

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE GENIE CIVIL**



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT

En : Génie Civil

Spécialité : Construction

Par : **ARROUDJ KARIMA**

Thème

**Analyse microstructurale des pâtes cimentaires
avec ajout du laitier et de sable de dunes**

Soutenue publiquement le 16/04/2013

Devant le jury composé de :

M ^{me} F.KHARCHI	Professeur, U.S.T.H.B	Présidente
M ^r M.N.OUDJIT	Maître de Conférences A, USTHB	Directeur de thèse
M ^r A.TAGNIT-HAMOU	Professeur, U. de Sherbrooke, Canada	Co-Directeur de thèse
M ^r A. BALI	Professeur, ENSP /Alger	Examineur
M ^r A. BRAHMA	Professeur, U.Blida	Examineur
M ^r H.KHELAFI	Professeur, USTO, Oran	Examineur
M ^r R.CHAID	Maître de Conférences A, U.Boumerdes	Examineur
M ^r S. HADDADI	Maître de Conférences A, USTHB	Examineur

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans la grâce d'ALLAH le Tout- Puissant que je remercie profondément pour ses bénédictions.

Je remercie ici tous ceux qui, de près ou de loin par leurs aides, encouragements et conseils, ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Je remercie chaleureusement, en premier lieu, mon directeur de thèse, Mr Mohamed Nadjib OUDJIT, Professeur à l'USTHB, pour sa confiance à mon égard et pour m'avoir donné la chance de finaliser ce travail. Je lui suis très reconnaissante pour son soutien permanent, ses conseils, sa disponibilité et sa rigueur scientifique qui m'ont attiré à aimer la science des matériaux de construction.

Je tiens également à remercier profondément, Mr Arezki TAGNIT-HAMOU, Professeur à l'Université de Sherbrooke, de m'avoir honoré en acceptant de diriger ce travail. Je lui exprime en toute sincérité ma gratitude pour sa confiance, ses conseils et son accueil au sein du laboratoire des matériaux cimentaires de l'Université de Sherbrooke.

Je remercie Mme Fattoum KHARCHI, Professeur à l'USTHB, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse.

Mes gratitudes chaleureuses vont à Mr Abderrahim BALI, Professeur à l'ENSP (Alger), qui m'a fait l'honneur d'examiner mon travail et aussi pour ses encouragements permanents.

Que Mr Smail HADDADI, Maître de conférences (A) à l'USTHB, trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury et pour son soutien quotidien.

Mes gratitudes vont aux Messieurs : Ahmed BRAHMA, (Professeur à l'Université Sâad Dableb de Blida), Hamid KHELAFI (Professeur à l'USTO d'Oran) et Rabah CHAID (Professeur à l'Université M'hamed Bouguera de Boumerdes) qui ont accepté d'examiner cette thèse.

Ma gratitude et mes chaleureux remerciements vont à ma famille pour leur patience, leur soutien quotidien et leurs encouragements durant toutes ces années. Je cite en particulier ma chère MAMAN pour ses précieuses prières et mon frère YUCEF pour ses conseils, son aide et son écoute. Sans oublier de saluer la mémoire de mon PERE qu'ALLAH l'accueil en son vaste paradis.

Je remercie également Messieurs Ahmed BELAL (CETIM de Boumerdes), Amar DJADOUN (FSTGAT / USTHB) pour leur contribution à la réalisation de mes essais.

Mes chaleureuses gratitudes vont à mes amis et collègues pour leur encouragement permanent, leur soutien et leur énorme aide. Parmi eux, je remercie Madiha LANEZ, Saïda DORBANI, Azhar BADAOUI, Saïda DEBIECHE, Lila REZGUI, Naima MADOUNI, Dalila CHIHEB, Meriem LAAKRI, Ablefettah ZENATI, Kamel ABDELLI, Mohamed CHIKHAOUI et autres.

Que le Professeur Djillali BENNOUAR, Directeur du laboratoire LBE (FGC/USTHB) et Messieurs A. NECHNECHE, R. ADMAN, F. CHALAH, M. TOUATI, et M.BADAOUI trouvent ici ma reconnaissance pour leur encouragement.

Enfin, je remercie chaleureusement mes amis : FAYÇAL, LAMINE, GALAL, RABIE, AHMED, NANCY, BAHIRA et STEPHANE de m'avoir aidé à la réalisation de mes essais pendant mon séjour à l'Université de Sherbrooke et aussi pour leur gentillesse.

Un remerciement particulier à IMENE, WALID et SALAH EDDINE.

Sommaire

Sommaire	01
Résumé	06
Liste des figures	09
Liste des tableaux	12
Abréviations et symboles	13
Introduction générale	16

Chapitre I : Le ciment Portland : Fabrication, constitution et hydratation

I-1 Introduction	19
I-2 Constituants du ciment Portland	19
I-2-1 Silicate tricalcique (Alite) C_3S	19
I-2-2 Silicate bicalcique (Bélite) βC_2S	19
I-2-3 Aluminate tricalcique (Célite) C_3A et l'aluminoférrite C_4AF .	19
I-2-4 Autres constituants	19
I-2-5 Le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	19
I-2-6 Les ajouts éventuels	20
I-3 Chronologie de l'hydratation des ciments Portland	20
I-4 Les principales réactions d'hydratation du ciment Portland	23
I-4-1 Hydratation des aluminates	23
I-4-2 Hydratation des silicates	23

Chapitre II : La pâte de ciment durci : Microstructure, porosité et eau

II-1 Introduction	25
II-2 Microstructure des C-S-H	25
II-2-1 Morphologie des C-S-H	25
III-2-2 Nanostructure des C-S-H	26
II-2-3 Structure moléculaire des C-S-H	27

a-Modèle de couches	27
b-Modèle de PAWERS-BRUNAUER	28
c-Modèle de FELDMAN-SEREDA	28
d-Modèle de WITTMAN (modèle de MUNICH)	28
II-3 La porosité de la pâte de ciment durcie	30
<i>III-3-1 Classification de la porosité</i>	30
II-4 Etat de l'eau dans la pâte de ciment durci	32
<i>II-4-1 Eau chimiquement liée</i>	32
<i>II-4-2 Eau physiquement liée (adsorbée)</i>	32
<i>II-4-3 Eau libre et eau de capillaire</i>	33
<i>II-4-4 Eau évaporable et eau non évaporable</i>	33

Chapitre III : Les ajouts cimentaires : Etat de connaissances

III-1 Introduction	35
III-2 Les ajouts pouzzolaniques et la réactivité pouzzolanique...	35
<i>III-2-1 Mécanisme de la réaction pouzzolanique</i>	36
<i>III-2-2 Fumée de silice</i>	37
a-Mode d'action de la fumée de silice	38
<i>III-2-3 Le laitier de haut fourneau</i>	38
a- Facteurs agissant sur la réactivité du laitier	39
b- Hydratation du laitier vitrifié	40
c- Activation de l'hydratation du laitier par le ciment Portland	41
d- Le laitier de haut fourneau en Algérie	42
<i>III-2-4 Le quartz broyé</i>	45
a-Le quartz en Algérie	45
III-3 Effets des ajouts pouzzolaniques sur les propriétés des bétons et mortiers	45
<i>III-3-1 Effet granulaire</i>	45
<i>III-3-2 Effet sur l'hydratation du ciment (effet chimique</i>	46
a- Le pourcentage d'ajout	47
b- Structure minéralogique et le taux de vitrification.	48
c- Finesse et dimensions des ajouts	49
<i>III-3-3 Effet sur les propriétés physiques, mécaniques et microstructurales</i>	50
III-4 Les ajouts cimentaires binaires et ternaires	51

Chapitre IV : Les Bétons à Haute et Ultra Haute Performance : Optimisations et durabilité

IV-1 Introduction	51
IV-2 D'un BHP à un BUHP	
<i>IV-2-1 Amélioration de la résistance de la pâte cimentaire</i>	52
<i>IV-2-2 Amélioration de la résistance de la zone de transition</i>	52
<i>IV-2-3 Optimisation de la distribution granulométrique des particules de ciment</i>	52
<i>IV-2-4 Amélioration de l'homogénéité du béton.</i>	53
<i>IV-2-5 Amélioration de la compacité</i>	54
<i>IV-2-6 Amélioration de la microstructure</i>	54
<i>IV-2-7 Amélioration de la ductilité</i>	55
IV-3 Particularité des BUHP	56
IV-4 Durabilité des BHP et BUHP	
<i>IV-4-1 Perméabilité</i>	57
<i>IV-4-2 Absorption d'eau</i>	57
<i>IV-4-3 Carbonatation</i>	58
	59

Chapitre V : Etude expérimentale : Matériaux utilisés

V-1 Introduction	61
V-2 Les liants	62
<i>V-2 -1 Caractéristiques physico-chimiques du ciment</i>	62
<i>V-2-2 Composition minéralogique du ciment</i>	62
<i>V-2-3 Quantité nécessaire à l'hydratation complète du ciment</i>	63
<i>V-2-4 Caractéristiques de la chaux</i>	63
V-3 Les ajouts cimentaires	64
<i>V-3-1 Caractéristiques physico-chimiques</i>	64
<i>V-3-2 Caractéristiques minéralogiques</i>	66
V-4 Adjuvant	68
V-5 Les granulats	69
V-6 Confection des pâtes	69
<i>V-6-1 Pâtes de chaux</i>	69
<i>V-6-2 Pâtes de ciment</i>	70
V-7 Confection des bétons	70
<i>V-7-1 Malaxage des bétons</i>	71

Chapitre VI : Etude expérimentale : Techniques et essais

VI-1 Introduction	72
VI-2 Essais sur pâtes de liant	72
VI-2-1 Essai de prise et de consistance des pâtes de ciment	72
VI-2-2 Diffraction aux rayons X	73
VI-2-3 Analyse thermique	73
a- Analyse thermique différentielle (ATD)	74
b- Analyse Thermogravimétrique (ATG)	75
c- Analyse par perte au feu (PF)	76
i) Détermination de la l'eau non évaporable	77
ii) Détermination de la quantité de chaux	77
iii) Détermination de la quantité de l'eau dans les hydrates W_{Hyd} (t)	78
iv) Détermination du degré d'hydratation α (t)	78
VI-2-4 Calorimétrie Langavant	79
VI-3 Essai sur béton	79
VI-3-1 Résistance mécanique à la compression	80
VI-3-2 Résistance mécanique à la traction	80
VI-3-3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	80

Chapitre VII : Etude expérimentale : Résultats et discussions

VII-1 Introduction	81
VII-2 Essais sur pâtes de liant	81
VII-2-1 Essai de prise et de consistance des pâtes de ciment	81
a) Besoin en eau	81
VII-2-1 Diffraction aux rayons X	82
a) Pâtes de chaux à base d'ajout	82
b) Pâtes de ciments binaires et ternaires	86
VII-2-2 Analyses thermiques	92
a) Quantité de portlandite « CH »	93
b) Eau non évaporable « W_nT »	95
c) Quantité de l'eau dans les hydrates W_{Hyd} (t)	97
d) Evolution du degré d'hydratation total α_T (t)	98
e) Corrélation ATD-Perte au feu	99
f) Température d'apparition des Pic des C-S-H	99

VII-2-3 Calorimétrie Langavant	100
VII-3 Essai sur béton	104
<i>VII-3-1 Résistance mécanique à la compression</i>	104
<i>VII-3-2 Résistance mécanique à la traction</i>	106
<i>VII-3-3 Microscopie électronique à balayage MEB</i>	108
VII-4 Conclusion	110
Conclusion générale	112
Références bibliographiques	116
Annexe	122

Résumé

L'étude décrit l'influence des ajouts minéraux d'origine locale « sable de dune et laitier de hauts fourneaux » sur la microstructure des pâtes et des bétons à base de ciment portland.

Les analyses microstructurales ont été réalisées sur des pâtes de chaux, des pâtes de ciment et bétons modifiés à raison de 15% d'ajouts (seul et binaire). Ces analyses ont été effectuées par : diffractométrie aux rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyses thermiques (ATD-ATG et Perte au feu).

Les résultats obtenus mettent en évidence, l'évolution de l'hydratation du ciment avec ajouts en fonction du temps, en se basant aussi bien sur les quantités présentes en termes de Portlandite et d'eau combinée que sur le degré d'hydratation et rapport stœchiométrique des C-S-H.

Contrairement aux idées reçus, le sable de dune finement broyé (SD), malgré sa structure cristallisée, présente un pouvoir pouzzolanique. Néanmoins, ce dernier reste faible comparativement à ceux des ajouts amorphes que sont le laitier (L) et la fumée de silice (FS).

La combinaison de 10% FS et 5% SD engendre une amélioration de l'hydratation du ciment et une meilleure fixation de la Portlandite issue de l'hydratation des silicates de calcium. Cette combinaison a permis d'améliorer la compacité de la matrice cimentaire et d'aboutir à des micro-bétons de très haute résistance (123 MPa à 90 jours). Ce gain de résistance est dû à la présence, dans la matrice cimentaire de ces bétons, de C-S-H denses et riches en silice dont leur rapport stœchiométrique (C/S) demeure faible (1,1 contre 1,8 pour le témoin).

Les ajouts binaires (10% L+ 5% SD) et (10%SD + 5% FS) présentent le même effet en termes de réactivité pouzzolanique, hydratation du ciment et résistances mécaniques (dépassant 105 MPa à 90 jours). Ces combinaisons peuvent parvenir au développement durable dans la production cimentaire en répondant aux triples exigences écologique, économique et technologiques en vue d'aboutir à des bétons verts de meilleure compacité et durabilité.

Mots clés : ajouts cimentaire, C-S-H, compacité, degré d'hydratation, BUHP, eau non évaporable, fumée de silice, laitier, microstructure, réactivité pouzzolanique, sable de dune.

ملخص

نقدم في هذه الدراسة تأثير الإضافات المعدنية المحلية "رمال الكثبان و خبث الفرن العالي " على التركيبة المجهرية لعجائن و خرسانة الاسمنت البورتلاندي .

أجريت التحاليل المجهرية على عجائن الجير، عجائن الاسمنت و الخرسانات المعدلة بنسبة 0.15 من الإضافات (أحادية و ثنائية) و ذلك باستخدام الطرق الآتية : انشطار أشعة اكس ، المسح المجهري الالكتروني ، التحاليل الحرارية .

وضعت النتائج المحصل عليها بعين الاعتبار تطور عملية تمييه الاسمنت بالإضافات مع الزمن و ذلك بالاعتماد على الكميات الموجودة للبورتلانديت ، الماء المتفاعل ، درجة التمييه و العدد الستوكيومتري

على عكس الأفكار المتلقاة، رمل الكثبان المطحون (رك) يملك قوة بوزولانية و هذا رغم بنيته البلورية ، و لكن هذه القوة تعتبر ضعيفة بالمقارنة مع الإضافات اللابلورية: خبث الفرن العالي (خ ف) و دخان السيليس (د س).

تؤدي الخلطة المكونة من (0.1 د س+0.05 رك) إلى تحسين تمييه الاسمنت و الى تثبيت جيد للبورتلانديت الناتجة. هذه الخلطة تعمل على تحسين تراصية البنية الإسمنتية و الحصول على خرسانة عالية المقاومة.

يعود هذا الربح في المقاومة إلى وجود سيليكات الكالسيوم المهدرجة مترابطة و غنية بالسيليس ذات العدد الستوكيومتري قريب من 1.1.

الإضافات المزدوجة (0.1 خ ف + 0.05 رك) و (0.1 رك + 0.05 د خ) لها نفس المفعول من ناحية التفاعل البوزولاني ، تمييه الاسمنت و المقاومة الميكانيكية.

هذه الإضافات تساهم في التطور الدائم في صناعة الاسمنت بالاستجابة إلى الاحتياجات الثلاثية : اقتصادية ، بيئية و تكنولوجية من أجل الحصول على خرسانة خضراء مترابطة دائمة .

كلمات مفتاحية :

إضافات إسمنتية ، خرسانة ، تراصية ، درجة التمييه ، ديمومة ، دخان السيليس ، خبث الفرن العالي ، تفاعلية بوزولانية ، رمل كثبان ، البنية المجهرية

Abstract

The study describes the influence of mineral additions of local origin "dunes sand and blast furnace slag" on the microstructure of pastes and concrete mixes based on Portland cement.

Microstructural analyzes were performed on pastes of lime, cement pastes and concrete mixes modified with 15% additions (single and binary). These analyzes were performed by: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (DTA-TGA and LOI).

The results highlight the evolution of the hydration of cement with additions over time, based on both quantities in terms of combined water and Portlandite, on the degree of hydration and stoichiometric report of C-S-H.

Contrary to received ideas, the finely ground dunes sand (SD), despite its crystalline structure, presents a pozzolanic power. Nevertheless, it remains lower than amorphous additions: Slag (L) and silica fume (FS).

The combination of 10% FS and 5% SD results in increased of hydration of the cement and a better fixation of Portlandite occurred during hydration of calcium silicates. This combination improved the compactness of cement matrix and lead to high strength of micro-concrete (123 MPa at 90 days). This increase in strength is due to the presence in the cement matrix of dense C-S-H rich in silica which a low stoichiometric ratio C/S (1.1 against 1.8 for the control).

Binary additions (10% L + 5% SD) and (SD 10% + 5% FS) have the same effect in terms of pozzolanic reactivity, cement hydration and mechanical strength (over than 105 MPa at 90 days). These combinations can achieve sustainable development in cement production responding the triple requirements ecological, economic and technological to achieving a compact ,sustainable and green concrete .

Keywords: *cement additions, concrete, C-S-H, compactness, degree of hydration, UHPC, non-evaporable water, silica fume, slag, microstructure, stoichiometry, pozzolanic reactivity, dune sand .*

Liste des figures

Chapitre I : Le ciment Portland : Fabrication, constitution et hydratation

Figure I-1 : Représentation schématique d'une courbe calorimétrique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment	22
Figure I-2 : Evolution de la microstructure d'un mortier en fonction du temps	22

Chapitre II : La pâte de ciment durci : Microstructure, porosité et eau

Figure II-1 : Pâtes de ciment durcies vues au MEB	26
Figure II-2 : Schématisation nanostructurale des C-S-H	27
Figure II-3 : Représentation schématique de la chaîne de tobermorite	28
Figure II-4 : Représentations schématiques du gel de C-S-H selon les auteurs	29
Figure II-5 : Représentation de la structure du gel de C-S-H d'après Feldman et Sereda	29
Figure II-6 : Représentation schématique de la structure de la pâte de ciment	31
Figure II-7 : Influence du rapport E/C sur l'évolution porosimétrique des pâtes de ciment	32
Figure II-8 : Répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H	33

Chapitre III : Les ajouts cimentaires : Etat de connaissances

Figure III-1 : Représentation des principaux ajouts cimentaires dans un diagramme ternaire	36
Figure III-2 : Microscope électronique à transmission des particules de fumée de silice	37
Figure III-3 : Représentation schématique des facteurs affectant la réactivité du laitier	40
Figure III-4 : Hydratation et prise du laitier vitrifié	41
Figure III-5 : Structure schématique d'un grain de laitier hydraté dans une pâte de ciment Portland	42
Figure III-6 : Adsorbats en surface des grosses particules	44
Figure III-7 : Effet du pourcentage de FS sur l'hydratation du ciment	47
Figure III-8 : Représentation bidimensionnelle d'une silice cristallisée et une silice amorphe	48
Figure III-9 : Degré d'avancement de la réaction pouzzolanique du quartz broyé en fonction du temps	49

Chapitre IV : Les Bétons à Haute et Ultra Haute Performance : Optimisations et durabilité

Figure IV-1 : Dispersion des grains de ciment en présence de superplastifiant	53
Figure IV-2 : Effet de la rigidité du squelette granulaire	55
Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. : Diagramme de phases des C-S-H	56 58
Figure IV-4 : Distribution de tailles des pores des différents bétons	58
Figure IV-5 : Perméabilité aux ions Chlores des bétons à 91 jours d'hydratation	59
Figure IV-6 : Perméabilité aux ions Chlores du BUHP, BHP et Béton Normal	60
Figure IV-7 : Représentation schématique du phénomène de carbonatation	

Chapitre V : Etude expérimentale : Matériaux utilisés

	62
Figure V-1 : Distribution granulométrique du ciment utilisé	63
Figure V-2 : Diffractogramme X du ciment utilisé	64
Figure V-3 : Diffractogramme X de la chaux utilisée...	66
Figure V-4 : Distribution granulométrique des poutres utilisées	67
Figure V-5 : Diffractogramme X des ajouts utilisés	67
Figure V-6 : Vues au MEB des ajouts utilisés	68
Figure V-7 : Composition d'une chaîne d'un polycarboxylate	69
Figure V-8 : Distribution granulométrique du sable de dunes à son état naturel	

Chapitre VI : Etude expérimentale : Techniques et essais

	75
Figure VI-1 : Exemple d'une analyse thermique d'une pâte de ciment à 28 jours d'hydratation	80
Figure VI-2 : Schéma représentatif de l'essai de traction par flexion à 3 points	

Chapitre VII : Etude expérimentale : Résultats et discussions

	81
Figure VII-1 : Variation du besoin en eau des pâtes de ciment binaires et ternaire	82
Figure VII-2 : Temps du début et de fin de prise des pâtes de ciment binaires et ternaires	84
Figure VII-3 : Evolution de l'hydratation des pâtes de chaux en fonction du temps	84
Figure VII-4 : Superposition des différentes pâtes à 2 mois d'hydratation	85
Figure VII-5 : Diffractogramme X des C-S-H « pâte de CH+FS à 2 mois d'hydratation »	87
Figure VII-6 : Evolution de l'hydratation des pâtes de ciment binaires en fonction du temps	

	87
Figure VII-7 : Superposition des résultats à 24 mois d'hydratation	89
Figure VII-8 : Hydratation du ciment en présence de FS et SD	90
Figure VII-9 : Hydratation du ciment en présence du laitier et SD	91
Figure VII-10 : Effet de la teneur en ajout amorphe sur la réaction pouzzolanique	92
Figure VII-11 : Superposition des diffractogrammes X à 16 mois d'hydratation des mélanges à forte teneur en grain amorphe	93
Figure VII-12 : Quantité de Portlandite dans les pâtes de ciment binaires et ternaires	94
Figure VII-13 : Portlandite normale dans les pâtes de ciment binaires et ternaires	96
Figure VII-14 : Quantité de l'eau liée à différents âges d'hydratation	96
Figure VII-15 : Quantité de l'eau liée par les ajouts	98
Figure VII-16 : Quantité de l'eau dans les hydrates	98
Figure VII-17 : Evolution du degré d'hydratation total en fonction du temps	101
Figure VII-18 : Chaleur dégagée durant les 3 premières heures des mortiers à base d'ajouts	102
Figure VII-19 : Chaleur dégagée durant les 12 premières heures des différents mortiers	102
Figure VII-20 : Chaleur dégagée durant les 3 premiers jours des mortiers à base d'ajouts	103
Figure VII-21 : Effet des ajouts sur le flux de chaleur	103
Figure VII-22 : Effet des ajouts sur l'intensité et l'heure d'apparition du 2 ^{ème} pic d'hydratation	105
Figure VII-23 : Evolution de la résistance en compression des bétons en fonction du temps	105
Figure VII-24 : Evolution de l'indice d'activité des bétons en fonction du temps	107
Figure VII-25 : Evolution de la résistance à la traction des bétons en fonction du temps	109
Figure VII-26 : Vues au MEB des différents bétons	

Liste des tableaux

Chapitre II : La pâte de ciment durci : Microstructure, porosité et eau

Tableau II-1 : Classification de la porosité selon l'IUPAC	30
---	----

Chapitre III : Les ajouts cimentaires : Etat de connaissances

Tableau III-1 : Production du laitier de haut fourneau d'El Hadjar en Algérie	42
--	----

