W.S., Tam C.T.**, Effects of particule shape on paste rheology of SCC, *Proceeding of the Third International Symposium on Self Compacting Concrete*, Reykjavik, Island, pp.233-239, 2003.
- [88] **Hallal A., Ezziane K., Djeddar M., Kadri A.**, Effet combine des superplastifiants et des additions minerals sur la fluidité des coulis de ciment, *Séminaire Nationale de Génie Civil*, Annaba Novembre 2007.
- [89] **Pipat T., Toyoharu Nawa.**, The fluidity of Fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer, *Cement and Concrete Research Vol. 34* p. 1017-1024, 2004
- [90] **Gengying L., Xiaozhong W.**, Influence of Fly ash and its mean particle size on certain engineering properties of cement composite mortars, *Cement and Concrete Research Vol. 35* p. 1128-1134, 2005.
- [91] **Yun-Xing S., Isamu M., Yu-Jun G.**, A study on the effect of fine mineral powders with distinct vitreous contents on the fluidity and rheological properties of concrete, *Cement and Concrete Research Vol. 34* p. 1381-1387, 2004.
- [92] **Park C.K., Noh M.H., Park T.H.**, Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures, *Cement and Concrete Research Vol. 35* p. 842-849, 2004.
- [93] **Ghemmedi Z.**, Contribution a l'étude de l'influence des additions calcaires (fillers) sur le comportement des matrices cimentaires, *Thèse de Doctorat en science, université de Constantine*, 2004.
- [94] **Boudchicha A.**, Utilisation des additions minérales et des adjuvants fluidifiants pour l'amélioration des propriétés rhéologiques et mécaniques des bétons, *Thèse de doctorat, université de Constantine*, 2007.
- [95] **Appa Rao, G.**, Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement paste and mortars, *Cement and Concrete Research Vol. 33*, p. 1765-1770, 2003.
- [96] **Victor F.A.**, Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures, *Cement and Concrete Research Vol. 36*, p. 1222-1230, 2006.
- [97] **Qing, Ye et al.**, Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement pastes as compared with silica fume, *Construction and Building Materials Vol. 21*, p. 539-545, 2005.
- [98] **Yun-Xing S., and al.**, (2003) A study on the effect of the fine mineral powders with

distinct vitreous contents on the fluidity and rheological properties of concrete, *Cement and Concrete Research* Vol. 34, p. 1381-1387, 2006.

- [99] **Park C.K., and al.**, Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures, *Cement and Concrete Research* Vol. 35, p. 842-849, 2004.
- [100] **Sonebi M.**, Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverized fly ash, *Cement and Concrete Research* Vol. 36, p. 1609-1618, 2006.