Chapitre V : Etude expérimentale : Matériaux utilisés

Tableau V-1 : Composition chimique du ciment utilisé	62
Tableau V-2 : Potentiel de Bogue du ciment utilisé	63
Tableau V-3 : Valeur de $W(\infty)$ par gramme de composant et par gramme du ciment utilisé	63
Tableau V-4 : Composition chimiques des différents ajouts utilisés	65
Tableau V-5 : Caractéristiques physiques des différents ajouts utilisés	65
Tableau V-6 : Caractéristiques du superplastifiant utilisé	68
Tableau V-7 : Combinaisons des pâtes de ciment à base d'ajouts	70
Tableau V-8 : Formulations des BUHP	71
Tableau V-9 : Séquences de malaxage des mélanges...	71

Chapitre VII : Etude expérimentale : Résultats et discussions

Tableau VII-1 : Consommation de portlandite des différentes pâtes	95
Tableau VII-2 : Constantes du polynôme reliant $\Delta W_n R = f(CH_{con})$	97
Tableau VII-3 : Comparaison entre PF et ATD-ATG à 28 jours d'hydratation	99
Tableau VII-4 : Température d'apparition du pic des C-S-H	99

Abréviations et symboles

ATD : *Analyse thermique différentielle*

ATG : *Analyse thermogravimétrique*

A/C : *Rapport Ajout / Ciment*

AN : *Norme Algérienne*

BHP : *Béton à Haute Performance*

BPR : *Béton de Poudres réactives*

BUHP : *Béton à Ultra Haute Performance*

C-S-H : *Silicates de calcium hydratés*

CH : *Chaux*

C₃S : *Silicates tricalciques (Alite)*

βC₂S : *Silicates bi calciques (Bélite)*

C₃A : *Aluminates tricalciques*

C₄AF : *Alumino-ferrites tétracalciques*

C-A-H : *Aluminates de calcium hydratés*

C \bar{S} H₂ : *Gypse*

C₃A (F), 3C \bar{S} , H₃₂ : *Trisulfoaluminates (Ettringite)*

C₃A , C \bar{S} , H₁₂ : *Monosulfoaluminates*

C+A : *Pâte de ciment + Ajout*

C+A1+A2 : *Pâte de ciment + Ajout 1+ Ajout 2*

C+FS: *Pâte de ciment + 15% Fumée de silice*

C+SD: *Pâte de ciment + 15% Sable de dune*

C+L: *Pâte de ciment + 15% Laitier*

C+FS+SD: *Pâte de ciment +10% Fumée de silice+5% Sable de dune*

C+SD+FS: *Pâte de ciment + 10% Sable de dune +5% Fumée de silice*

C+L+SD: *Pâte de ciment + 10% Laitier +5% Sable de dune*

C+SD+L: *Pâte de ciment + 10% Sable de dune +5% Laitier*

CH+FS: *Pâte de chaux + Fumée de silice*

CH+SD: *Pâte de chaux + Sable de dune*

CH+L: *Pâte de chaux + Laitier*

C/S : *Rapport Stœchiométrique CaO/SiO₂*

DRX : *Diffraction aux rayons X*

E/C : *Rapport Eau/ Ciment*

EN: *Norme européenne*

FS: *Fumée de silice*

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IA: *Indice d'activité pouzzolanique*

L: *Laitier*

MEB: *Microscopie électronique à balayage*

Mc: *Masse du ciment anhydre*

MPa: *Mégapascal*

P: *Portlandite*

PA: *Polyacrylates*

PC: *Polycarboxylates*

P.F : *Perte au feu*

PNS: *Polynaphtalènes sulfonates*

PMS: *Polymélamines sulfonates*

Q : *Quartz*

SD : *Sable de dune*

SP : *Superplastifiant*

W_{n c} : *Eau non évaporable de la pâte de ciment seul.*

W_{CH} : *Eau combinée dans la Portlandite.*

W_{Hyd} : *Eau combinée dans les hydrates*

W([∞]): *Eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment*

R .Ins : *Résidus insolubles*

W_{n T (t)} : *Eau non évaporable à l'instant (t)*

Δm : Perte de masse

$\Delta W_n R$: Variation de l'eau non évaporable en présence des ajouts

$\alpha (t)$: Degré d'hydratation à l'instant (t)

σ_B : Résistance à la compression du béton à base d'ajout

σ_T : Résistance à la compression du béton témoin

Introduction générale

Le béton, principal matériau de construction, a connu durant plusieurs années un développement sans cesse croissant en termes de performance et de durabilité.

La qualité du béton dépend de la qualité des trois phases qui le composent dont il est constitué :

- La phase liante (matrice cimentaire)
- La phase solide (qualité et squelette granulaire)
- Interface pâte-granulat (phase qui les unit).

Le passage des bétons usuels (aux résistances mécaniques modérées) aux bétons à haute et ultra haute performance (BHP et BUHP), a fait l'objet de plusieurs approches performantielles tenant compte des trois phases et aussi des exigences d'ordre économiques et écologiques.

La notion « durabilité du béton » est une notion très vaste signifiant le bon comportement du béton pendant sa **durée de vie** vis-à-vis des agents de dégradation. La durabilité ne se limite pas uniquement au gain de MPa car souvent la résistance en compression n'est pas toujours la principale propriété recherchée. D'une façon spécifique la durabilité peut être définie comme la résistance du béton aux agressions physiques, physico-chimique et chimique, qu'elles soient d'origine interne (intrinsèque) ou externe (carbonatation, actions des chlorures des sulfates et autres...). La durabilité du béton est différente de celle des ouvrages à base d'un même béton. La durabilité d'un élément de construction dépend de plusieurs paramètres liés, outre la qualité du béton, à la qualité des dispositions constructives, de la conception et la mise en place du béton ainsi que des diverses conditions d'usage, d'exploitation et de maintenance.

Réduire la quantité d'eau par ajout d'un superplastifiant engendre une diminution du réseau poreux et par conséquence une amélioration de la durabilité à l'échelle macrostructurale.

Pour que cette amélioration soit très significative à l'échelle microstructurale l'introduction des ajouts cimentaires devient indispensable. Ces derniers, en fonction de leur réactivité, permettent d'améliorer la microstructure et la compacité de la matrice cimentaire et donc réduire tous risques de dégradation du béton.

Outre la réponse aux besoins de performances, l'introduction simultanée des ajouts cimentaires et des superplastifiants constitue un enjeu économique et écologique pertinent, permettant de parvenir au développement durable.

Ces ajouts cimentaires sont généralement des coproduits industriels ou des gisements naturels, leur exploitation dans la production cimentaire présente un double effet écologique :

- Réduction du dégagement des gaz à effet de serre, d'une part, sachant qu'une tonne de ciment produit environ une tonne du gaz carbonique (CO₂)
- Recyclage et valorisation des déchets et coproduits industriels, d'autre part.

Les propriétés chimiques et minéralogiques des ajouts cimentaires influent sur leur effet chimique (réactivité pouzzolanique). La fumée de silice demeure le meilleur ajout pouzzolanique à cause de sa très grande finesse, sa forte teneur en silice et sa structure minéralogique amorphe. Néanmoins, leur non disponibilité en Algérie a incité les cimentiers à rechercher d'autres ajouts de substitutions.

L'Algérie comme tout autre pays en plein essor économique, sa demande en matière de ciment est de plus en plus croissante. La production annuelle des cimenteries algériennes ne suffit pas à couvrir le marché national au point où d'énormes quantités sont importées de l'étranger.

La richesse du sud algérien en quartz (sable de dune) et la génération du complexe sidérurgique d'El Hadjar d'une quantité importante du laitier des hauts fourneaux, nous ont motivé à valoriser ces deux matériaux dans la production cimentaire.

Le but de cette recherche consiste essentiellement à l'étude microstructurale des pâtes et des bétons à base d'ajouts (seuls et binaires) en analysant le développement de l'hydratation en fonction du temps.

De ce fait plusieurs techniques ont été utilisées : la diffraction aux rayons X « DRX », l'analyse thermique par perte au feu « PF », l'analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique « ATD /ATG », la calorimétrie Langavant et la microscopie électronique à balayage « MEB ».

Le suivi de l'hydratation du ciment en présence d'ajouts, par le biais des techniques citées, a été évalué à partir de la détermination de la quantité d'eau liée, la quantité de la portlandite présente et le degré d'hydratation en fonction du temps.

L'effet des ajouts sur le comportement mécanique et sur la microstructure des bétons testés a été aussi analysé dans cette étude.

Ce manuscrit est articulé sur sept chapitres :

- *Le premier chapitre résume le processus d'hydratation du ciment portland et les différents produits de cette hydratation.*

- *La microstructure des C-S-H, leur morphologie et les différents modèles proposés dans la littérature à différentes échelles sont détaillés au deuxième chapitre avec description de l'état de l'eau dans la pâte de ciment durcie.*

- *Le troisième chapitre traite l'état de connaissances des ajouts cimentaires utilisés dans cette recherche (Sable de dune, Laitier des hauts fourneaux et Fumée de silice). Une synthèse des recherches traitant l'effet des ajouts sur l'hydratation du ciment et le comportement des bétons à l'état frais et durci est établi.*

- *L'évolution de la recherche d'un béton classique à un béton à Ultra Haute Performances « BUHP » tout en décrivant les différentes optimisations adoptées et les différents indicateurs de durabilité est détaillée dans le quatrième chapitre.*

- *L'identification physico-chimique et minéralogique ainsi que les différentes combinaisons des pâtes et de bétons testés sont présentées au cinquième chapitre.*

- *Dans le sixième chapitre nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées avec le détail des expressions de calcul.*

- *Les différents résultats et leur interprétations sont présentés dans le Septième chapitre.*

Enfin, nous terminons l'étude par une conclusion générale et préconisons quelques recommandations pouvant répondre aux exigences économiques et écologiques dans le domaine de construction durable.

Chapitre I

Le ciment Portland :

Fabrication, constitution et hydratation

I-1 Introduction

Le ciment est un mélange de clinker et de gypse qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte faisant prise suite à un processus d'hydratation et conservant sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

A tous les stades de la fabrication, de la carrière à l'expédition, des échantillons sont prélevés et analysés. Une surveillance de la production garantit une qualité élevée et constante.

Les méthodes de contrôle des ciments sont décrites dans les normes EN 196. Le traitement statistique des résultats du prélèvement à l'expédition doit répondre aux exigences de la norme EN 197-1.

I-2 Constituants du ciment Portland

Lors de la cuisson de la matière première, une décarbonatation complète de CaCO_3 se produit en libérant la chaux vive (CaO) qui, en se combinant avec les éléments argileux, forment les quatre principales phases représentant plus de 90 % du clinker et déterminent les propriétés du ciment.

I-2-1 Le silicate tricalcique (Alite) C_3S : se cristallise entre la température ambiante et 1000°C sous différentes formes. Il représente le constituant le plus dominant dans les ciments.

I-2-2 Le silicate bicalcique (Bélite) $\beta\text{C}_2\text{S}$: c'est la variété polymorphique de C_2S ayant un pouvoir hydraulique qui cristallise entre la température ambiante et 1500°C .

I-2-3 L'aluminate tricalcique (Célite) C_3A et l'aluminoferrite C_4AF : sont des liquides à la température de formation du clinker et cristallisent lors du refroidissement en une phase interstitielle autour du solide ($\beta\text{C}_2\text{S}$ et C_3S).

I-2-4 Autres constituants : d'autres constituants mineurs existent dans le ciment Portland. Ils proviennent soit de la matière crue (CaO libre, MgO , K_2O , Na_2O ...) ou du soufre induit avec le combustible (K_2SO_4 et Na_2SO_4). Leur présence dans le ciment peut être l'origine de certaines réactions provoquant la dégradation de la matrice cimentaire. C'est pour cette raison que les proportions de ces constituants sont limitées et normalisées (EN 197-1).

I-2-5 Le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ajouté au clinker afin de régulariser la prise du ciment en ralentissant l'hydratation de C_3A .

I-2-6 Les ajouts éventuels : sont des poudres fines nommées aussi les *ajouts cimentaires*, introduites par substitution au ciment pour des raisons économiques et écologiques. Ces ajouts sont soit inertes utilisés seulement pour le remplissage (fillers) tel que les fillers calcaires. Soit à caractère pouzzolanique à forte teneur en silice tel que : la fumée de silice, laitier de haut fourneau, cendre volante, métakaolin, quartz broyé, pouzzolanes naturels....etc.

I-3 Chronologie de l'hydratation des ciments Portland

Le mot « *hydratation* » désigne en chimie classique le processus par lequel l'eau se fixe sur un corps. Quant en chimie des ciments, l'*hydratation* est toutes les formes d'action de l'eau intervenant dans le mécanisme de prise et de durcissement du ciment. Or ces formes sont nombreuses : dissolution, ionisation, hydrolyse, solvatation, adsorption et enfin une vraie hydratation. C'est donc à défaut d'autre mot que nous utilisons « *hydratation* » dans cette acceptation usuelle mais incorrecte pour exprimer l'action globale de l'eau sur le ciment.

Les constituants du ciment portland sont hydrauliques. Leur réaction d'hydratation contrôle à la fois la prise et le développement des résistances mécanique et la microstructure de la matrice cimentaire des bétons.

Deux théories d'hydratation du ciment portland ont été proposées à la fin du 19^{ème} siècle. En 1887, Le Chatelier a proposé le mécanisme de *dissolution-précipitation*. Il s'agit du passage en solution des grains de ciment engendrant une sursaturation de la solution et donc précipitation et cristallisation des hydrates. Ceci va causer une diminution de la concentration des espèces en solution qui permet un nouveau passage en solution des constituants anhydres. Ce phénomène se poursuit jusqu'à l'hydratation totale.

Quant à Michaelis (1893), il s'agit plutôt de réactions à la surface des particules de silicates et d'aluminates. La silice étant insoluble dans une solution de chaux même faiblement concentrée, une réaction de type *topochimique* s'effectuera par hydrolyse et sera suivie d'une réorganisation du solide.

Les théories actuelles n'ont pas élucidé complètement la réaction d'hydratation, mais elles s'accordent toutes sur la coexistence des deux théories citées précédemment [BAR 1994, AÏT 2001 et COL 2006]. Le suivi du flux thermique d'une pâte de ciment, présenté dans la figure II-1 permet de résumer le mécanisme en quatre périodes :

La première période est appelée période de **pré-induction** ou de *gâchage* du premier effet thermique (*phase I*). Elle se caractérise par une forte activité chimique et un fort dégagement de chaleur. Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment et dure quelques minutes. Le C_3S et le C_3A réagissent immédiatement avec l'eau. Les ions rentrent en solution formant de l'Ettringite et des C-S-H.

La deuxième période appelée **période d'induction** ou encore **période dormante** (*phase II*) est caractérisée par une faible activité chimique et une inertie thermique. Durant cette période, qui dure quelques heures, des ions Ca^{2+} et OH^- sont libérés entraînant la sursaturation de la phase liquide. Ceci augmente alors le PH de la solution, ralentissant la dissolution des constituants. Le dégagement de chaleur est alors faible. La formation des C-S-H et de l'Ettringite se poursuit lentement. Cette période correspond à la phase durant laquelle le béton, le mortier ou la pâte de ciment est maniable.

La troisième période correspond à la phase **d'accélération** ou de **prise** (*phase III*) au cours de laquelle l'activité chimique s'intensifie et le flux thermique augmente. La croissance des C-S-H établit des liaisons mécaniques assez fortes pour se séparer des cœurs anhydres entre les grains. Un squelette global et un réseau de capillaires se forment.

La fin de cette période est caractérisée par une accélération de l'hydratation.

La quatrième période d'hydratation est la phase de **croissance** (*phase IV*) pendant laquelle l'Ettringite devient une source de sulfates vu l'épuisement du gypse au environ 9 à 15 heures. Du monosulfo-aluminate de calcium hydraté se forme alors, ce qui se traduit par un pic exothermique très marqué pour les ciments riches en C_3A . Cette chaleur dégagée accélère l'hydratation des silicates.

La fin de cette période est caractérisée par un **ralentissement**. La pellicule des hydrates couvrant les grains de ciment est plus épaisse et moins perméable. Ce qui ralentit la diffusion de l'eau. Les réactions chimiques se poursuivent tant que l'état hydrique du matériau le permet.

Les cycles de **dissolution- diffusion-cristallisation** se poursuivent avec un ralentissement notable tout au long de la maturation du matériau.

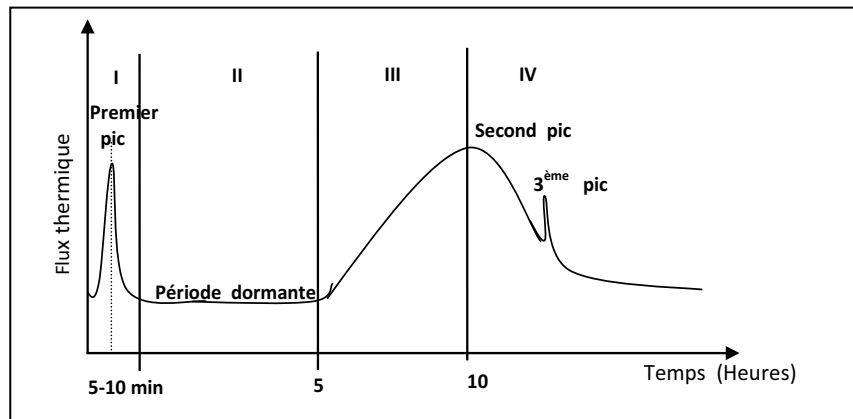


Figure I-1 : Représentation schématique d'une courbe calorimétrique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment

Afin de mieux illustrer les différentes périodes d'hydratation, Vernet (1992) a modélisé la microstructure d'un mortier de ciment en fonction du temps tel présentée dans la figure I-2.

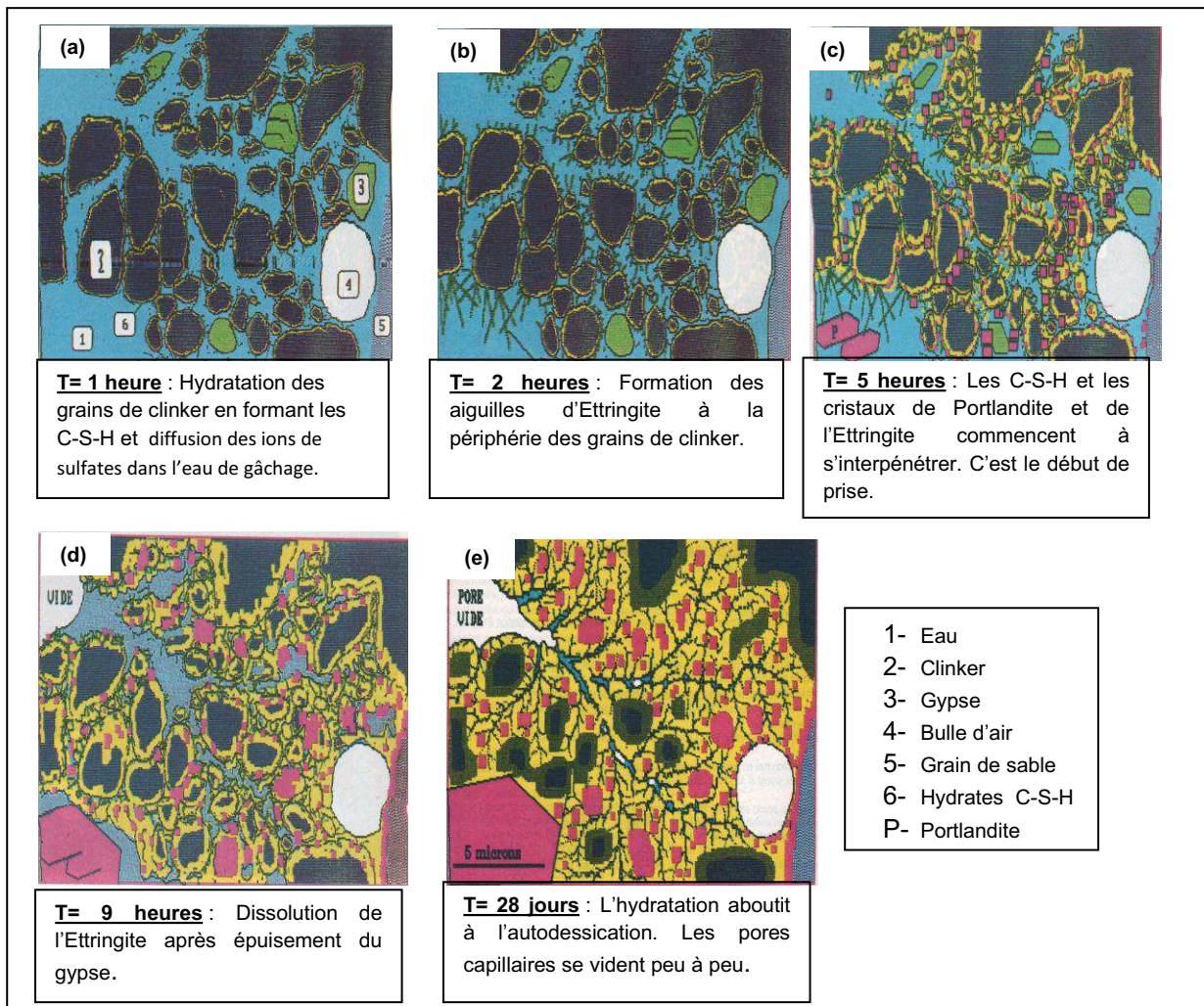


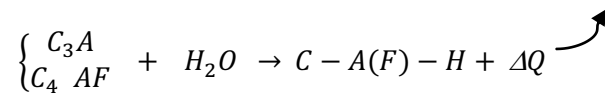
Figure I-2 : Evolution de la microstructure d'un mortier en fonction du temps

(D'après Vernet) [BAR 1994]

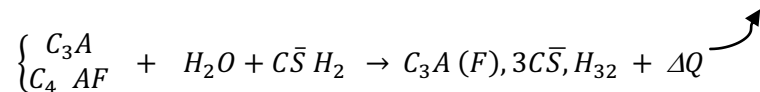
I-4 Les principales réactions d'hydratation du ciment Portland

I-4-1 Hydratation des aluminates

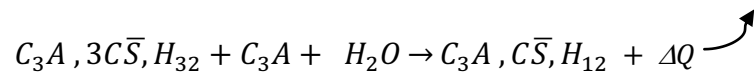
En l'absence de gypse, l'hydratation des aluminates est extrêmement rapide et exothermique. Elle engendre la formation des aluminates (ferroaluminates) de calcium hydraté « notés généralement (C-A-H) selon la réaction suivante :



Etant un régulateur de prise, le gypse s'hydrate en présence des aluminates (ferroaluminates) de calcium en formant des trisulfoaluminates « Ettringite » sous forme d'aiguilles à base hexagonale entourant les grains de ciment, selon la réaction suivante.



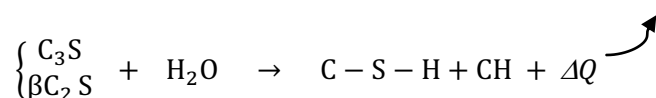
Après épuisement du gypse, l'Ettringite devient source de sulfates. Des monosulfoaluminates se forment en plaquettes hexagonales selon la réaction suivante :



Les sulfoaluminates occupent environ 15 à 20 % du volume solide de la pâte de ciment hydratée.

I-4-2 Hydratation des silicates

L'hydratation des silicates «C₃S et βC₂S » engendre deux produits principaux selon la réaction suivante :



- **La portlandite ou hydroxyde de calcium « Ca (OH)₂ ou CH »**

Cristallisée en plaquettes hexagonales avec un plan de clivage [001], la portlandite a un rôle vulnérable sur la durabilité des bétons. Sa dissolution dans les pores du béton (lorsque le pH devient inférieur à 12,5), contribue à la basicité du béton, permettant ainsi la passivation des armatures du béton armé.

La quantité considérable de Portlandite libérée (20 à 30% du volume solide de la pâte de ciment hydraté) ainsi que sa lixiviation induit une réduction de la compacité de la pâte durcie et une limitation de la résistance mécanique.

- **Les silicates de calcium hydratés « C-S-H » :**

Les C-S-H sont la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment. Ils représentent 50 à 70% du volume d'une pâte ordinaire [BAR 1994], ce qui influe sur les principales propriétés mécaniques du matériau.

Les C-S-H sont généralement à faible degré de cristallinité et sont gorgés d'eau, d'où l'appellation gel de C-S-H. Leur composition dépend de plusieurs paramètres tels que la composition chimique du ciment, la quantité d'eau de gâchage et les conditions de cure.

Le rapport stœchiométrique C/S est variable en fonction de la composition de la solution interstitielle en contact avec les grains solides. Pour une pâte de ciment ordinaire, un rapport de 1,6 à 2 est constaté par Taylor [TAY 1990]. Lorsque ce rapport varie entre 0,5 et 1,5, et en fonction de l'état du milieu, différents silicates se forment :

- CS₂H_n dans un milieu pauvre en chaux
- CSH_n dans un milieu riche en chaux
- C_{1,5}SH_n dans un milieu sursaturé en chaux.

Chapitre II

La pâte de ciment durci :
Microstructure, porosité et eau

II-1 Introduction

Les propriétés physico-mécaniques et la durabilité du béton sont fortement liées à la pâte de ciment durcie. Pour pouvoir décrire un tel milieu complexe, nous nous sommes uniquement intéressés à la structure des C-S-H, principale phase responsable des propriétés liantes de la pâte de ciment. Il est évident que toutes les propriétés sont liées à la présence de l'eau et à la porosité du matériau. C'est pour cela qu'il est important de connaître la distribution des pores ainsi que l'état de l'eau dans la pâte de ciment durcie.

II-2 Microstructure des C-S-H

La complexité et la variabilité de la structure des C-S-H permettent de décrire leur microstructure à trois niveaux fondamentaux, tel que proposé par Diamond en 1976 [HOU 1993]:

(a) le niveau atomique et moléculaires ; (b) le niveau des particules grossières de quelques micromètres ; (c) le niveau micro morphologique et assemblage des particules à l'échelle de dizaine ou centaines micromètres.

III-2-1 Morphologie des C-S-H

Le suivi de l'évolution de la microstructure des C-S-H en fonction du temps par MEB a permis d'établir une première classification par Diamond en 1976, qui a été adoptée par Pratt en 1986 et Baroghe-Bouny en 1994 [HOU 1993, BAR 1994]. Les C-S-H se présentent en quatre types morphologiques présentés dans la figure II-1 :

- *Type I « fibreux »* : Ce type est le plus connu dans la pâte de ciment, visible surtout aux premiers âges de l'hydratation sous forme de feuillets très minces s'enroulant sur eux-mêmes, lors du séchage, pour donner ainsi des fibres qui ont tendance à former des branches souvent liées ensemble.
- *Type II* : Il se présente sous forme de fibres reliées entre eux, à différents angles, en créant un réseau alvéolaire « nids d'abeilles ».
- *Type III* : Ne se retrouve que dans les pâtes durcies et représente la majorité des C-S-H. Ce type de C-S-H se compose de petites particules de forme irrégulière (disques ou sphères) assemblés aléatoirement.
- *Types IV* : N'est pas courant dans les pâtes de ciment, il présente une structure dense et amorphe. Ce type ne se forme que s'il y a peu d'espace.

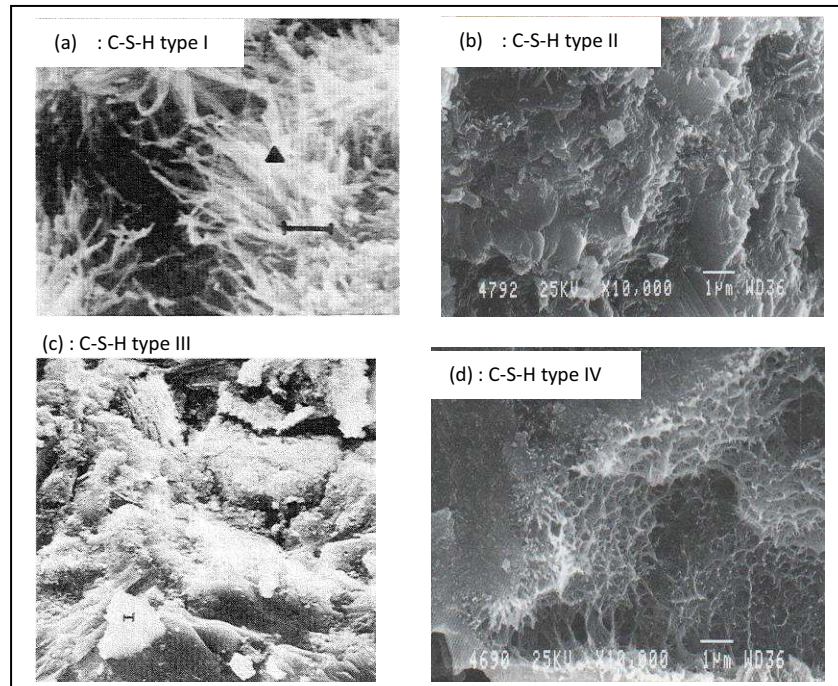


Figure II-1 : Pâtes de ciment durcies vues au MEB [(a),(b) et (c) C-S-H avec un fort rapport E/C , (d): C-S-H avec un faible rapport E/C]

Par ailleurs, une autre classification a été proposée par Taplin qui a été reprise par plusieurs chercheurs [JEN 2000, MOU 2003 et MON 2007] qui consiste à distinguer deux types de C-S-H :

- Des C-S-H externes « ou *outer products* » qui se développent dès les premières heures de la prise dans les pores remplis d'eau. Leur texture fibreuse est plus ou moins fine selon l'espace disponible pour la croissance de l'hydratation. Ils sont généralement de type I et II [BAR 1994]
- Des C-S-H internes, plus dense, qui apparaissent plus tardivement et occupent la place des grains anhydres. Ils sont généralement du type IV remarqués surtout dans les pâtes de ciment à faible rapport E/C.

II-2-2 Nanostructure des C-S-H

En se basant sur le modèle colloïdale, Jennings et Thomas, dans leurs études sur l'absorption d'azote et la nano indentation des C-S-H, ont modélisés ces derniers sous forme de packs de globules à deux densités différentes comme présentés dans la figure III-2 [JEN 2000- 2008 et AND 2007]

Aux jeunes âges, des C-S-H à faible densité « LD C-S-H » se forment dont l'azote peut pénétrer facilement. Les globules sont dispersés aux premières heures qui tendent à s'arranger à moyen terme (figure II-2a).

A long terme les globules sont plus serrés et les pores sont inaccessibles (figure II-2b). Ce qui permet d'avoir des C-S-H à forte densité « HD C-S-H ».

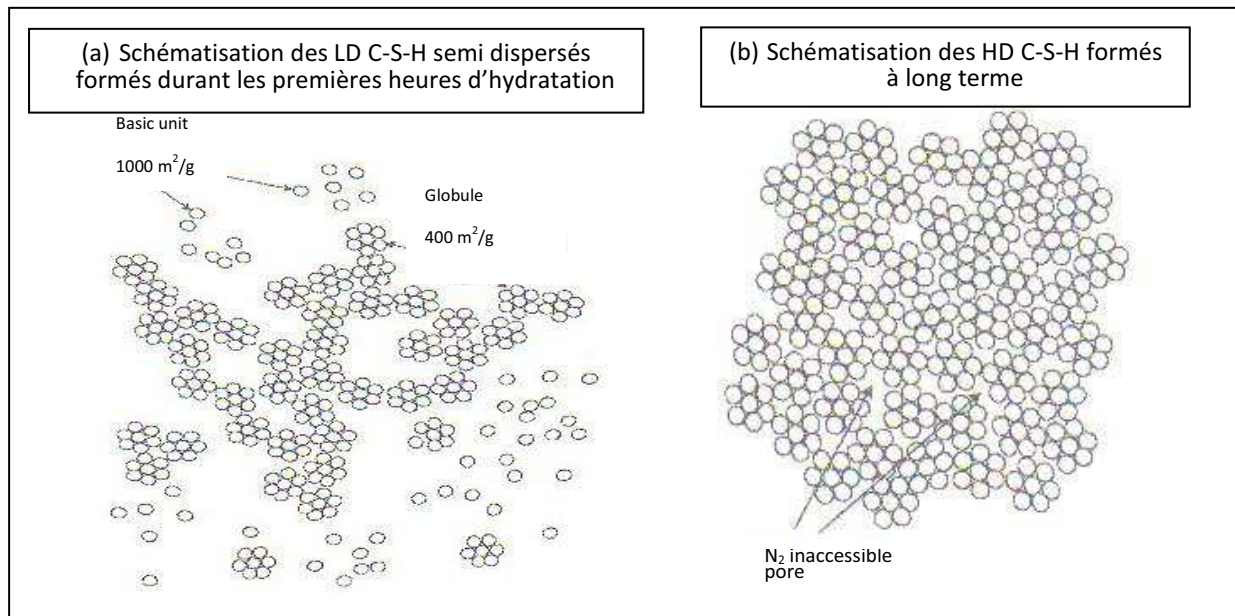


Figure II-2 : Schématisation nanostructurale des C-S-H [JEN 2000]

II-2-3 Structure moléculaire des C-S-H

Au niveau atomique et moléculaire plusieurs modèles ont été proposés, dont on peut citer :

a) Le modèle de couches (1952)

Dans ce modèle, proposé par Bernal 1952, la structure des C-S-H a été initialement comparée à celle de la tobermorite naturelle [RICH 2008]. Lorsque le rapport E/C est insuffisant, les C-S-H présentent une structure lamellaire similaire à celle de la tobermorite naturelle, d'où l'appellation « *gel de tobermorite* ».

La chaîne de la tobermorite « ou chaîne de dreierkette », illustrée dans la figure II-3, se présente sous forme de tétraèdres de silice posés sur des couches centrales de Ca-O.

D'autres chercheurs ont émis l'hypothèse selon laquelle les C-S-H auraient une structure semblable à la Jennite minérale qui présente la même chaîne de silicates que celle de la

tobermorite à 1.4nm d'épaisseur. Dans cette chaîne la moitié des atomes d'oxygène présents dans la couche centrale de Ca-O font partie des groupes –OH conduisant alors à la formation de deux types de tétraèdres de silicates : tétraèdres paires (P), et tétraèdres de pontage (B).

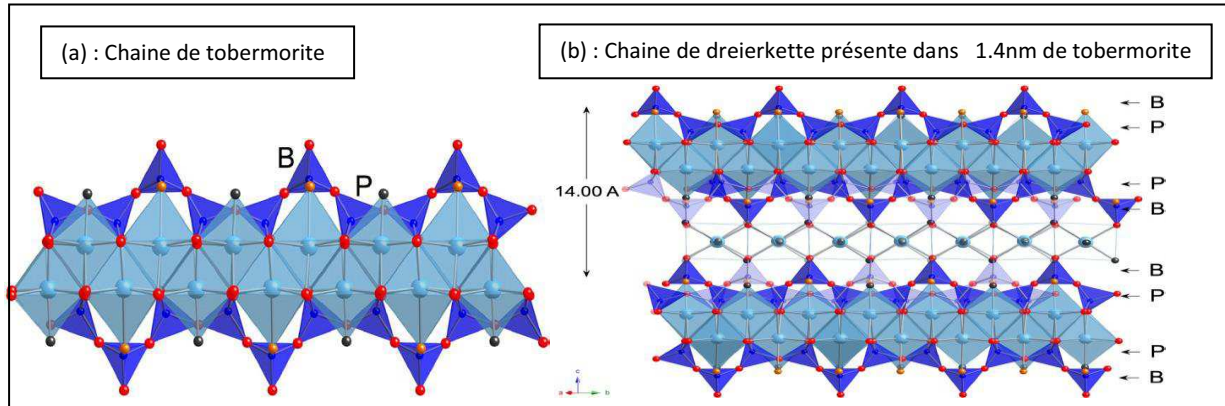


Figure II-3 : Représentation schématique de la chaîne de tobermorite montrant les tétraèdres de silicates : paires (P) et de pontage (B) [RICH 2008]

b) Le modèle de PAWERS-BRUNAUER (1960)

Le gel de C-S-H présente une structure en couches (figure II-4 a), mal cristallisé [BAR 1994, CAT 2000] présentant ainsi une porosité minimale de 28%. Les particules se disposent en paquets de deux ou trois couches formant un type de particules colloïdales.

c) Le modèle de FELDMAN-SEREDA (1970)

Les gels de C-S-H sont faiblement cristallisés. Comme présenté dans la figure II-4 b, le rôle de l'eau dans ce modèle est plus complexe. L'eau peut être adsorbée en surface, retenue entre les couches du gel ou libre retenue dans les pores capillaires.

Dans ce modèle l'eau se trouvant dans les espaces interfeuillet, fait partie de la structure et contribue à la rigidité du système. Le solide comporte des espaces interfeuillet de forme variable dépendant de la pression appliquée et de l'hygrométrie. Et le mouvement de l'eau dans ces espaces est irréversible.

d) Le modèle de WITTMAN (modèle de MUNICH 1976)

C'est un modèle de particules colloïdales par paquets de quelques feuillet (figure II-4 c). L'eau présente entre les surfaces est tenue par les forces de Van Der Waals. Pour une humidité relative supérieure à 42%, une pression de disjonction aura lieu contribuant à l'élargissement des micropores. Ce qui peut provoquer la rupture des liens inter particulaires.

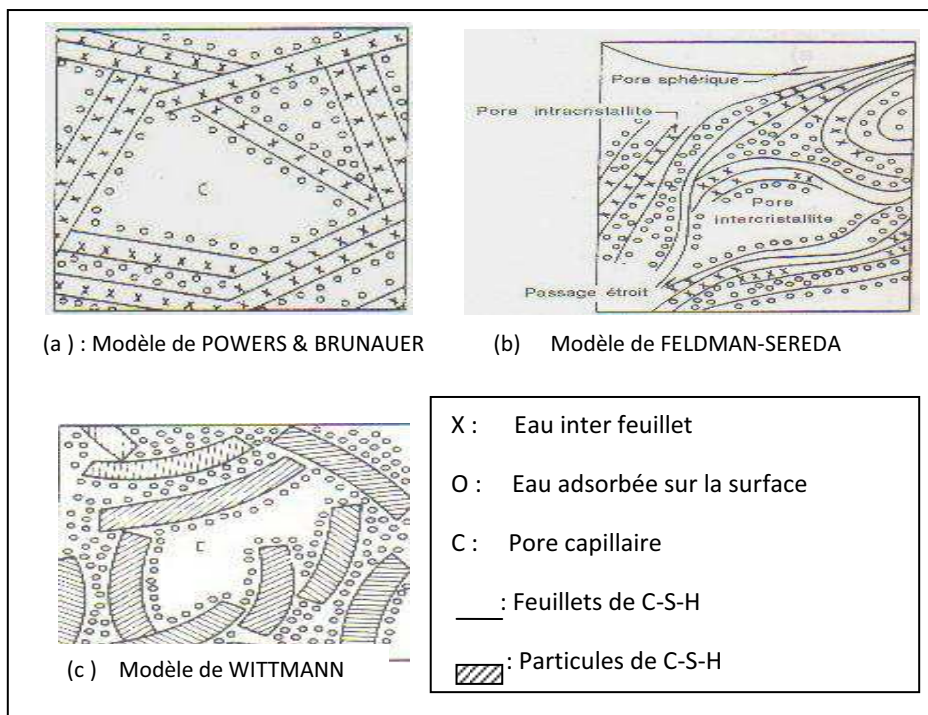


Figure II-4 : Représentations schématiques du gel de C-S-H selon les auteurs

Par ailleurs la proposition la plus adoptée est celle de Taylor [TAY 1990] inspirée du modèle de Feldman 1982. Le gel des C-S-H présente une structure lamellaire composée de la Jennite et de la tobermorite comme présenté dans la figure II-5:

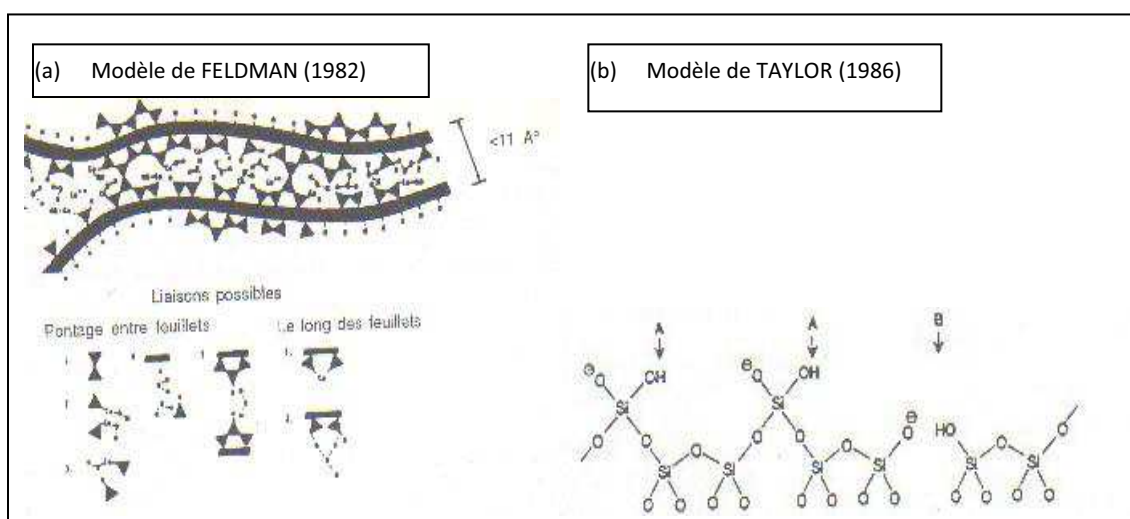


Figure II-5 : Représentation de la structure du gel de C-S-H d'après Feldman et Taylor.

II-3 La porosité de la pâte de ciment durcie

Comme mentionner dans le chapitre précédent, différents hydrates sous la forme de cristaux ou de colloïdes, se développent dans les espaces situés entre les gains de ciment anhydre. Le gel de C-S-H présente une structure poreuse.

II-3-1 Classification de la porosité

La classification des pores proposée par International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) est telle que résumée dans le tableau suivant [MON 2007] :

Tableau II-1 : Classification de la porosité selon l'IUPAC

Type	Taille r (Å)
Macropore	$r \geq 500$
Mesopore	$20 \leq r \leq 500$
Super micropore	$7 \leq r < 20$
Ultra micropore	$r \leq 7$

Néanmoins, cette classification n'est pas respectée dans la littérature. De ce fait, la distinction des pores dans la pâte cimentaire adoptée par plusieurs chercheurs [HOU 1993, BAR 1994, NEV 2000, BRO 2004, OLL 2008] est celle proposée par Powers et Browynards en 1960. Comme présenté dans la figure II-6, deux catégories de pores se distinguent dans la pâte de ciment durcie :

a) **Pores capillaires** « entre 50 nm et 10 μ m » : détectables par porosimétrie au mercure, les pores capillaires des vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraîche. Leur volume décroît au cours de l'hydratation, pour un rapport E/C donné. Ceci est dû à la formation des hydrates qui tendent à combler progressivement les pores capillaires. La porosité capillaire dépend essentiellement du rapport E/C. Elle est d'autant plus importante et nécessite un temps important pour interrompre la continuité des pores, que le rapport E/C est important.

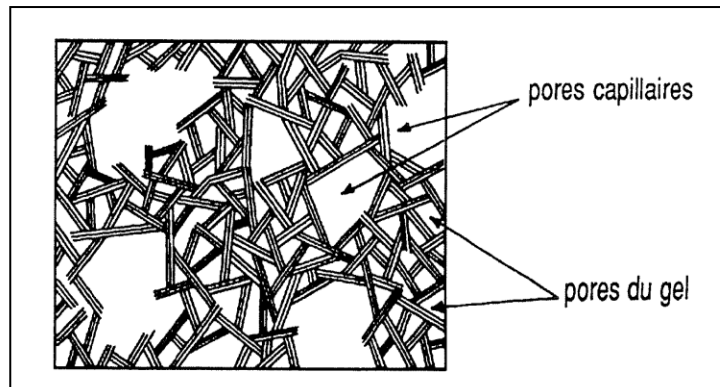


Figure II-6 : Représentation schématique de la structure de la pâte de ciment d'après Powers [HOU 1993]

Il est à noter que la détection des pores capillaires par porosimétrie au mercure est liée principalement à leur connectivité. Pour des rapports E/C très élevés (figure II-7), les pores capillaires sont toujours interconnectés. Lorsque le rapport E/C atteint un seuil, qui est égal à 0.42 dans le modèle de Jensen et 0.5 dans les travaux de Mehta [OLL 2008], et lorsque la porosité capillaire est au dessous de 18%, les pores ne seront plus interconnectés.

b) **Pores de gel** : sont des pores à dimensions variant de 0.1 à 50 nm. D'après Powers [BAR 1994, OLL 2008], c'est une porosité intrinsèque au gel qui n'est pas affectée par le rapport E/C. Indépendamment du degré d'hydratation, cette porosité est égale à 28%.

Daimon en 1977 [BAR 1994] a modélisé les C-S-H en distinguant des pores *inter-cristallites* (inter-lamellaires) situés entre les particules du gel. Les pores *intra-cristallites* (intra-lamellaires) sont de très faibles dimensions (quelques Angströms) situés à l'intérieur des particules.

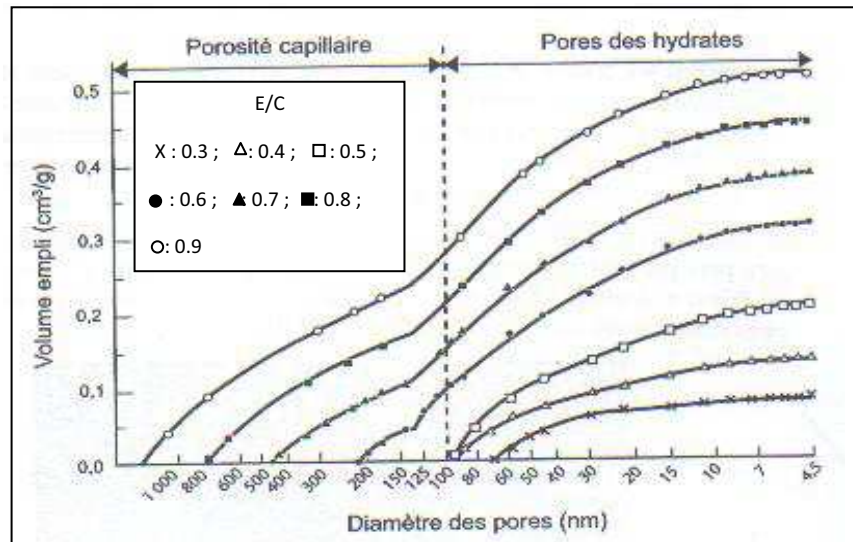


Figure II-7 : Influence du rapport E/C sur l'évolution porosimétrique des pâtes de ciment âgées de 28 jours selon Mehta [OLL 2008]

Un autre type de pores existe dans le béton de dimension variant de 10 μm à 1 mm environ. Ce type de pores regroupe les vides ou bulles d'air entraîné lors du malaxage, ainsi que la porosité liée à l'auréole de transition. La première série des pores dépend essentiellement du mode de malaxage du béton et du type d'adjuvant introduit. Ces pores affectent principalement la résistance et la durabilité des bétons.

II-4 Etat de l'eau dans la pâte de ciment durcie

Les études actuelles [BAR 1994, HOU 1993, MOU 2003] ont adopté la classification liée à l'eau existante dans la pâte de ciment durcie, inspirée du modèle de Feldman et Sereda (Fig III-5), comme suit :

II-4-1 Eau chimiquement liée : C'est l'eau consommée au cours des réactions d'hydratation du ciment. Elle est constituée de l'eau hydroxylique (les hydroxyles OH faisant partie de la structure des hydrates) et l'eau moléculaire de cristallisation. Cette eau n'est pas éliminée par séchage mais par décomposition des hydrates lors du chauffage.

II-4-2 Eau physiquement liée (adsorbée) : C'est l'eau adsorbée en couche moléculaire sur la surface solide des pores, sous l'action des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes.

Sierra en 1982 a illustré la liaison de l'eau adsorbée sur le gel de C-S-H par l'intermédiaire des liaisons Hydrogène aux hydroxyles des hydrates situés sur les faces internes et externes des feuillets. Ce qui lui permet de contribuer à la cohésion des pâtes de ciment (Figure II-8).

Une grande partie de l'eau adsorbée peut être éliminée par séchage à 30% d'humidité relative. La perte de cette eau est responsable du retrait de dessiccation.

II-4-3 Eau libre et eau de capillaire : C'est l'eau contenue dans les espaces intergranulaires divisée en deux catégories : eau des grands vides ($> 50\text{nm}$), peut être considérée comme libre (son élimination ne provoque pas de variation de volume), et l'eau retenue par la tension capillaire dans les petits capillaires (entre 5 et 50 nm) dont son élimination provoque le retrait et plus particulièrement le retrait d'auto-dessiccation (endogène).

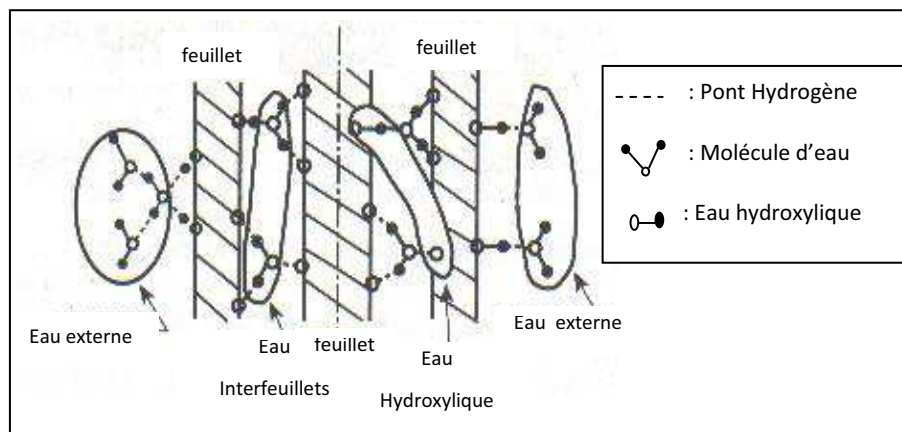


Figure II-8 : Répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H (selon Sierra)

II-4-4 Eau évaporable et eau non évaporable

La distinction entre les différentes classes d'eau présente dans la pâte de ciment durcie n'est pas très bien définie. Mais la plupart des méthodes de quantification de cette eau a mis en évidence la notion de « eau évaporable » et « eau non évaporable » qui sont nécessaires à être distinguées pour d'éventuelle étude du suivi d'hydratation du ciment.

L'eau évaporable est toute eau capillaire et eau adsorbée moins liée. Elle est le premier composant à s'évaporer sous une hygrométrie sèche du milieu ambiant. N'ayant pas encore réagi avec le ciment, cette eau n'a créé que peu ou pas de liaison physique ou chimique avec la matrice solide.

Par contre l'eau non évaporable comprend l'eau adsorbée la plus liée, l'eau inter-feuillet et l'eau chimiquement liée. Elle est définie conventionnellement comme l'eau qui reste dans le matériau après la mise en équilibre à la tension de vapeur de la glace portée à -79°C

(séchage D). Ce procédé est très long et peut durer quelques semaines. C'est pour cela et afin de pouvoir séparer entre l'eau évaporable et eau non évaporable il est très utile de procéder au séchage à l'étuve.

Deux valeurs de température frontière *eau évaporable/eau non évaporable*, ont été proposées par les chercheurs. Une température de 145°C a été utilisée par des chercheurs aux laboratoires de l'IUT de saint Nazaire [MOUN 2003] et les résultats étaient plus cohérents. Par ailleurs, la température la plus adoptée est celle de 105°C proposée par Sierra (1982) [BAR 1994, GLE 2003, SCHW 2008b].

Chapitre III

Les ajouts cimentaires : Etat de connaissances

III-1 Introduction

Pour des raisons économiques, écologiques et de durabilité, certains ajouts cimentaires sont introduits au ciment Portland.

Les ajouts cimentaires sont généralement soit des coproduits, soit des gisements naturels. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques, leur introduction au ciment permet d'améliorer la compacité de la matrice cimentaire et par conséquent l'aboutissement à des bétons durables de bonnes performances physico-chimiques et mécaniques.

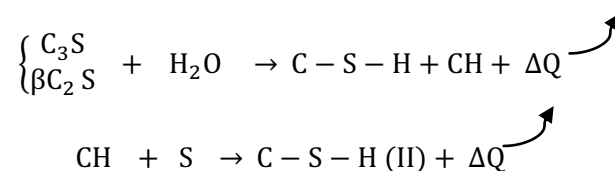
L'utilisation des coproduits dans la production de ciment Portland permet, non seulement le recyclage des déchets, mais aussi la réduction implicite de l'énergie de fabrication du ciment et donc une diminution des gaz à effet de serre (CO₂). Il est à noter que la fabrication d'une tonne de ciment génère environ une tonne de CO₂.

Selon leurs compositions chimiques, les ajouts cimentaires peuvent avoir un rôle physique de remplissage « filler » ou physico-chimique « filler et pouzzolanique ». Dans ce qui suit nous nous intéressons aux ajouts cimentaires pouzzolaniques et leur influence sur les propriétés des bétons.

III-2 Les ajouts pouzzolaniques et la réactivité pouzzolanique

Un ajout pouzzolanique est, par définition, tout matériaux siliceux (ou silico-alumineux), qui en présence d'eau réagissent avec l'hydroxyde de calcium [Ca(OH)₂] pour former des produits à propriétés liantes.

La Portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment Portland est soluble dans l'eau et engendre des problèmes de durabilité du béton. De ce fait il est plus bénéfique de la fixer par introduction des éléments siliceux, pour former des C-S-H de seconde génération, selon la réaction suivante, contribuant ainsi à l'amélioration des performances des bétons.



Il est à noter que la présence de la phase liquide est nécessaire pour assurer le transport des ions, néanmoins il n'y a pas de consommation d'eau, et par conséquent réduction de la contraction Le Chatelier.

III-2-1 Mécanisme de la réaction pouzzolanique

Urhan en 1987 a expliqué le mécanisme de la réaction pouzzolanique comme suit : Les ions hydroxyles activent la dissolution des ions SiO_4 par rupture des liaisons Si-O et Al-O à la surface des particules de pouzzolanes. Ces derniers réagissent immédiatement avec des ions Na^+ et K^+ présents dans la solution interstitielle pour former un composé amorphe intermédiaire. Celui-ci se dissocie par la suite pour permettre la formation de C-S-H par combinaison avec la portlandite [FON 2002].

Les ajouts cimentaires existant de par le monde sont divers, certains d'entre eux sont très utilisés et peuvent être représentés dans le diagramme ternaire de la figure III-1 :

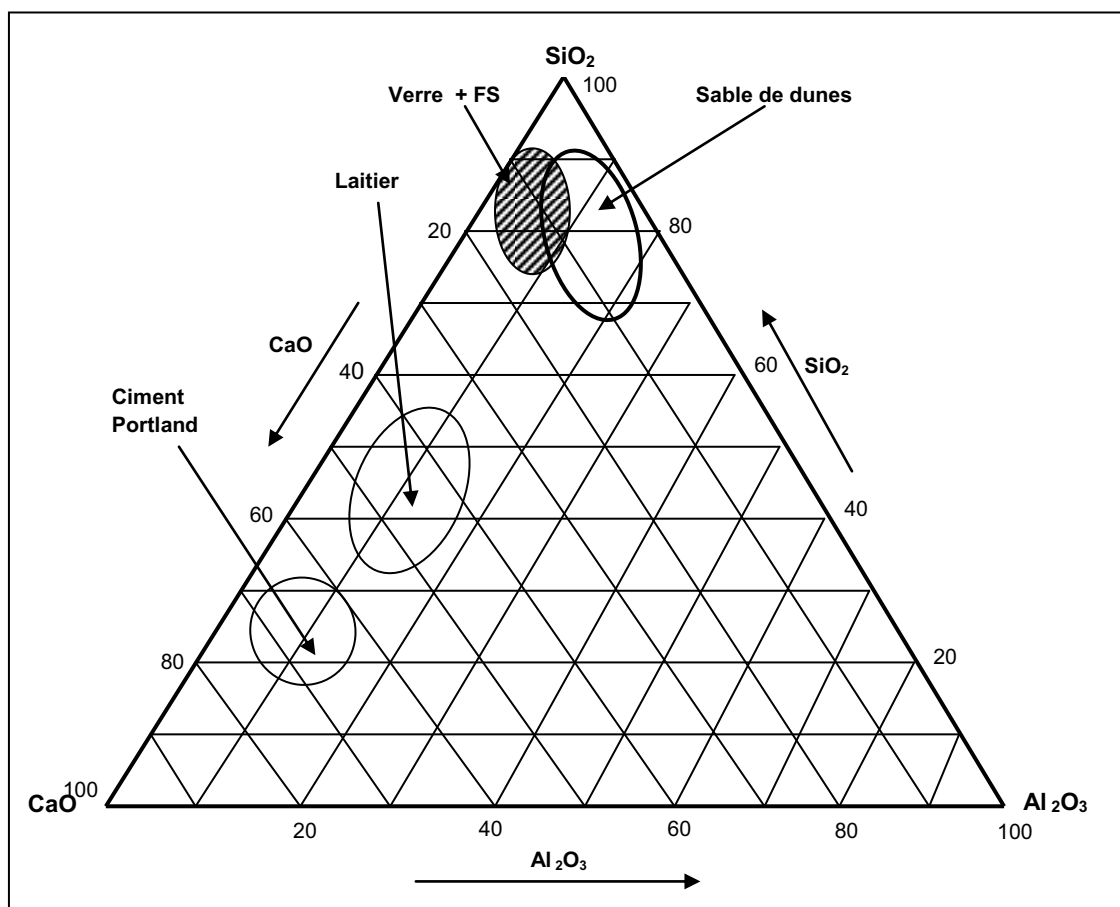


Figure III-1 : Représentation des principaux ajouts cimentaires dans un diagramme ternaire

Seul trois ajouts siliceux utilisés dans notre recherche seront étudiés dans ce chapitre :

Fumée de silice, le laitier de haut fourneau et le quartz broyé.

III-2-2 Fumée de silice

La fumée de silice est l'ajout le plus utilisé actuellement dans l'industrie du ciment en vue de l'obtention des BHP. C'est un coproduit de l'industrie du silicium et de ses alliages ou du zirconium. Le silicium et le ferrosilicium sont fabriqués dans des fours à arc dans lesquels le quartz est réduit en présence de charbon. Durant cette réaction, un composé gazeux, SiO, se forme et s'échappe vers la partie supérieure du four, où il s'oxyde et se condense sous forme de particules ultrafines de silice récupérées par la suite dans un système de dépoussiérage [RAU 1983].

D'un point de vue chimique, la teneur en SiO₂ de la fumée de silice varie en fonction de la teneur en silicium de l'alliage. Sa teneur en silice est généralement supérieure à 85% [AIT 2001]

La couleur de la fumée de silice dépend essentiellement de sa teneur en carbone. Plus sa teneur en carbone est élevée plus sa couleur sera foncée.

Ayant une finesse très élevée, la fumée de silice se présente généralement sous forme de microsphères de silice amorphe (figure III-2) de diamètre moyen compris entre 0,1 et 1 µm déduit de l'expression suivante, proposée par Aïtcin en 1983 :

$$D = \frac{6}{A \times ds} \quad \text{III-1}$$

Avec D : diamètre moyen en µm

A et ds représentent, respectivement, la surface spécifique [m²/g] et la densité de la fumée de silice.

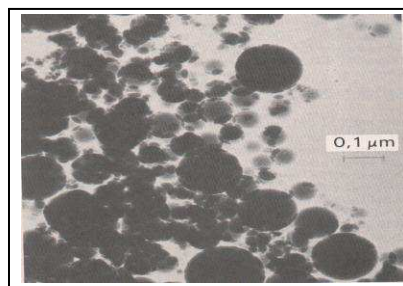


Figure III-2 : Microscopie électronique à transmission des particules de fumée de silice
[AIT 2001]

a) Mode d'action de la fumée de silice

Les ions OH^- dissous dans la solution interstitielle attaquent les particules de fumée de silice. Ce qui provoque la dissolution de la silice SiO_2 , pour donner les groupes de silanol SiOH . Par la suite, les ions de Ca^{2+} et OH^- présents dans la solution interstitielle, s'adsorbent chimiquement à la surface des groupes de silanol, pour former les silicates de calcium hydratés « C-S-H » [BAR 1994].

Les travaux réalisés par Oudjit en 1986 sur les différentes fumées de silice françaises, ont montré que la présence du carbone en forte proportion retarde la dissolution de la silice. Ce qui engendre un retard de l'hydratation du ciment. Néanmoins, la présence des autres impuretés autre que le carbone (notamment les ions Cl^-) accélère la dissolution de la silice, et par conséquent l'hydratation du ciment sera accélérée [OUD 1986].

III-2-3 Le laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est un coproduit de la fabrication de la fonte. A l'état fondu, le laitier présente une densité plus faible à celle de la fonte, ce qui permet de récupérer ces deux liquides séparément.

Trois modes de refroidissement du laitier existent :

- Refroidissement lent à l'air dans des fosses adjacentes au haut fourneau, permettant donc une cristallisation du laitier généralement sous forme de Mélilite. Ce type de laitier est sans pouvoir hydraulique, il est généralement poreux, utilisé comme granulats au béton de ciment Portland ou béton bitumineux.
- Refroidissement rapide par trempe dans l'eau, permettant d'obtenir un laitier granulé à structure vitreuse, irrégulière et riche en énergie. L'inconvénient de ce procédé de refroidissement est que le laitier obtenu renferme une humidité résiduelle importante nécessitant une énergie supplémentaire pour son séchage avant broyage.
- Refroidissement par bouletage qui consiste à déverser le laitier liquide sur un tambour rotatif muni d'ailettes fragmente le laitier en fusion et le projette en l'air pour former des boulettes plus ou moins poreuses. Contrairement à la précédente, cette méthode permet une manipulation plus facile du produit fini. Les boulettes ont en outre une humidité résiduelle plus faible, d'où une réduction de l'énergie nécessaire à leur séchage. La structure du laitier ainsi obtenu est similaire que celle du granulé.

L'industrie du ciment utilise donc le laitier granulé et bouleté en raison de leur structure vitreuse et leur énergie latente.

En présence du ciment Portland, le laitier vitrifié est activé par la portlandite issue de l'hydratation du ciment et par le gypse présent dans le ciment. Il s'agit alors d'une activation sulfato-calcique.

a) Facteurs agissant sur la réactivité du laitier

La réactivité du laitier dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer le taux de vitrification, les compositions chimique et minéralogique, la finesse de broyage ainsi que le type d'activateur utilisé [ALE 1988].

L'hydraulicité latente du laitier est principalement liée à son état vitreux. Lorsque la température du laitier est trop élevée, sa trempe produit un laitier plus vitreux que dans le cas d'une température plus au moins basse du laitier liquide. Des cristaux peuvent se former même après la trempe, résultant donc un laitier moins réactif à faible taux de vitrification [AIT 2001]. Ceci est traduit généralement par une chute de résistance en compression de 10 à 40% [Blondiau 1962 dans FON 2002] et une réduction de la quantité d'eau non évaporable [KOU 2007].

Le taux de vitrification d'un laitier est affecté aussi par sa composition chimique. Il est généralement admis que l'activité hydraulique d'un laitier augmente lorsque les teneurs en silicium et magnésium décroissent. Les éléments contribuant à désordonner la structure du laitier, tels que l'aluminium ou le calcium, augmentent le niveau d'énergie du verre : celui-ci, moins stable, est plus soluble et donc plus réactif [FON 2002].

L'augmentation du rapport Eau/Liant et de la température améliore l'hydratation du ciment, ce qui engendre une bonne activation et bonne réactivité du laitier.

L'introduction du laitier en forte proportion par substitution au ciment réduit le milieu alcalin produit de l'hydratation du ciment. Ce qui conduit à une diminution de la réactivité du laitier [ESC 2001].

Une synthèse sur les différents facteurs affectant la réactivité du laitier est résumée dans la figure III-3.

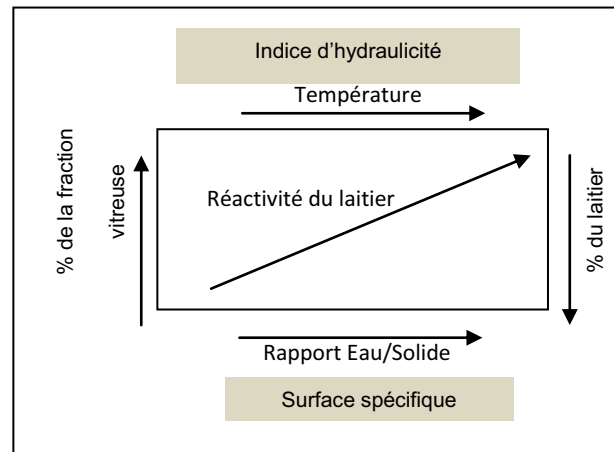


Figure III-3: Représentation schématique des différents facteurs affectant la réactivité du laitier [ESC 2001]

b) Hydratation du laitier vitrifié

Bien que ses hydrates soient de même type que ceux du ciment et aient par conséquent une vitesse de cristallisation du même ordre, le laitier seul ne présente pas des propriétés hydrauliques. Mélangés avec de l'eau, les grains de laitier se recouvrent d'un film acide faiblement perméable dont la composition serait proche de ASH_6 . Peu d'ions Ca^{2+} passent en solution et le pH étant inférieur à 9, il n'y a pas dissolution des silicates et aluminates et la solution n'atteint pas la sursaturation nécessaire pour la nucléation des hydrates [Regourd et coll. 1983 dans FON 2002].

A la différence du clinker qui se dissout rapidement par attaque hydrolytique, le laitier ne montre de pouvoir liant que s'il subit une attaque hydroxylique par des espèces chimiques servant d'accélérateurs et d'activant, au rang desquelles on trouve le ciment Portland, les hydroxydes et sulfates alcalins ou alcalino-ferreux [ALE 1988].

Alexandre en 1988 a résumé le phénomène d'hydratation du laitier, en présence d'un activateur, par la répétition du cycle dissolution-concentration-précipitation ; comme le montre la figure III-4 ; développant ainsi en fonction du temps les résistances mécaniques du laitier.

Cette hydratation commence tout d'abord par la dissolution du laitier dans l'eau de gâchage basique. Il en résulte une solution concentrée suivie de la précipitation de composés hydratés. Cette précipitation fait réduire à son tour la concentration de la solution entraînant une nouvelle dissolution puis une nouvelle précipitation des hydrates. et donc une précipitation de composés hydratés.

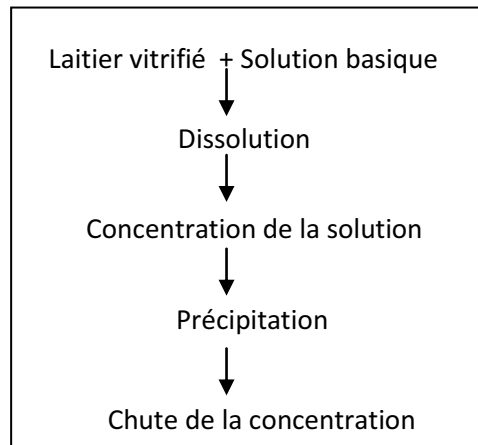


Figure III-4 : Hydratation et prise du laitier vitrifié

c) *Activation de l'hydratation du laitier par le ciment Portland*

En présence de ciment Portland, le laitier commence par se dissoudre immédiatement après le contact avec l'eau de gâchage. Les alcalins contenus dans le ciment activent la dissolution des ions Si^{4+} et Al^{3+} par rupture des liaisons Si-O et Al-O à la surface des grains de laitier. Ces derniers réagissent avec des ions Ca^{2+} présents dans la solution pour former une simple couche de C-S-H. Puis rapidement, les réactions ralentissent pour entrer dans la période dormante [Uchikawa et Okamura 1983 dans FON 2002].

La production des hydrates a été expliquée par Tanaka en 1983 et Uchikawa en 1986 comme présenté dans la figure III-5. L'hydratation de l'alite aura lieu parallèlement à celle du laitier, la surface de ce dernier se recouvrant d'hydrates de ciment « *outer layer* ». Les ions Ca^{2+} se combinent avec des ions OH^- , Al^{3+} et SO_4^{2-} provenant du sulfate de calcium pour produire de la Portlandite et de l'Ettringite, diminuant la sursaturation de la phase liquide. La concentration en Ca^{2+} devient alors suffisamment stable pour permettre la formation d'une couche interne d'hydrates plus ou moins cristallisés « *inner hydrated layer* » [FON 2002]

Le laitier continue à libérer des ions Ca^{2+} et Al^{3+} , une partie réagissant avec la couche interne, l'autre passant dans la solution interstitielle, créant une couche moins perméable « *skeleton hydrated layer* » qui ralentit la réaction d'hydratation. Puis celle-ci se transforme en couche d'hydrates permettant ainsi au processus de continuer.

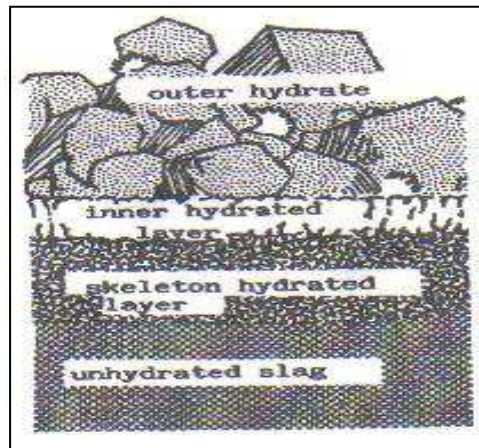


Figure III-5 : Structure schématique d'un grain de laitier hydraté dans une pâte de ciment Portland proposée par Tanaka 1983 [FON 2002].

d) Le laitier de haut fourneau en Algérie

En Algérie, une quantité considérable du laitier se produit au complexe sidérurgique El Hadjar (Annaba) à raison de 320 à 400 Kg par tonne de fonte produite.

L'évolution de la production du laitier, par le complexe d'El Hadjar, depuis 1987 à 2005 est résumée dans le tableau III-1 :

Tableau III-1 : Production du laitier de haut fourneau d'El Hadjar en Algérie

Année		1987	1988	1989	1995	2002	2005
Laitier cristallisé	10 ³ tonne/Année	176	484	347	129	467	170
	%	59	71	54	34	83	28
Laitier granulé	10 ³ tonne/Année	124	196	296	250	99	430
	%	41	29	46	66	17	72
Total	10 ³ tonne/Année	300	680	643	379	566	600

La production du laitier granulé par le complexe sidérurgique d'El Hadjar a connu 4 périodes principales:

- La première période de production (les années 1970): la production de laitier granulé et cristallisé était mise en décharge ce qui a conduit à la formation de deux terrils, aujourd'hui inexploités à cause de leur solidification.

- La deuxième période remonte aux années 1980: des tentatives à l'échelle industrielle ont été menées pour l'emploi du laitier dans la construction des assises de

chaussées et en cimenterie, mais en faible quantité ne permettant pas d'absorber totalement la production des hauts fourneaux.

- La troisième période (les années 90): une réduction sensible de la production totale du laitier pour des raisons économiques.

- La quatrième période est celles des années 2000 où l'Algérie a connu une révolution dans le domaine de construction et en particulier la production cimentaire. Ce qui a amené à produire beaucoup plus du laitier granulé que le cristallisé en vue de son utilisation dans la fabrication du béton.

La granulation du laitier d'une tonne de laitier nécessite environs 750 litres d'eau, c'est pour cette raison qu'elle ne se faisait que sur demande. A cet effet et afin d'économiser les ressources en eau et l'énergie de séchage, il est conseillé de procéder au refroidissement par bouletage.

Plusieurs travaux de recherche sur la valorisation du laitier d'El HADJAR ont montré que le laitier granulé présente un taux de vitrification dépassant 95%. Son indice d'activité est satisfaisant. Une finesse minimale de 3500 cm²/g est recommandée pour assurer une bonne réactivité du laitier en présence du ciment [BEH 2005].

III-2-4 Le quartz broyé

Le quartz broyé est une poudre, de diamètre moyen entre 10 et 15 µm, issue du broyage d'un sable très riche en silice (> 90%) généralement utilisé dans la verrerie.

L'état cristallin des additions minérales est un obstacle à la réactivité pouzzolanique. Ce qui a mené à considérer le quartz broyé comme matériau inerte chimiquement [BAL 2010, KAD 2010].

Néanmoins, des recherches actuelles ont montré que le quartz broyé présente une réactivité pouzzolanique « *partielle* » permettant d'améliorer la microstructure de la matrice cimentaire, et par conséquent les performances des bétons [ARR 2001, LAN 2005, ZEN 2007, BEN 2005, BOU 2009]. Ceci est lié principalement à la distribution granulaire de la poudre de quartz.

Le broyage permet de diviser la granularité du quartz en populations, dont les plus fines particules sont amorphes et adsorbées sur la surface des grosses particules, comme présenté dans la figure III-6.

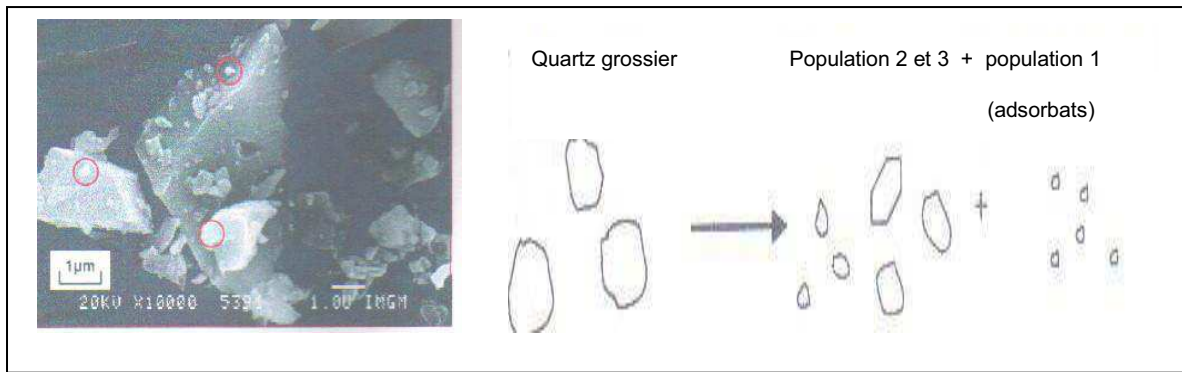


Figure III-6 : Adsorbats en surface des grosses particules [BENE 2001]

A cet effet, le degré d'avancement de la réactivité pouzzolanique du quartz dépend de la taille des fines. Les fines adsorbats « notées *Première population* » participent à la réaction pouzzolanique en premier terme. *La deuxième population* participe au second terme (après consommation de la première population). Les grosses particules « *Troisième population* » s'impliquent au squelette granulaire des pâtes et contribuent à la compacité de la matrice [BENE 1999 et 2001].

a) Le quartz en Algérie

Le sable de dunes, très abondant au sud algérien, est une source importante du quartz. Il comporte plus que 90% de silice et de faibles teneurs en aluminium (Al_2O_3), le calcium (CaO) ou le fer (Fe_2O_3), et le potassium (K_2O) [BEN 2006, BENA 2010, TAF 2009]. Plusieurs recherches actuelles visent l'utilisation du sable de dunes broyé comme ajout cimentaire. Les résultats sont satisfaisants et permettent d'aboutir à un béton de haute performance.

Les essais sur pâtes de ciment ont montré la fixation de la Portlandite produite lors de l'hydratation du ciment par les fines du quartz [ARR 2001, BOU 2009].

L'introduction du sable broyé dans le ciment permet d'aboutir à des mortiers et bétons à résistances mécaniques dépassant celles du témoin. Les indicateurs de durabilité (perméabilité à l'eau, résistances aux attaques sulfatique, résistance à la température) de ces bétons mettent en évidence l'intérêt de cet ajout en vue de parvenir au développement durable [ARR 2001, ARR 2011, LAN 2005, BOU 2009, SAL 2009].

III-3 Effets des ajouts pouzzolaniques sur les propriétés des bétons et mortiers

III-3-1 Effet granulaire

L'effet granulaire des ajouts cimentaires concerne toutes modifications de la rhéologie de la matrice cimentaire. Ces modifications résultent, d'une part, de la capacité d'empilement et, d'autre part, de l'intensité de friction entre les particules de l'ajout et les grains solides du mélange.

L'effet granulaire peut avoir des conséquences favorables ou défavorables sur la consistance (ou le besoin en eau) du mélange. Ce qui influe sur le serrage des particules dans le squelette granulaire, et par conséquent sur le processus d'hydratation du ciment.

Plusieurs paramètres influent sur l'effet granulaire des ajouts, à savoir : la forme ; la finesse, la morphologie et la porosité des particules.

Plusieurs auteurs rapportent que le remplacement du ciment par des ajouts réduit la demande en eau pour une même consistance. Ceci est expliqué principalement par la forme sphérique des particules qui permet de réduire le rapport Surface/Volume. Ce qui engendre une faible rétention d'eau et donc faible exigence en eau.

A l'inverse, en raison de sa très grande finesse, la fumée de silice exige une quantité importante d'eau et provoque un raidissement rapide de la matrice cimentaire. A cet effet, son utilisation en présence d'un superplastifiant (ou un fluidifiant- réducteur d'eau), engendre une fluidification supplémentaire du béton et une réduction du ressuage. La forme sphérique des particules de fumée de silice, ainsi que leur état vitreux réduit l'adsorption de l'eau à leur surface [AIT 2001, FER 2001, FON 2002, KAD 2004, LAL 2004, AGA 2006].

L'introduction de laitier par substitution au ciment réduit la demande en eau. La présence du laitier diminue la formation des aiguilles d'Ettringite initiales et par conséquent améliore la maniabilité [NEV 2000, KOU 2007].

Le besoin en eau supplémentaire des pâtes de ciment à base de sable de dune est expliqué par la forme angulaire des particules engendrant une augmentation de l'intensité de friction. En pratique l'effet granulaire défavorable (augmentation du besoin en eau ou limitation de la capacité d'empilement) est toujours maîtrisé par l'incorporation d'un adjuvant superplastifiant. Ce dernier permet de réduire les frictions entre les grains solides du mélange et rompre les floccs des particules fines. Il limite ainsi l'eau piégée dans les vides et améliore donc la maniabilité du mélange [BES 2004, CHE 2008].

Il est admis dans la littérature que l'introduction de l'ajout, quel que soit sa nature et sa forme, retarde la prise de la matrice cimentaire.

III-3-2 Effet sur l'hydratation du ciment (effet chimique)

Le suivi de l'hydratation du ciment en présence d'ajout a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Il a été constaté que l'introduction des ajouts par substitution au ciment engendre généralement une diminution de l'intensité du premier pic de la chaleur d'hydratation due à la réduction de la quantité du ciment.

Les ajouts à forte réactivité pouzzolanique, comme la fumée de silice, améliorent le taux d'hydratation, dès les premières heures d'hydratation, qui se traduit par une réduction de la période d'induction et un fort dégagement de chaleur. Ceci est dû aux particules de fumée de silice qui constituent des sites de précipitation des C-S-H initiaux et des cristaux de Portlandite. Ce qui en résulte une diminution de la taille moyenne de ces derniers indécélables au microscope électronique [BAR 1994 ; AIT 2001, KOR 2008]. Tandis que le laitier et le sable de dunes permettent de réduire le dégagement de la chaleur. Ce qui confère au béton un grand avantage pour le coulage en grande masse [KOU 2007, BAL 2010, OUD 2011].

Une légère augmentation du dégagement de chaleur est observée en présence du quartz. Ce dernier ne présente aucun effet sur la période dormante [POP 2005, KAD 2010].

La consommation de la portlandite par les ajouts peut être déterminée par l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) en déterminant la perte de masse liée à la décomposition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou bien par diffraction aux rayons X en s'intéressant à la diminution des pics de portlandite [SHA 1999, ESC 2001, LAN 2005, ZEN 2007, ARR 2011].

Une réduction considérable de la Portlandite, en présence de fumée de silice, peut être constatée dès les premiers jours d'hydratation [OUD 1986-2007, BAR 1994]. Ce qui conduit à une augmentation des résistances mécaniques tant aux jeunes âges qu'aux âges avancés.

La consommation de la Portlandite n'est significative qu'après 7 jours d'hydratation en présence du laitier [ESC 2001, SAR 2003] et 14 jours d'hydratation en présence du quartz [BOU 2009].

La cinétique d'hydratation du ciment en présence des ajouts minéraux dépend de plusieurs paramètres :

a) *Le pourcentage d'ajout*

La fixation de la totalité de la portlandite issue de l'hydratation du ciment nécessite théoriquement 20 à 30% de fumée de silice. Ce dosage étant très élevé, la demande en superplastifiant alors importante entraînant des coûts supplémentaires.

De plus, le remplacement du ciment par 30% de fumée de silice produit un déséquilibre de formation/ consommation de la portlandite. L'excès de fumée de silice joue seulement le rôle de grains inertes, ne contribuant ni à la formation de C-S-H, ni à la réduction de la porosité capillaire. Ce qui a été confirmé par les travaux de Yajun en 2004 résumés dans la figure III-7 [YAJ 2004]. Le taux d'hydratation des particules de fumée de silice, à long terme, est plus faible avec un dosage de 30%. De ce fait un dosage maximum de fumée de silice de 15% est proposé par Yajun en 2004 et Balim en 2010 contre 10% préconisé par Aïtcin en 2001 [AIT 2001, BAL 2010].

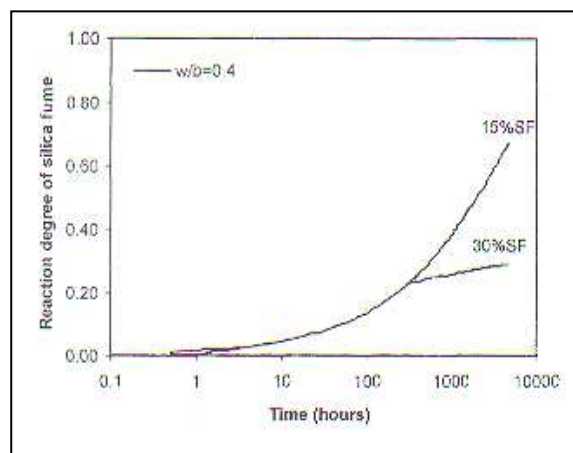


Figure III-7 : Effet du pourcentage de FS sur l'hydratation du ciment [YAJ 2004]

Quant au laitier, certains auteurs ont constaté que le remplacement du ciment par un taux très élevé en laitier, dépassant 60 %, engendre une réduction de son activation. Escalante et al ont constaté que pour un laitier à faible taux de vitrification, un pourcentage de 50% réduit sa réactivité pouzzolanique qui est traduite par une faible quantité de l'eau non évaporable liée à la formation des hydrates [ESC 2001].

b) Structure minéralogique et le taux de vitrification des ajouts

Les ajouts amorphes, quelle que soit leur teneur en silice, sont plus réactifs en particulier aux jeunes âges.

Le laitier amorphe est capable de consommer plus de Portlandite que les cendres volantes cristallisées [SHA 1999]. Ceci est expliqué par l'arrangement désordonné des atomes Si et O, favorisant ainsi la réaction Silice-Portlandite [COL 2006].

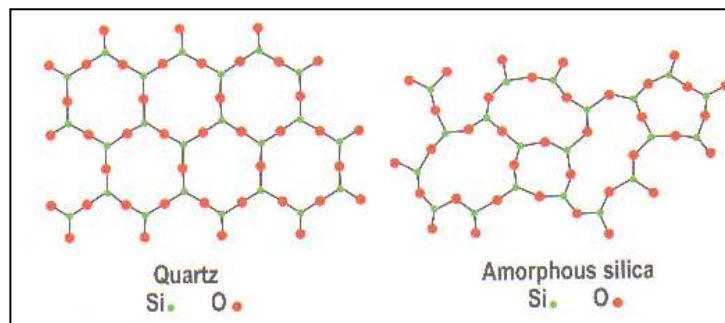


Figure III-8 : Représentation bidimensionnelle d'une silice cristallisée et une silice amorphe.

Le taux de la phase vitreuse favorise la réactivité. Des fumées de silice à 90% de phase vitreuse peuvent réduire la porosité capillaire à 15% contre 17% pour une fumée de silice à 60% de phase vitreuse [YAJ 2004].

Un laitier comportant 70% de phase vitreuse s'hydrate à 50% à 180 jours, contre 20% seulement du laitier hydraté comportant 50% de phase vitreuse [ESC 2001].

Quant au quartz, son broyage poussé permet d'obtenir des particules à différentes finesses. Les plus fines amorphes (notées 1^{ère} population) sont réactives dès les premiers moments. A contrario, les grosses particules cristallisées interviennent pour rendre le squelette granulaire plus compact. La réactivité du quartz dépend de sa teneur en fines amorphes comme décrit dans la figure III-9.

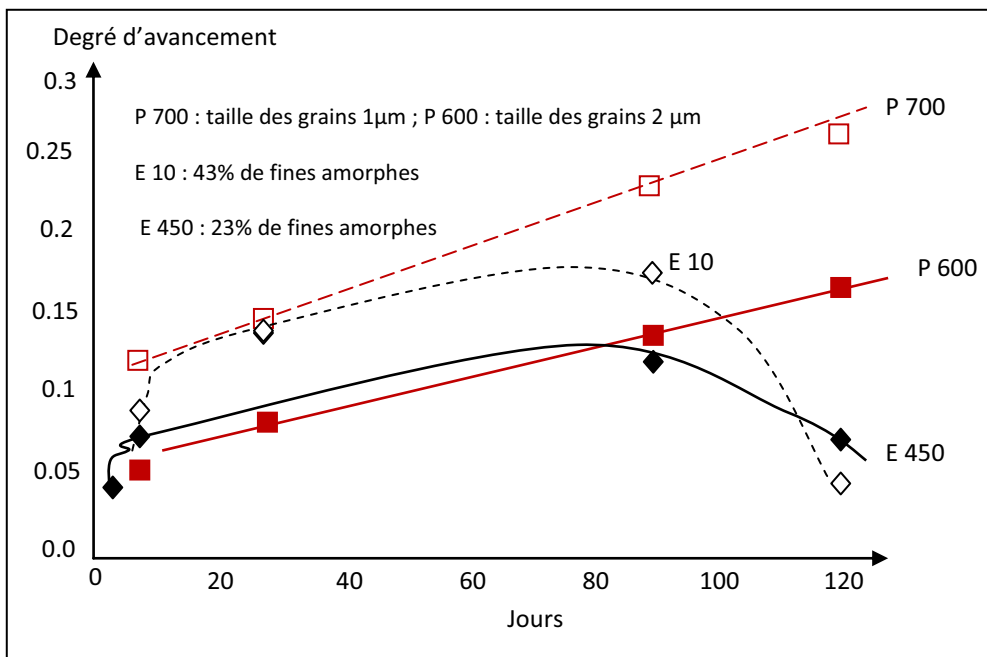


Figure III-9 : Degré d'avancement de la réaction pouzzolanique du quartz broyé en fonction du temps [BENE 2001]

c) Finesse et dimensions des ajouts

La réactivité pouzzolanique est aussi affectée par la taille des particules de l'ajout. Certains chercheurs ont constaté que la fumée de silice, malgré son état vitreux et sa forte teneur en silice, peut avoir différentes réactions dépendant de la taille des agglomérats. L'agglomération des particules de fumée de silice due aux forces inter-particules (Van der Waals et force due à l'humidité) permet donc la formation de gros grains à faible surface spécifique non dispersés pouvant développer les réactions alcalis/silice et donc une détérioration du béton.

Les particules de fumée de silice de 1 µm de diamètre peuvent atteindre un taux d'hydratation de 90% dès les premiers jours comparativement aux particules de 100 µm de diamètre. Les ultra fines particules causent une réduction du volume de la Portlandite et de la porosité capillaire, d'une part et une augmentation du volume des C-S-H aux jeunes âges, d'autre part [YAJ 2004].

III-3-3 Effet sur les propriétés physiques, mécaniques et microstructurales

L'effet physico-chimique des ajouts cimentaires se traduit par une modification de la microstructure de la pâte cimentaire. Ce qui agit essentiellement sur l'évolution des résistances mécaniques.

L'introduction des ajouts cimentaires et d'un adjuvant superplastifiant dans les bétons est associée à la réduction du rapport Eau/Liant. Les grains de l'ajout s'insèrent lors du gâchage entre les grains de ciment et viennent ainsi réduire considérablement les espaces intergranulaires où se situe initialement la phase liquide et où devront se développer les hydrates externes. De plus, les particules de silice constituent des sites préférentiels de nucléation et de précipitation des C-S-H internes présentant une structure amorphe (type IV) à forte densité (HD C-S-H) [BAR 1994, GLE 2003].

La réactivité pouzzolanique est un paramètre essentiel du développement de la résistance aux jeunes âges. A l'exception de la fumée de silice, l'introduction du laitier et du sable de dune par substitution au ciment réduit la partie active. Par conséquent, faible résistance mécanique par rapport au témoin.

Ayant une forte réactivité pouzzolanique, la fumée de silice engendre une amélioration de la résistance mécanique dès le deuxième jour d'hydratation.

D'une manière générale, la synergie de l'effet physico-chimique et microstructural des ajouts permet ainsi de réduire la taille des pores et leur connectivité. Ce qui permet de développer des résistances mécaniques à long terme plus importantes.

Notons que les paramètres influant la réactivité pouzzolanique et hydraulique de l'ajout sont à l'origine de l'interprétation du développement de la résistance mécanique en fonction du temps. Cette réactivité peut être estompée suite à la faible quantité d'eau mais ne nuit en rien sur la compacité de la matrice cimentaire. Les grains anhydres contribuent à la compacité du squelette granulaire.

III-4 Les ajouts cimentaires binaires et ternaires

Le développement industriel, de par le monde, contribue d'une manière directe à la pollution environnementale par génération de déchets industriels. Certains de ces déchets, de par leurs propriétés physico-chimiques, peuvent être incorporés dans l'industrie cimentaire en tant qu'ajout inerte ou de faible réactivité pouzzolanique.

A défaut de la non disponibilité d'un ajout très réactif dans certains pays, d'une part et afin d'améliorer la qualité des bétons à base d'ajouts inertes ou de faible réactivité, d'autre part, les recherches actuelles visent l'incorporation simultanée des ajouts (ajouts binaires et ternaires) [FER 2001, SAR 2003, LAL 2006, SAL 2009, TAF 2009].

Du point de vue rhéologie, l'effet granulaire défavorable se trouve généralement corrigé dans les ciments ternaires.

La faible résistance mécanique à court terme des bétons à base d'ajouts inertes (ou de faible réactivité) se trouve aussi améliorée par introduction d'un faible pourcentage de fumée de silice (au voisinage de 5%). Ce qui permet de procéder au décoffrage rapide.

L'introduction des ajouts binaires et ternaires, engendre une amélioration de la structure du réseau poreux et de la réduction de la connectivité des pores. Ce qui permet d'améliorer la perméabilité aux ions chlorures, la résistance aux cycles gel/dégel et donc aboutir à des bétons durables, économiques et écologiques.

Chapitre IV

Les Bétons à Haute et Ultra Haute
Performance : Optimisations et durabilité

IV-1 Introduction

Le développement durable dans le domaine de la construction a incité les chercheurs à développer des approches visant l'amélioration des performances physico-chimiques et mécaniques des bétons tant à l'état frais que durci. Ces approches sont dites *performantielles*.

Ce chapitre décrit les principes de base de la formulation des BHP et BUHP, leurs propriétés et quelques indicateurs de durabilité.

IV-2 D'un BHP à un BUHP

La formulation des BHP et BUHP est basée essentiellement sur la diminution des tailles du réseau poreux afin d'assurer une compacité élevée. De ce fait plusieurs optimisations sont considérées :

IV-2-1 Amélioration de la résistance de la pâte cimentaire

La résistance en traction de la pâte cimentaire hydratée est essentiellement régie par des forces d'attraction de type Van der Waals. Plus la pâte est compacte et faiblement cristallisée, plus elle sera résistante. Plusieurs travaux de recherche [AIT 2001] montrent que les fissures se propagent mieux dans les produits d'hydratation externes que dans les produits internes à structure compacte et amorphe. Ces derniers se forment particulièrement lorsqu'il y a moins d'espace entre les grains de ciment et lorsque la quantité d'eau est faible. De ce fait il sera plus intéressant d'obtenir une microstructure similaire à celle des produits internes, et ce par réduction du rapport Eau / Ciment. Notons aussi que les grains de ciment anhydres dans les BHP jouent le rôle d'un filler, contribuant ainsi à augmenter la compacité de la matrice cimentaire.

La réduction de la quantité d'eau n'est possible que par introduction d'un superplastifiant assurant une bonne défloculation des grains de ciment. En fonction de la nature du polymère, cette défloculation peut être assurée de deux façons (voir la figure IV-1):

- *Répulsion électrostatique* suite à l'adsorption des molécules portant de nombreuses charges de même signe. C'est le cas des superplastifiants polynaphtalènes sulfonates (PNS) ou des polymélamines sulfonates (PMS).

- *Répulsion stérique* due à l'encombrement des molécules. C'est le cas des superplastifiants polyacrylates (PA) et polycarboxylates (PC). Ces superplastifiants hauts réducteurs d'eau à effet fluidifiant prolongé sont des polymères acryliques (chargés négativement) sur lesquels sont fixés des polymères non chargés (polyoxydes d'éthylène) ou présentant des groupements terminaux anioniques. Leur action dispersante est donc liée aux groupements polyoxydes d'éthylène très encombrants.

L'étude de la compatibilité ciment-superplastifiant est indispensable pour évaluer le potentiel d'efficacité du superplastifiant de point de vue comportement rhéologique.

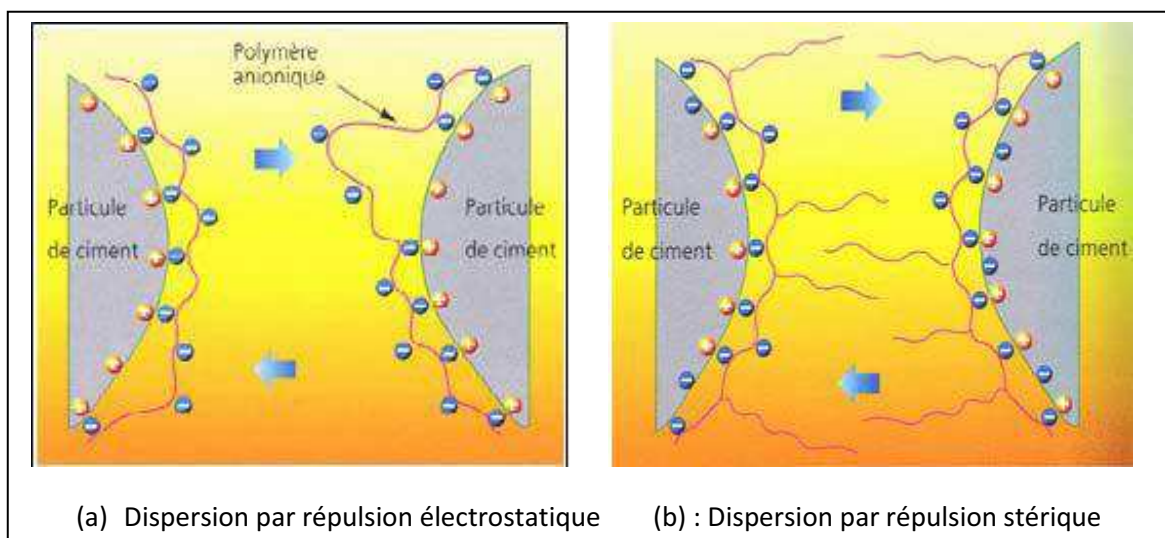


Figure IV-1 : Dispersion des grains de ciment en présence de superplastifiant [TAF 2009]

IV-2-2 Amélioration de la résistance de la zone de transition (interface Pâte – Granulat)

Lors de la consolidation et selon la forme et la texture de la surface des gros granulats, la distribution de l'eau dans le béton est empêchée « effet de paroi ». De ce fait, une quantité d'eau de ressuage s'accumule à la surface des granulats, engendrant ainsi une augmentation du rapport E/C dans la zone de transition. Cette augmentation du rapport E/C conduit à la formation des cristaux de grandes dimensions et apparition de gros pores. Cette hétérogénéité microstructurale réduit la résistance du béton.

Le renforcement de la zone de transition par réduction du rapport Eau/ liant et introduction des ajouts cimentaires à grande finesse, conduit à l'amélioration du comportement des bétons.

IV-2-3 Optimisation de la distribution granulométrique des particules de ciment

H.H.Bache (1981) était l'un des premiers à mettre en évidence l'avantage de l'introduction de la fumée de silice. Ces fines particules sphériques en présence d'un superplastifiant créent des forces de répulsion entre les ions de Ca^{+2} , engendrant ainsi une meilleure défloculation des grains de ciment.

D'une manière générale, comme détaillé dans le chapitre précédent, les ajouts cimentaires réactifs, en fonction de leur forme, structure minéralogique et composition chimique contribuent, d'une part, à l'amélioration de la maniabilité du béton et d'autre part, à la densification de la matrice cimentaire par formation des C-S-H « de seconde génération » caractérisés par leur structure dense et amorphe.

La prise en considération d'autres optimisations dans la formulation des bétons a conduit à l'aboutissement des bétons à ultra haute performance « BUHP ».

IV-2-4 Amélioration de l'homogénéité du béton

Etant un mélange de granulats, sable et ciment, le béton est donc un matériau hétérogène. Les granulats et le sable forment un squelette rigide enrobé de pâte de ciment, dont leurs propriétés mécaniques et thermiques sont très différentes.

Selon Maso (1982), sous l'effet d'une charge uni axiale et en présence d'une inclusion sphérique, rigide et isolée dans une matrice homogène, une déviation du champ de contraintes se produit, créant des forces de cisaillement et de traction au niveau de l'équateur. Ce qui favorise ainsi l'apparition de fissures dont la dimension est proportionnel au diamètre de l'inclusion. La diminution de la taille du gros granulat en utilisant un sable de taille maximale 600 μm permet de réduire l'apparition de ces fissures [RIC 1995].

La limitation du volume de sable dans la formulation des BUHP (une quantité de 0.83 fois sa masse spécifique apparente) permet la formation d'un réseau d'inclusion noyé dans une matrice cimentaire continue. Le retrait d'auto dessiccation sera bloqué autour de chaque grain de sable, contrairement au retrait d'ensemble qui sera libre. Les grains peuvent être entraînés par la pâte et se déplacent les uns des autres (Figure IV-2).

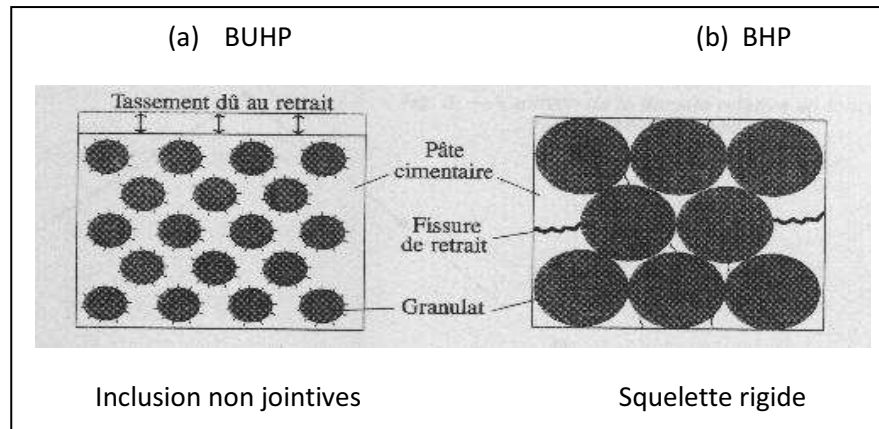


Figure IV-2 : Effet de la rigidité du squelette granulaire [RIC 1995]

IV-2-5 Amélioration de la compacité

La recherche d'une meilleure compacité par Richard et Sheyrissez (1995) s'est basée sur plusieurs critères :

- Mélange de plusieurs classes granulaires ayant un fuseau étroit,
- choix d'un rapport supérieur à 13 entre les diamètres moyens de chaque classe
- optimisation de la compatibilité ciment-adjuvant,
- optimisation des conditions de malaxage,
- choix de poudres non agglomérées,
- Procéder au pressage : Cette technique réduit rapidement l'air occlus lors du malaxage.

Le maintien pendant un certain temps de l'effort de serrage permet aussi d'extraire une partie de l'eau de gâchage excédentaire en évitant la fuite des particules les plus fines. Enfin, l'application d'une pression sur le béton pendant sa prise, dès la fin de la période dormante, permet de réduire la porosité de par la contraction chimique induite.

IV-2-6 Amélioration de la microstructure

Le traitement thermique des BUHP s'applique après le durcissement de la matrice. En présence de fumée de silice, l'augmentation de la température provoque une hydratation plus importante des silicates ainsi qu'à une forte accélération de la réaction pouzzolanique. Ce qui engendre une disparition de la portlandite.

De plus, pendant la cure thermique (Température supérieure à 100°C sous pression de vapeur saturante), les hydrates initialement amorphes acquièrent une structure cristalline.

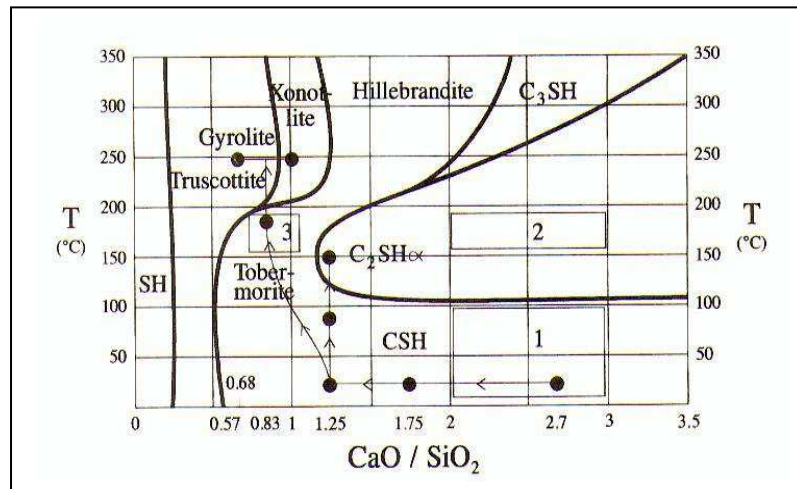


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. : Diagramme de phases des C-S-H [RIC 1995]

Le diagramme présenté dans la figure IV-3 montre que la nature des hydrates cristallin dépend de leur rapport stœchiométrique CaO/SiO₂ « noté C/S ».

L'hydratation d'un ciment ordinaire ayant un rapport C/S = 2,7 « point de départ 1 » mène à la production des C-S-H de rapport 1,75 qui peut être réduit à 1,25 en présence d'ajout pouzzolanique « fumée de silice ». Pour un traitement thermique à plus de 105°C de ces C-S-H des C₂SH_α « région 2 » de propriétés médiocres se produisent. Pour éviter cette transformation, il est nécessaire d'atteindre la région 3 « traitement thermique voisin de 200°C » correspondant à la formation de la Tobermorite C₅S₆H₅ « hydrates de bonne propriété mécanique ». Ceci n'est possible que par ajout du quartz broyé pour réduire le rapport C/S à une valeur voisine de 0,83. De ce fait les BUHP présentent une amélioration de la résistance mécanique. L'augmentation de la température du traitement permet d'extraire de la tobermorite pour former donc de la Xonotlite C₆S₆H. Ce qui permet d'augmenter la résistance mécanique du béton.

IV-2-7 Amélioration de la ductilité

Lorsque l'effort de traction dépasse la résistance de la matrice cimentaire, des microfissures apparaissent. Le champ de contraintes est alors dévié et se concentre au niveau de leur pointe, ce qui accélère leur propagation. L'association de plusieurs microfissures crée une

ou plusieurs macrofissures dont la progression conduit à plus ou moins long terme à la ruine de la structure.

Le contrôle de la propagation des fissures et l'amélioration de la ductilité des BUHP est assurée par introduction des fibres courtes (en fort pourcentage) au cours du malaxage. Quant à l'amélioration de la ductilité de la structure et de sa capacité portante, Rossi 1995, préconise l'ajout de fibres supplémentaires longues en faible pourcentage [KAM 2007].

IV-3 Particularité des BUHP

La densification et la compacité du mélange d'un BUHP lui confère une résistance en compression très importante pouvant atteindre 210 MPa (par traitement thermique à 160°C) et 140 MPa en traction (par pressage) [TAF 2009]. Des résistances en compression et en traction voisines respectivement de 100MPa et 20MPa ont été atteintes pour des BUHP à base des matériaux locaux, sans aucun traitement thermique, ni pressage [LAN 2005, ZEN 2007].

L'ajout des fibres permet d'améliorer d'une manière significative la résistance à la traction.

Les BUHP contiennent une pâte cimentaire très importante. L'évolution rapide de l'hydratation aux premiers jours engendre un retrait endogène plus important qui pourrait être éliminé par traitement thermique et par ajout des fibres [TAF 2009, KAM 2007].

Aux âges avancés et vue le faible rapport E/C, le processus d'hydratation ralentit. De ce fait les grains de ciment non hydratés et de l'ajout contribuent au confinement de la structure poreuse.

IV-4 Durabilité des BHP et BUHP

La notion « durabilité du béton » est une notion très vaste signifiant le bon comportement du béton pendant sa durée de vie vis-à-vis des agents agressifs.

Il n'existe pas une méthode normalisée pour la mesure de la durabilité. Néanmoins, la maîtrise et l'étude de quelques paramètres permet d'évaluer et de conclure sur les performances du béton.

Ces paramètres appelés « indicateurs de durabilité » sont généralement liés à la porosité et à la perméabilité du béton. La réduction de la quantité d'eau et l'incorporation des ajouts cimentaires permettent de réduire d'une manière significative la taille des pores ainsi que l'interconnectivité des pores capillaires (figure IV-4). De plus, l'amélioration de la résistance de la zone de transition dans les BHP (ou plutôt sa suppression dans le cas des BUHP)

conduit aussi à une homogénéisation microstructurale de point de vue compacité du mélange.

Ceci permet d'améliorer donc la durabilité du béton par la réduction de la perméabilité et donc de la diffusivité des ions agressifs (Chlorure, sulfates, carbonates....). Et par conséquent, la protection des armatures et béton vis-à-vis de toute attaque chimique.

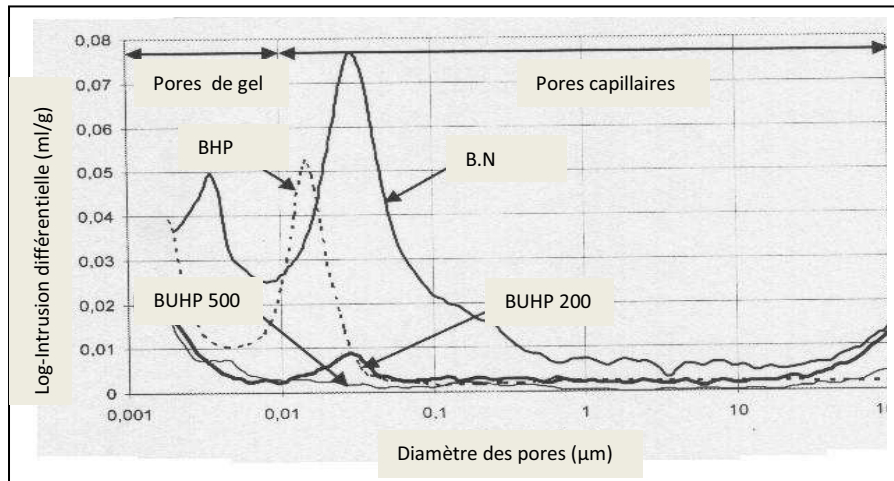


Figure IV-4 : Distribution de tailles des pores des différents bétons [SCH 2004]

IV-3-1 Perméabilité

La perméabilité du béton est son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression. Les recherches sur la perméabilité à l'eau, à l'air et aux ions chlorés des bétons montrent qu'elle est fortement liée à la structure poreuse du béton [ALEX 1999, SAR 2003, LAL 2006, SCHW 2008a, SHA 2008, SAL 2009]. Elle dépend de la quantité d'eau et de la teneur en ajout. Une réduction de 60% comparativement au témoin est constatée dans un béton à base d'un ciment ternaire. Cette réduction est de 80% lorsqu'un ciment quaternaire est utilisé (figures IV-5 et IV-6).

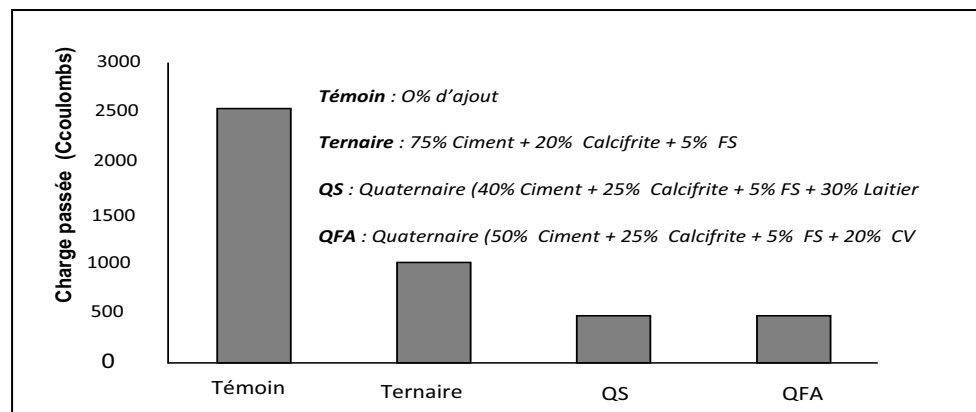


Figure IV-5 : Perméabilité aux ions chlorés des bétons à 91 jours d'hydratation [LAL 2006]

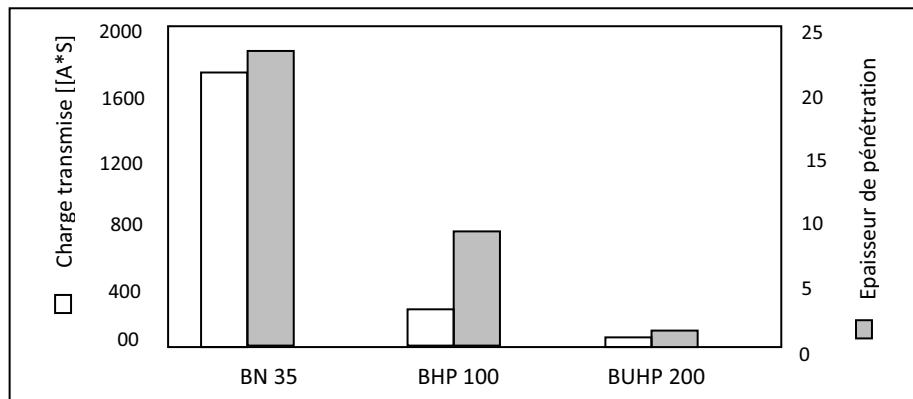


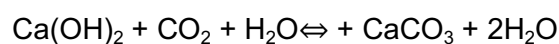
Figure IV-6 : Perméabilité aux ions chlorures du BUHP, BHP et Béton Normal [SCH 2004]

IV-3-2 Absorption d'eau

L'absorption d'eau représente le déplacement d'eau à travers les capillaires. L'absence totale des pores capillaires dans les BUHP permet d'atteindre une absorption d'eau inférieure à $0,2 \text{ kg/m}^2$ après 15 jours, à comparer aux $2,75 \text{ kg/m}^2$ pour le béton ordinaire.

IV-3-3 Carbonatation

La carbonatation est un phénomène chimique présent dans l'épiderme du béton tout au long de sa vie. Elle se produit suite à la réaction de la portlandite avec l'acide carbonique de l'air pour former une couche mince de calcaire, qui se résume dans la figure IV-7 et selon la réaction suivante :



Le phénomène de la carbonatation nécessite la présence de l'eau libre dans les pores. De ce fait, l'introduction des ajouts cimentaires siliceux, d'une part, et la diminution du rapport E/Liant, d'autre part, conduit à la diminution de la cinétique de la carbonatation dans les BHP. Selon Roux (1995), aucune carbonatation n'a été enregistrée dans les BUHP.

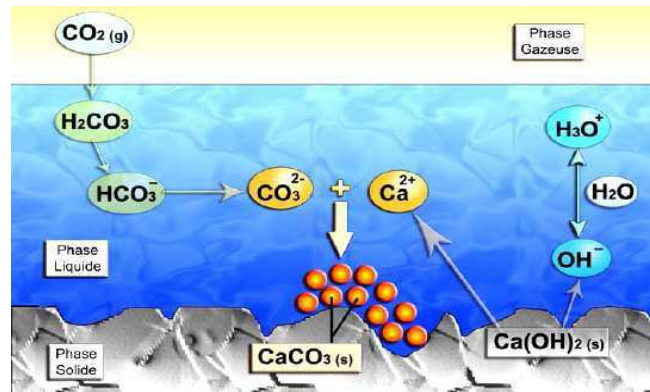


Figure IV-7 : Représentation schématique du phénomène de carbonatation

Il résulte de cette recherche bibliographique que la durabilité macrostructurale d'un béton est étroitement liée à sa microstructure. En plus de la réduction du rapport E/C, l'introduction d'ajouts siliceux influe beaucoup sur la microstructure de la pâte cimentaire et donc sur la durabilité du béton. De ce fait des analyses microstructurales des pâtes modifiées à base d'ajouts ont été établies.

Chapitre V

Etude expérimentale : Matériaux utilisés

V-1 Introduction

Notre travail expérimental a porté sur l'étude et le suivi de l'hydratation du ciment Portland en présence d'ajouts (seul et binaires) en fonction du temps (jusqu'à 24 mois d'hydratation).

Les ajouts réactifs contribuent à augmenter la compacité de la matrice cimentaire en vue de l'amélioration de la durabilité des bétons.

La nature physico-chimique et minéralogique des ajouts influent sur leur effet granulaire et leur effet chimique.

Afin de déterminer la pouzzolanité de ces ajouts, une analyse qualitative par DRX a été effectuée conjointement avec une analyse quantitative par perte au feu. Cette dernière a pour but de déterminer la quantité de Portlandite fixée par l'ajout, la quantité de l'eau combinée et le degré d'hydratation des différentes pâtes de ciment binaire et ternaire.

L'étude par calorimétrie des bétons à base d'ajouts s'avère indispensable. Elle sert à déterminer le dégagement de chaleur responsable de l'apparition des fissures précoces.

A la fin de cette partie une application sur une variété des bétons classés à Ultra Haute performance (BUHP) a été effectuée. La détermination de la résistance mécanique à la compression est suivie par le calcul de l'indice d'activité des ajouts introduits.

L'identification physico-chimique et minéralogique des matériaux utilisés ainsi que les différentes combinaisons des pâtes modifiées et des bétons testés sont présentées dans ce présent chapitre.

V-2 Les liants

Afin de faciliter l'étude de la réactivité pouzzolanique des ajouts utilisés, on a été amené à confectionner au cours de cette recherche des pâtes de chaux et des pâtes de ciment à base d'ajouts.

V-2-1 Caractéristiques physico-chimiques du ciment

Le ciment utilisé est un ciment de type CPJ-CEM II/B 42.5 produit par ACC (Actuellement Lafarge Algérie). Ce ciment présente une surface spécifique Blaine « SSB » 3605 cm²/g et une densité de 3,13. La composition chimique est résumée dans le tableau V-1 et sa distribution granulométrique, mesurée par granulométrie Laser, est représentée dans la figure V-1.

Tableau V-1 : Composition chimique du ciment utilisé

Composition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	P.F	R, Ins
Pourcentage massique	62,31	19,35	03,50	03,09	01,82	01,90	00,16	00,59	00,02	05,98	01,59

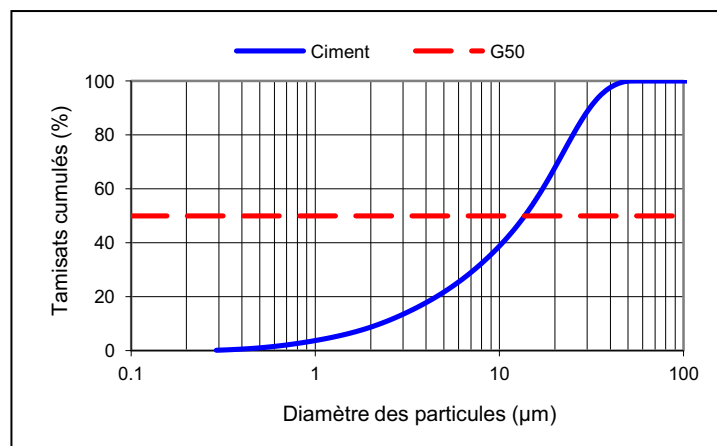


Figure V-1 : Distribution granulométrique du ciment utilisé

V-2-2 Composition minéralogique du ciment

La composition potentielle du ciment peut être obtenue par deux méthodes soit par analyse par diffractométrie aux rayons X ou bien par le biais de formules mathématiques donnée par Bogue.

C'est un ciment conforme à la norme NA 442 à faible teneur en alumine et comporte jusqu'à 17% d'ajout de calcaire. Sa composition minéralogique de Bogue est résumée dans le tableau V-2.

V-2-4 Caractéristiques de la chaux

La chaux utilisée dans cette étude est une chaux éteinte pure telle présentée dans la figure V-3. Sa densité est de 2,34.

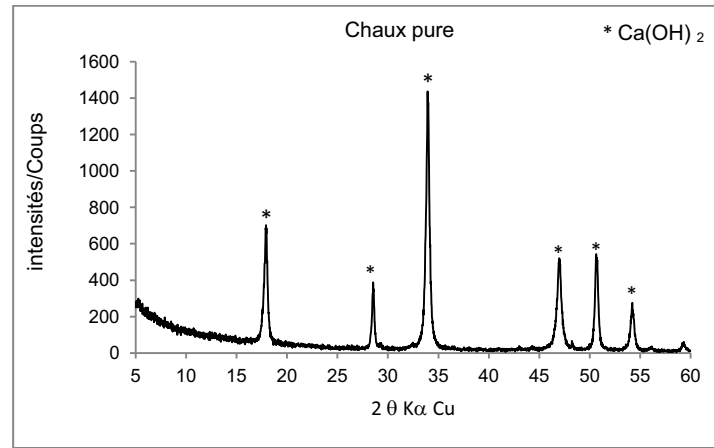


Figure V-3 : Diffractogramme X de la chaux utilisée

V-3 Les ajouts cimentaires

Les ajouts cimentaires locaux utilisés dans cette étude sont :

- Un sable de dunes de la région de Bousaâda broyé à finesse de 5000 cm²/g, noté « SD » ;
- Un laitier de haut fourneau issu du complexe sidérurgique d'El Hadjar, noté « L ».

Pour pouvoir comparer l'effet pouzzolanique de ces ajouts une fumée de silice d'origine canadienne a été utilisée, notée « FS ».

V-3-1 Caractéristiques physico-chimiques

Les compositions chimiques et les caractéristiques physiques des différents ajouts utilisés sont résumées dans les tableaux V-4 et V-5 respectivement.

Les analyses chimiques montrent que le sable de dunes « SD » est très riche en silice comparativement au laitier. La composition chimique du SD est plus proche de celle de la fumée de silice « FS » que celle du laitier. Le laitier « L » est riche en silice et en ferrite « Fe₂O₃ » qui lui confère une densité plus importante. Sa composition chimique est conforme à la norme EN 15167-1.

La FS est conforme aux normes EN 13263-1 et C1240-04, elle est caractérisée par une forte teneur en silice et une faible teneur en alumine. La présence des alcalins et des sulfates est très faible dans la FS et le SD.

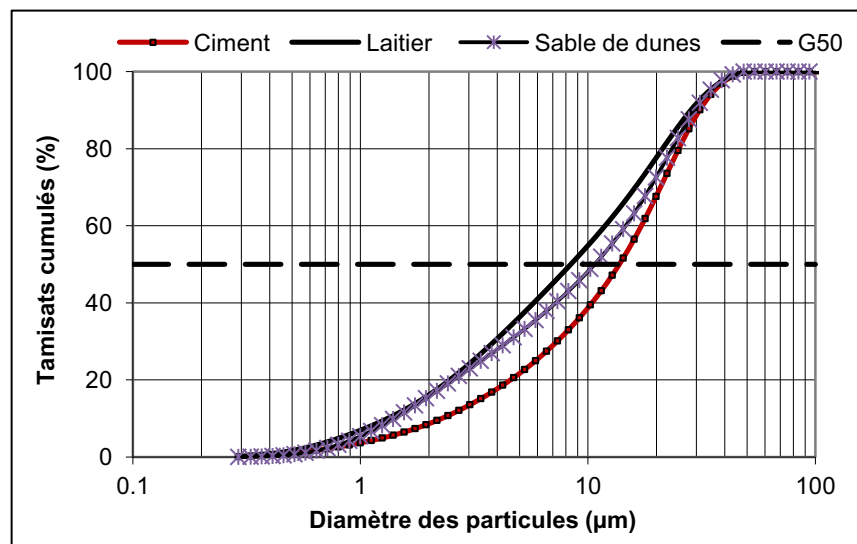
La distribution granulométrique de ces matériaux est configurée dans la figure V-4.

Tableau V-4 : Compositions chimiques des différents ajouts utilisés

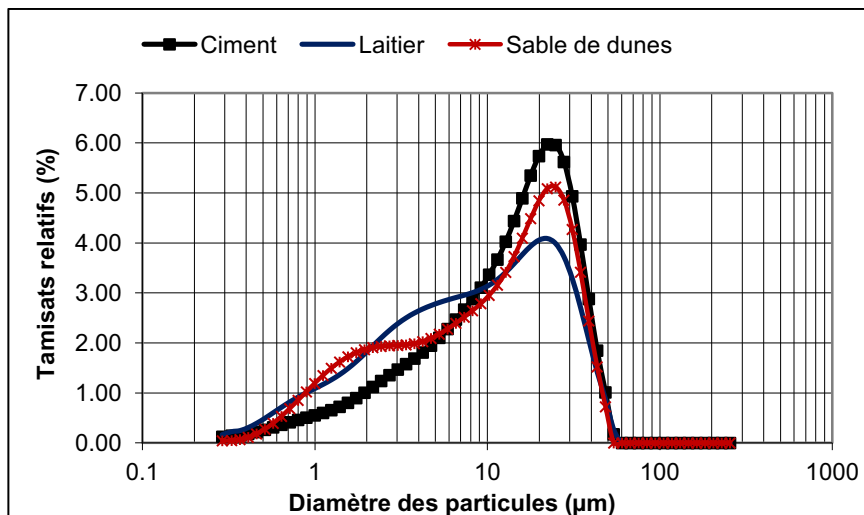
Composition		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	P.F	R,Ins
Pourcentage massique	FS	96,00	00,90	00,60	01,58	00,20	00,45	00,17	00,96	/	/	/
	L	39,59	09,73	03,56	41,23	03,38	00,67	00,01	00,58	0,007	01,33	/
	SD	90,50	01,15	01,27	03,73	00,15	00,08	00,00	00,40	00,00	02,53	00,19

Tableau V-5 : Caractéristiques physiques des différents ajouts utilisés

	FS	SD	L
Masse volumique réelle [g/cm ³]	2,20	2,73	3,1
Masse volumique apparente [g/cm ³]	0,50	0,90	1,07
Surface Blaine [cm ² /g]	/	5000	3350
Surface B.E.T [cm ² /g]	200 000	/	/



(a):par tamisats cumulés



(b) : par tamisats relatifs

Figure V- 4 : Distribution granulométrique des poudres utilisées

La distribution granulométrique des poudres, en % de tamisats relatifs, montre que le ciment est monomodale ce qui est traduit par une répartition monodisperse contrairement au laitier et au sable de dunes qui présentent plusieurs modes. Ils sont constitués au moins de deux populations : **population 1** correspondant à une population de fines particules adsorbées sur une population de grosses particules (**population 2**)

V-3-2 Caractéristiques minéralogiques

Sachant que la plupart des propriétés des matériaux sont liées à leur minéralogie et leur état cristallin, une analyse par DRX a été menée. Cette analyse montre que la FS et le laitier broyé présentent des structures amorphes. Leurs diffractogrammes X sont caractérisés par un halo centré sur la raie principale correspondant à la Mélite pour le laitier et à la cristobalite pour la fumée de silice. Par contre le sable de dune broyé, présente une structure cristallisée de silice du type Quartz α (Figure V- 5).

L'analyse par microscopie électronique à balayage des ajouts à l'état anhydre présentée dans la figure V-6, montre que la fumée de silice se présente sous forme d'agglomérats de microsphères dont le diamètre moyen $D = 0,136 \mu\text{m}$ qui est donné par l'expression proposée par Aïtcin (1983) :

$$D = \frac{6}{A \times ds}$$

Avec D : diamètre moyen en μm

A : surface spécifique en m^2/g et ds : densité de la fumée de silice.

Le sable de dune broyé présente un état cristallin, sous forme de fines particules adsorbées en surface des grosses particules.

Les vues par MEB du laitier traduisent les résultats de l'analyse granulométrique. Le broyage du sable de dune a permis d'obtenir de fines particules amorphes qui sont adsorbées sur des grosses particules cristallines. Ce qui est en conformité avec les résultats trouvés par la granulométrie laser.

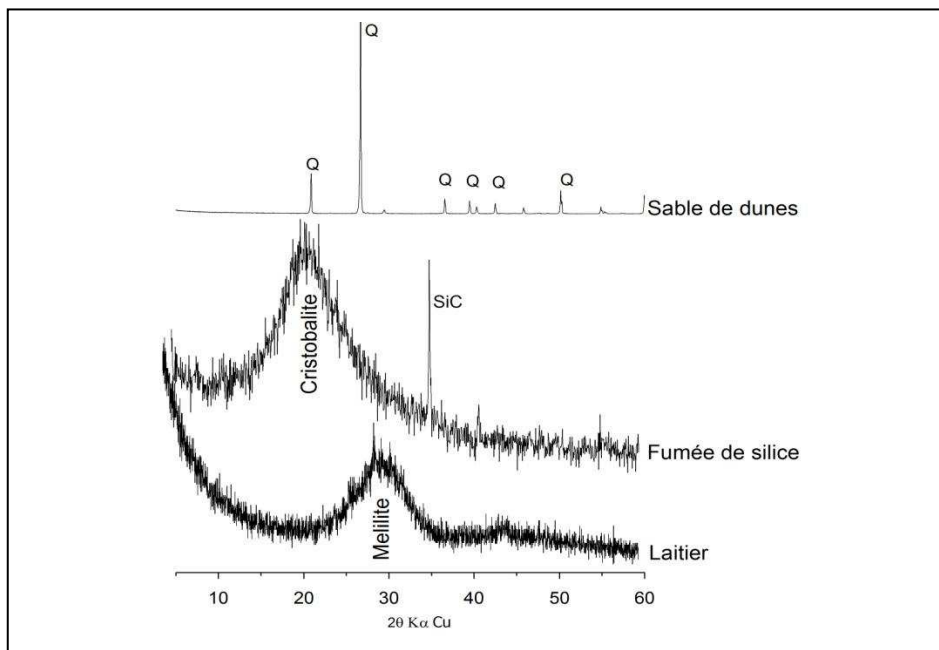


Figure V-5: Diffractogrammes X des ajouts utilisés

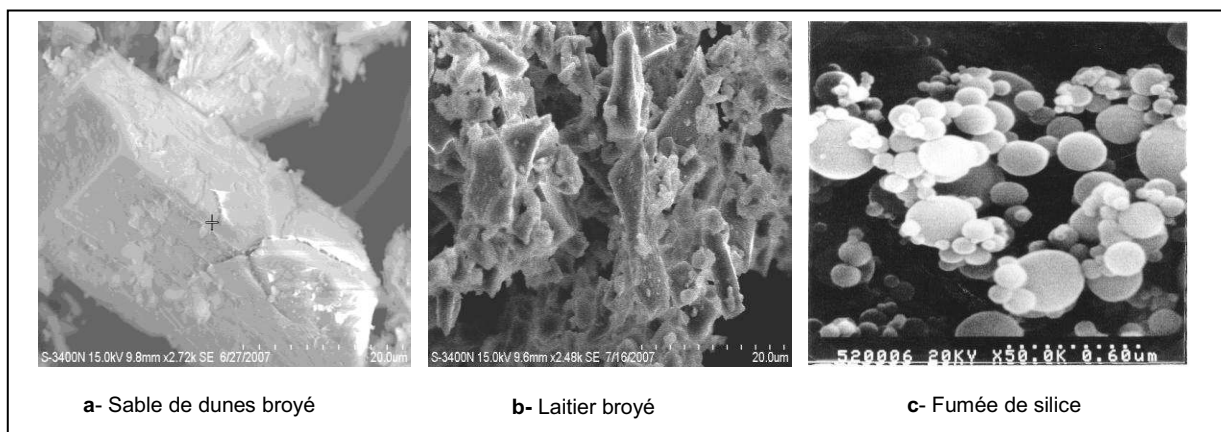


Figure V-6 : Vues au MEB des ajouts utilisés

V-4 Adjuvant

L'adjuvant utilisé dans cette étude est un superplastifiant de type MEDAPLAST« SP 30 » à base de polycarboxylates, commercialisé en Algérie dont ses caractéristiques sont résumées dans le tableau V-6 :

Tableau V-6 : Caractéristiques du superplastifiant utilisé

Type	MEDAPLAST SP 30
Forme	Liquide
Couleur	Jaunâtre
Densité	1.07
Extrait sec	30%
PH	6-6.5
Teneur en chlore	< 1g/l

Conformément à la norme EN 934-2 et la norme ASTM C494, ce superplastifiant est classé réducteur d'eau. Sa composition moléculaire est constituée de longue chaîne hydrocarbonée, comme présenté dans la figure suivante :

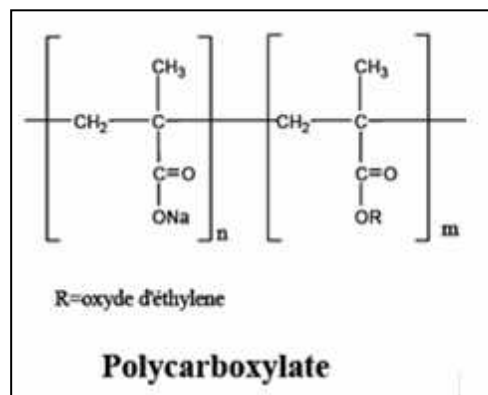


Figure V-7: Composition d'une chaîne d'un polycarboxylate

Les dosages des bétons en superplastifiant ont été déterminés en se basant sur l'essai de cône de Marsh réalisé sur les coulis de ciment [LAN 2005, ZEN 2009].

V-5 Les granulats

Le béton analysé dans notre étude est un béton classé dans la série des Bétons à Ultra Hautes Performances ou Bétons de Poudres Réactives « BPR », dont la taille du plus gros granulats est réduite de 50 fois (soit 600 μ m au lieu de 20mm). Ce qui permet de réduire la taille des microfissures d'une manière considérable.

De ce fait, le granulats utilisé est un sable de dunes à son état naturel provenant du sud Algérien (région de Boussaâda). Sa distribution granulométrique illustrée dans la figure V-7 montre que son module de finesse est de l'ordre de 0,95.

De plus la grande finesse du sable et sa forme sphérique le rendent économique pour la confection des BUHP (n'exigeant ni broyage ni une grande quantité d'eau).

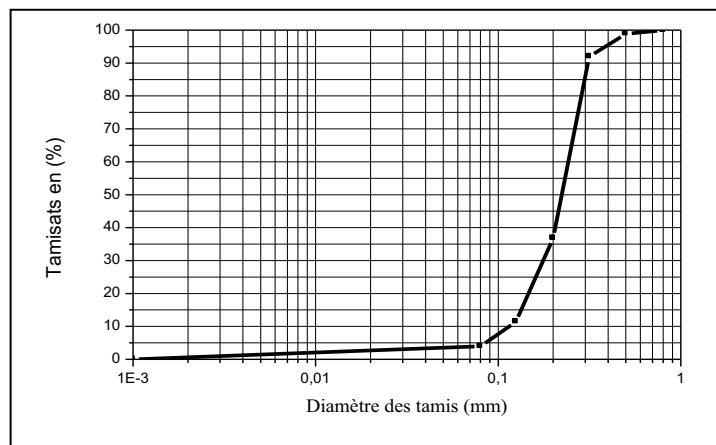


Figure V-8 : Distribution granulométrique du sable de dunes à son état naturel

V-6 Confection des pâtes

V-6-1 Pâtes de chaux

Afin de pouvoir simplifier l'étude de la réactivité pouzzolanique des ajouts, des pâtes de chaux à base d'ajouts ont été analysées par DRX aux différents âges d'hydratation.

Ces pâtes sont malaxées à un rapport Eau/Liant = 0,5 et un rapport Chaux/Ajout = 1. Seules les pâtes à un seul ajout ont été analysées.

V-6-2 Pâtes de ciment

L'étude des pâtes de ciment à base d'ajouts est une étape intermédiaire permettant de bien analyser l'influence de ces ajouts sur les propriétés de la matrice cimentaire à court et à long terme (temps de prise, consistance et compacité).

Les pâtes ainsi analysées comportent 15% d'ajouts (par substitution). Dans notre étude deux types de mélanges ont été testés :

- Pâtes à base d'ajout seul, notées « C+A » (A : ajout introduit à 15%)
- Pâtes à base d'ajout binaire, notées « C+A1+A2 » ($A1/A2 = 2$ et $\% A1+A2 = 15\%$)

La nomenclature et les compositions des différentes pâtes analysées sont résumées dans le tableau V-7 :

Tableau V-7: Combinaisons des pâtes de ciment à base d'ajouts

Combinaisons des pâtes	Dosage en ciment [%]	Dosage en FS [%]	Dosage en SD [%]	Dosage en L [%]
Ciment	100	--	--	--
C+FS	85	15	--	--
C+SD	85	--	15	--
C+L	85	--	---	15
C+FS+SD	85	10	05	--
C+SD+FS	85	05	10	--
C+SD+L	85	--	10	05
C+L+SD	85	--	05	10

V-7 Confection des bétons

Comme il a été déjà cité au chapitre I, le principe d'obtention des BUHP est basé sur l'amélioration de l'homogénéité et de la compacité ainsi que la réduction des microfissures et ceci par suppression des gros granulats et le fort dosage en fines.

Une formulation de base proposée par Richard et Cheyrezy [RIC 1992] préconise un volume de la pâte d'au moins 20% supérieur à l'indice des vides du sable non compacté, ce qui veut dire une quantité de sable par volume de moins 0.83 fois la masse apparente du sable non compacté.

Dans cette recherche, on s'est limité seulement à l'étude des BUHP non traités thermiquement.

Le tableau V-8 résume les formulations adoptées pour la fabrication de ces BUHP ainsi que leurs caractéristiques à l'état frais.

Tableau V-8 : Formulations des BUHP

<i>Composition [Kg/m³]</i>	<i>Ciment</i>	<i>FS</i>	<i>SD</i>	<i>L</i>	<i>Sable</i>
BUHP T	882	--	--	--	1235
BUHP 1	882	132	--	--	1235
BUHP 2	882	--	132	--	1235
BUHP 3	882	--	--	132	1235
BUHP 4	750	88	44	--	1235
BUHP 5	750	44	88	--	1235
BUHP 6	750	--	88	44	1235
BUHP 7	750	--	44	88	1235

V-7-1 Malaxage des bétons

Les bétons ont été malaxés à l'aide d'un malaxeur normalisé de capacité de 20 litres. Les séquences de malaxage sont résumées dans le tableau V-9 :

Tableau V-9 : Séquences de malaxage des mélanges

<i>Séquence</i>	<i>Temps [mn]</i>
Malaxage des poudres à sec	1 à 2
Introduction de l'eau +1/2 de SP+ malaxage	2
Introduction du reste de SP+ malaxage	3 à 10
Malaxage final	2 à 3

Chapitre VI

Etude expérimentale : Techniques et essais

VI-1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques et essais utilisés ainsi que les expressions de calcul adoptées. Ces techniques ont été effectuées au niveau des laboratoires :

- Bâtis dans l'environnement (LBE /FGC-USTHB)
- Laboratoire de Minéralogie (FSTGAT / USTHB)
- Laboratoire caractérisation des matériaux (Faculté de Génie-Université de Sherbrooke)
- Laboratoires de CETIM (Boumerdes).

Le protocole expérimental est devisé en deux grandes parties : essais sur pâtes liantes (Prise et consistance, DRX, Perte au feu) et essais sur bétons (Essais mécaniques et MEB).

VI-2 Essais sur pâtes de liant

VI-2-1 Essai de prise et de consistance des pâtes de ciment

Cet essai consiste à la détermination du temps de début et de fin de prise conformément à la norme EN 163-1. Les pâtes analysées sont malaxées avec un rapport Eau/Liant (E/L) = 0.35.

Le besoin en eau du ciment en présence d'ajout est la quantité nécessaire pour l'obtention d'une consistance normale.

VI-2-2 Diffraction aux rayons X

L'analyse par diffraction aux rayons X est une technique permettant de déterminer les différentes phases minéralogiques constituant le matériau analysé ainsi que son organisation atomique « structure minéralogique ».

Le principe général de la méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à déterminer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace.

Le but de cette analyse est l'étude de l'évolution de l'hydratation des pâtes en fonction du temps. Cette évolution est basée sur les variations des intensités des pics des différents minéraux constituant l'échantillon tant à l'état anhydre qu'hydraté (Quartz « Q », les silicates « C₃S et βC₂S », la Portlandite « P » et les C-S-H).

Le chevauchement des raies des différentes phases constituant le ciment rend l'exploitation plus au moins délicate. A cet effet nous avons procédé en premier lieu à l'analyse des pâtes de chaux pure à base d'ajouts.

a) Pâtes de chaux à base d'ajout :

Dans le cadre de cette étude, seules les pâtes faites avec un ajout ayant des rapports Eau/Liant = 0,5 et Chaux/Ajout = 50/50, ont été analysées.

b) Pâtes de ciments modifiées binaires et ternaires :

Le rapport Eau/Liant utilisé pour la formation des pâtes est de 0,35 et le taux de remplacement du ciment par l'ajout est de 15%.

En ce qui concerne les pâtes de ciments ternaires, les ajouts ont été introduit par remplacement de 15% de ciment à raison de 10% du premier ajout (noté A1) et 5% du deuxième ajout (noté A2).

VI-2-3 Analyse thermique

Les analyses thermiques sont des techniques permettant de déterminer les différents changements que subit un échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée.

Ces analyses s'effectuent sur des poudres de pâtes durcies à différents âges d'hydratation. A cet effet un broyage à une finesse élevée des échantillons est nécessaire en vue de favoriser l'évaporation lors de la décomposition des minéraux.

Trois techniques ont été réalisées dans notre étude :

a) Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette technique permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération d'énergie « exo thermique » ou une absorption d'énergie « endothermique ».

Le principe de cette analyse consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif, en présence d'un autre témoin généralement inerte, disposés symétriquement dans l'enceinte de l'appareil.

b) Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lors de leur soumission à des conditions d'environnement thermiques diverses.

L'ATG est une technique basée sur un pesage de la masse-échantillon lors des variations de température.

La thermo balance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. Ces variations peuvent être soit des pertes de masse ou gain de masse.

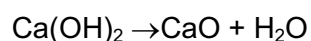
Les pics enregistrés lors de l'ATD correspondant aux transformations que subit l'échantillon sont traduits parfois par des variations de masse. C'est pour cela que toute analyse thermogravimétrique est généralement couplée à l'ATD.

La figure VI-1 présente le résultat d'une analyse thermique couplée (ATD-ATG) sur une pâte de ciment à 28 jours d'hydratation. On peut distinguer trois phases majeures de décomposition de l'échantillon au cours de son chauffage :

- **Phase I « entre 20 et 400°C »**: Elle est liée à la perte de l'eau présente dans les pores « eau libre et eau évaporable » et à la décomposition des hydrates (les aluminates et les silicates de calcium hydratés).

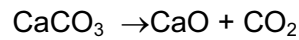
Il est à noter que le pic endothermique enregistré dans cette phase « Pic A » est une résultante du chevauchement de plusieurs départ d'eau, du fait que les tailles de pores sont très différentes et que la température de décomposition varie d'un hydrate à l'autre.

- **Phase II « entre 400 et 550°C »**: Cette phase correspond au départ d'eau liée à la déshydratation de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 en CaO selon la réaction suivante :



La perte de masse liée à cette décomposition « Pic B » est utilisée dans le calcul du degré d'hydratation. Il est à noter que la température de séchage ainsi que la quantité de la portlandite présente dans la pâte influe sur la température de décomposition. A cet effet l'intervalle de température à prendre en considération dans ce calcul est élargi de 400 à 550°C.

- **Phase III « entre 550°C et 800 °C »**: C'est la phase de décarbonatation de la calcite. La perte de masse enregistrée correspond au départ de CO₂.



Notons que la présence de la calcite dans une pâte de ciment est liée, d'une part, à la carbonatation de la chaux libre qui est un processus lent et n'intervient qu'à partir d'un âge très avancé, d'autre part, à sa présence en tant qu'ajout inerte lors de la fabrication du ciment.

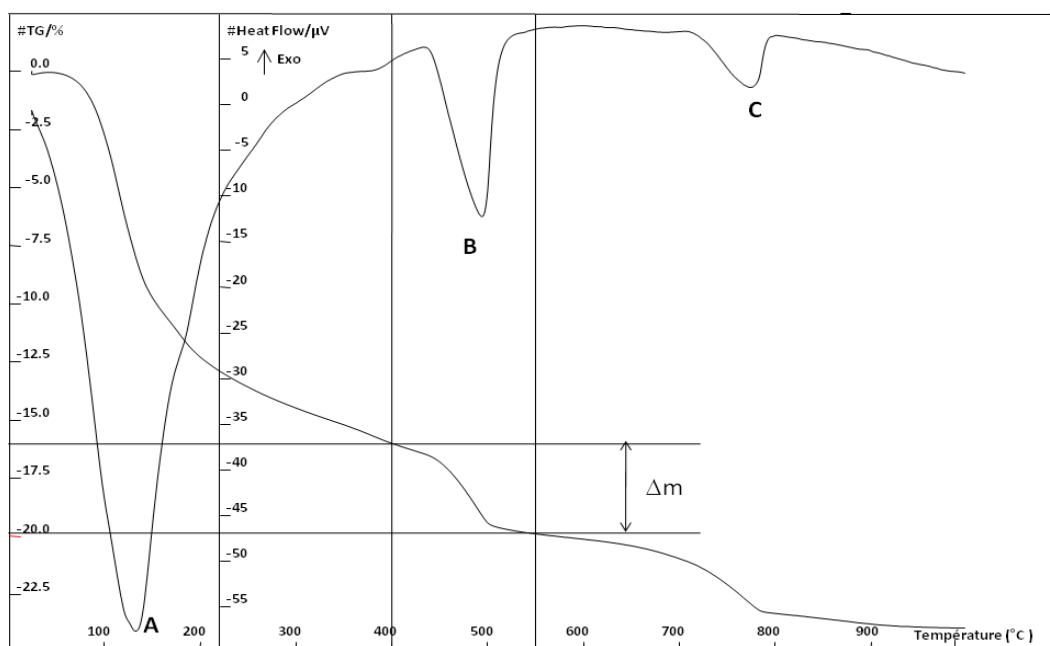


Figure VI-1 : Exemple d'une analyse thermique d'une pâte de ciment à 28 jours d'hydratation

NB : Seules les pâtes durcies à 28 jours d'hydratation ont été analysées par cette méthode.

c) Analyse par perte au feu « PF »

Afin de pouvoir suivre l'hydratation des différentes pâtes de ciment en fonction du temps, une analyse par perte au feu a été effectuée à l'aide d'un four à moufle réglé en température.

L'essai de perte au feu consiste à sécher l'échantillon durci préalablement broyé à 105 °C pendant 24 heures puis chauffer pendant 3 heures aux températures 450°C, 550°C, 800°C et 1000°C [BAR 2002].

Cet essai a été réalisé sur des pâtes de ciment durcies à 7 jours, 28 jours, 3 mois et 24 mois.

i) Détermination de la quantité d'eau non évaporable

L'eau non évaporable ($W_n T$) à un temps (t) représente la totalité de l'eau contenue dans l'échantillon aussi bien adsorbée que fortement liée chimiquement. Elle est définie comme perte de masse entre 105 et 1000°C corrigée par celle inhérente au ciment anhydre.

Le ciment utilisé étant un ciment de type CEMII/A (L) contenant initialement 17% de calcaire. Il est donc suggérer de soustraire la perte liée à cette quantité de calcaire lors du calcul de $W_n T$ en fonction du temps [BAR 1994, MOU 2003, NEIT 2009], selon la formule suivante :

$$W_n T (t) = \Delta m_{105^\circ C \rightarrow 1000^\circ C} (t) - \Delta m_{550^\circ C \rightarrow 800^\circ C} (t) - M_c \times P.F \quad (\text{VI-1})$$

Avec :

- $\Delta m_{105^\circ C \rightarrow 1000^\circ C} (t)$: la perte de masse de l'échantillon entre 105 et 1000°C
- $\Delta m_{550^\circ C \rightarrow 800^\circ C} (t)$: la perte de masse de l'échantillon entre 550°C et 800°C
- M_c : la masse de ciment anhydre donnée par l'expression suivante :

$$M_c = \frac{M_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{E}{C} + \frac{A}{C}\right) \times (1 + P.F)} \quad (\text{VI-2})$$

- $M_{\text{échantillon}}$: Masse initiale de l'échantillon.
- E/C et A/C : Rapport massique Eau/ Ciment et Ajout/Ciment respectivement
- $P.F$: Perte au feu du ciment anhydre.

Les pâtes analysées sont des pâtes modifiées à base d'ajout, donc il est préférable de calculer la variation de l'eau non évaporable en présence des ajouts ($\Delta W_n R$). Cette eau représente la quantité de l'eau liée par l'ajout, donnée par l'expression suivante proposée par Schwartz en 2008 et Neithalath en 2009 :

$$\Delta W_n R = W_n T - W_n c \times C \quad (\text{VI-3})$$

Dont : $W_n T$ et $W_n c$ représentent respectivement l'eau non évaporable par gramme de liant de la pâte de ciment avec ajout et sans ajout (ciment seul).

C : la fraction de masse du ciment dans les pâtes modifiées (à base d'ajouts).

Cette variation est prise égale à zéro lorsque l'ajout utilisé présente seulement un effet filler.

ii) Détermination de la quantité de chaux

Le chauffage des échantillons à 450°C et 550°C permet de déterminer la quantité de Portlandite à un temps « t » par gramme de liant selon l'expression suivante :

$$CH(t) = \frac{\Delta M(450-550)}{M_{éch}} \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \quad (VI-4)$$

Où $\Delta M(450-550)$ et $M_{éch}$ représentent la perte de masse entre 450°C et 550°C et masse de l'échantillon respectivement. Et $M_{Ca(OH)_2}/M_{(H_2O)}$ est le rapport des masses molaires de l'hydroxyde de calcium et de l'eau.

Selon la réactivité pouzzolanique de l'ajout et son effet sur l'accélération de l'hydratation du ciment, la quantité de la Portlandite dans les pâtes modifiées peut être supérieure ou inférieure à celle contenue dans une pâte de ciment seul.

De ce fait, il est recommandé de déterminer la quantité de portlandite normale « CH_{norm} » définie par l'expression suivante :

$$CH_{norm} = \frac{CH}{CH_{(c)} \times C} \quad (VI-5)$$

Avec : CH et $CH_{(c)}$ représentent respectivement la quantité de Portlandite dans la pâte de ciment modifiée et la pâte de ciment seul.

C : la fraction de masse du ciment dans les pâtes modifiées.

iii) Détermination de la quantité d'eau dans les hydrates $W_{Hyd}(t)$

Lors de la réaction d'hydratation du ciment Portland, des différents hydrates se forment. La connaissance de la quantité d'eau combinée totale ($W_n T$) ainsi que celle combinée dans la portlandite mous permet de déduire la quantité d'eau combinée dans les hydrates selon l'expression suivante :

$$W_{Hyd}(t) = W_n T(t) - W_{CH}(t) \quad (VI-6)$$

Avec : W_{Hyd} ; W_{CH} représentent respectivement la quantité de l'eau combinée dans les hydrates et dans la portlandite.

$$W_{CH}(t) = CH(t) \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Ca(OH)_2}} \quad (\text{VI-7})$$

$M(H_2O) / M_{Ca(OH)_2}$ est le rapport des masses molaires de l'eau et de l'hydroxyde de calcium.

iv) Détermination du degré d'hydratation $\alpha(t)$

Le degré d'hydratation du ciment à l'instant (t) est par définition le rapport de la quantité d'eau liée à l'instant (t) et la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation totale du ciment.

$$\alpha(t) = \frac{W_n T(t)}{W(\infty)} \times 100 \quad (\text{VI-8})$$

Avec :

$W(\infty)$: la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment

La contribution des ajouts cimentaires à l'évolution du degré d'hydratation a été développée par de nombreux chercheurs [SCHW 2008b, NEI 2009] en calculant un degré d'hydratation dit *total* « α_T ».

Du fait que la quantité d'eau totale $W_n T$ est donnée par l'expression suivante :

$$W_n T = \Delta W_n R + W_n c \times C \quad (\text{VI-9})$$

On déduit la valeur du degré d'hydratation total en fonction du temps à partir des relations (VI-8 et VI-9) :

$$\alpha_T(t) = 100 \times \left[\frac{W_n c(t) \cdot C}{W(\infty)} + \frac{\Delta W_n R}{W(\infty)} \right] \quad (\text{VI-10})$$

VI-2-4 Calorimétrie Langavant

La calorimétrie joue un rôle prépondérant dans l'ensemble des méthodes chimiques liées aux réactions exothermiques des constituants des ciments. Ceci s'explique par une grande capacité d'information de la méthode.

Conformément à la norme NF-EN 196-9, le principe de cet essai consiste à mesurer en continu la chaleur d'hydratation du ciment dégagée au cours des premiers jours. Cette chaleur est exprimée en joules par gramme de ciment.

Le flux (ou cinétique) de dégagement de chaleur est un des phénomènes les plus importants qui accompagne la prise et le durcissement des ciments. Sa détermination (exprimé en Joules /gramme. heure) permet d'obtenir des renseignements sur le processus d'hydratation du ciment. Notamment l'apparition et l'intensité du deuxième et troisième pic comme expliqué au Chapitre II (Figure II-1).

Les mortiers analysés dans cet essai sont des mortiers normalisés conformément à la norme NF-EN 196-9.

VI-3 Essai sur béton

Les bétons testés sont en réalité des micro-bétons équivalents aux mortiers à fort dosage en ciment et les essais mécaniques ont été effectués sur des éprouvettes prismatiques (4x4x16) cm³

VI-3-1 Résistance mécanique à la compression

La détermination de la résistance à la compression des différents bétons permet d'évaluer la réactivité pouzzolanique en calculant l'indice d'activité pouzzolanique (IA) par l'expression suivante :

$$I A = \frac{\sigma_B}{\sigma_T} \times 100 \quad \text{(VI-11)}$$

Avec : σ_B : Résistance à la compression du béton à base d'ajout exprimée en [MPa]

σ_T : Résistance à la compression du béton témoin (sans ajout) exprimée en [MPa].

VI-3-2 Résistance mécanique à la traction

La résistance à la traction est déterminée par l'essai indirecte « essai de traction par flexion 3 points » tel présenté dans le schéma statique suivant :

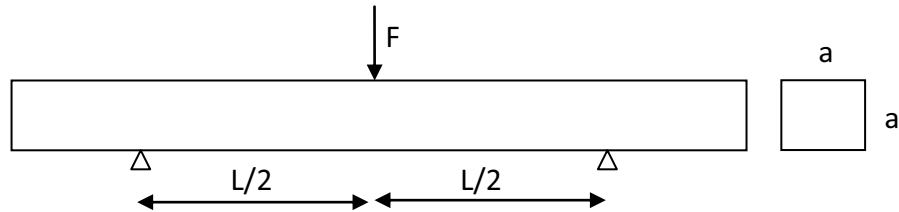


Figure VI-2 : Schéma représentatif de l'essai de traction par flexion 3 points

La résistance de traction (R_t) est exprimée comme suit :

$$R_t = 0,66 R_f \quad (\text{VI-12})$$

Avec R_f : résistance à la flexion, $R_f = 1,5 F L / a^3$

F : Charge appliquée à la flexion

L : Longueur égale à 100mm et a : Arrête du cube

VI-3-3 Microscopie électronique à balayage MEB

Afin d'étudier l'effet de l'introduction des ajouts sur la microstructure des bétons, une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) liée à une analyse élémentaire EDS) a été effectuée. L'analyse élémentaire EDS nous permet de déterminer le rapport stœchiométrique C/S des C-S-H formés lors de l'hydratation du ciment.

Chapitre VII

Etude expérimentale : Résultats et discussions

VII-1 Introduction

Dans ce chapitre, les résultats obtenus à partir des essais expérimentaux réalisés sur les différentes combinaisons de pâtes modifiées et les BUHP décrits dans le chapitre précédent (chapitre V), seront exposés, discutés et comparés à ceux trouvés dans la littérature.

VII-2 Essais sur pâtes de liant

VII-2-1 Essai de prise et de consistance des pâtes de ciment

a) Besoin en eau

L'obtention d'une pâte normale à partir de l'essai de consistance Vicat permet de déduire l'effet des différents ajouts sur le besoin en eau, pour une même consistance (consistance normale).

Le résultat présenté dans la figure VII-1 montre bien que, pour une même consistance, l'ajout de fumée de silice, en accord avec la littérature, nécessite une quantité d'eau supplémentaire. Ceci est dû essentiellement à sa grande finesse, à la forme des grains et à son état vitreux. Ce qui a pour effet d'engendrer une capacité d'empilement plus importante et par conséquent un raidissement de la pâte pour un même rapport Eau/Liant.

A l'inverse, en présence du sable de dune et du laitier, le besoin en eau diminue suite à leur finesse plus faible. Cet effet favorable est expliqué par la réduction de l'intensité de friction entre les particules de ces ajouts et celles du ciment.

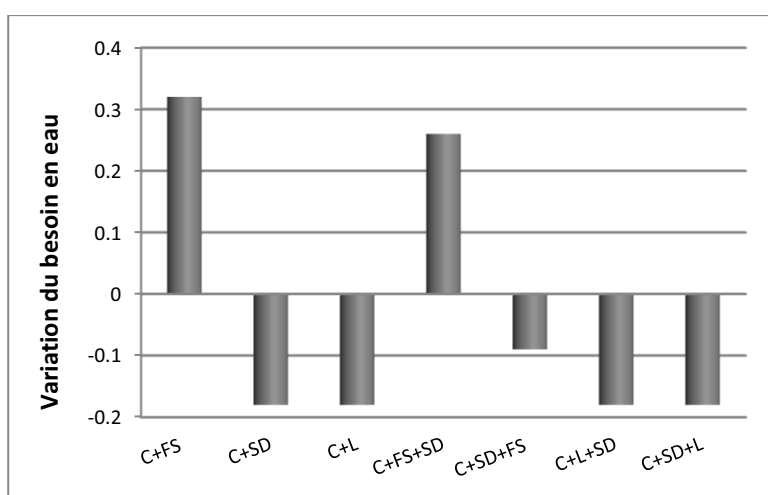


Figure VII-1 : Variation du besoin en eau des pâtes de ciment binaires et ternaire

L'effet granulaire des ajouts présente une influence sur l'hydratation du ciment et sur le temps de prise.

Les pâtes modifiées binaires et ternaires à base de FS « C+FS et C+FS+SD » réduisent légèrement le temps du début de prise. Ceci est traduit par l'accélération de l'hydratation comme présenté en figure VII-2. Par contre, dans le cas des pâtes à base de laitier et de sable de dune, un retard considérable du temps du début et de fin de prise est constaté. Ce qui traduit un retard d'hydratation.

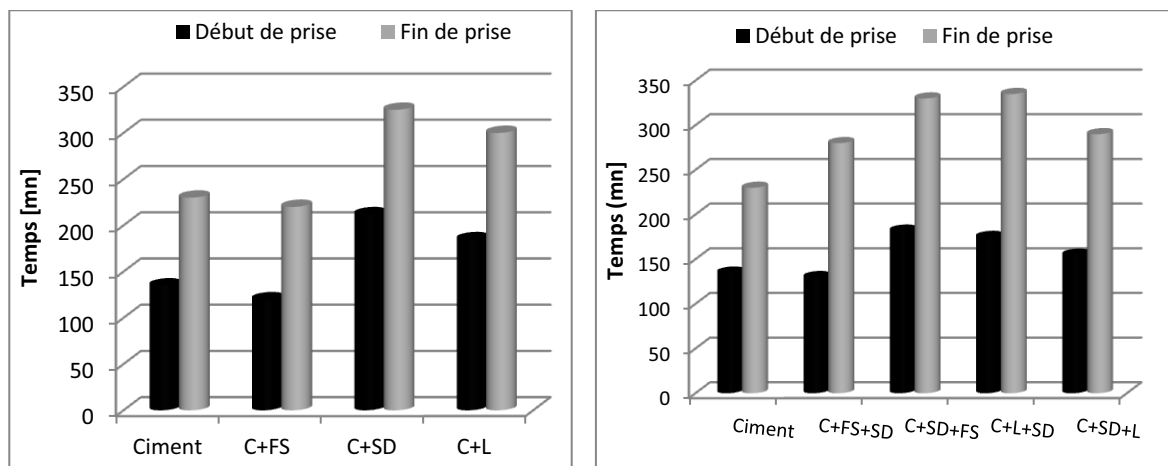


Figure VII-2 : Temps du début et de fin de prise des pâtes de ciment binaires et ternaires

Il est à noter que la présence d'un superplastifiant permet de corriger l'effet défavorable de la fumée de silice. Son besoin en superplastifiant est en corrélation avec son besoin en eau. Les essais sur des coulis de ciment à base de ces mêmes ajouts rapportés par Lanez en 2005 et Zenati en 2009, montrent que la fumée de silice exige une quantité de superplastifiant plus importante que celle relative au laitier et du sable de dune [LAN 2005, ZEN 2009].

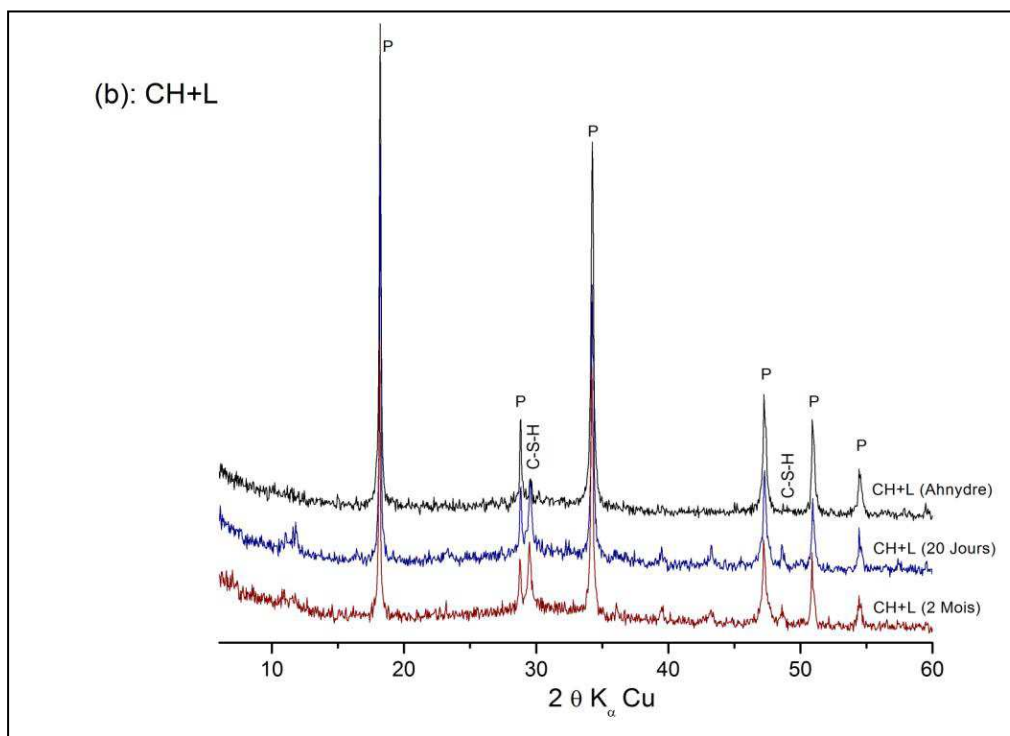
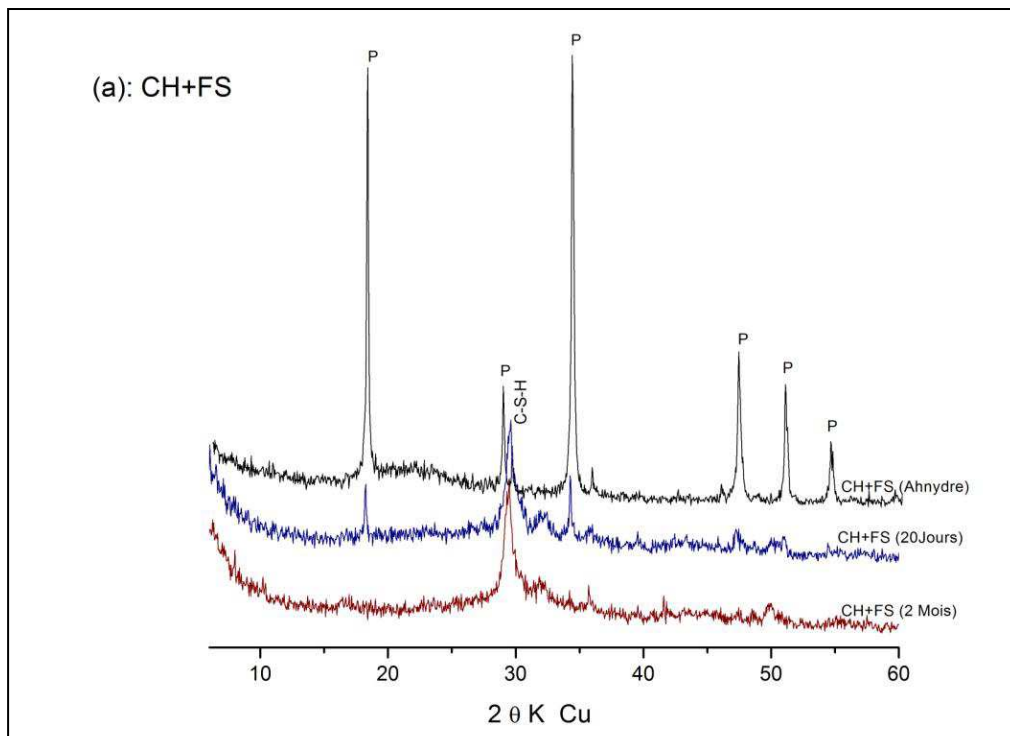
VII-2-2 Diffraction aux rayons X

a) Pâtes de chaux à base d'ajout :

Seules les pâtes formées avec un seul ajout et ayant des rapports Eau/Liant = 0,5 et Chaux/Ajout = 50/50, ont été analysées.

L'analyse par DRX des différents mélanges a été effectuée à l'état anhydre, aux 20^{ème} et 60^{ème} jours d'hydratation.

Les diffractogrammes présentés dans les figures VII-3 (a-d) montrent que les intensités des pics de Portlandite « P » diminuent en fonction du temps. Ce qui explique la fixation cette dernière par les différents ajouts, sous forme de C-S-H.



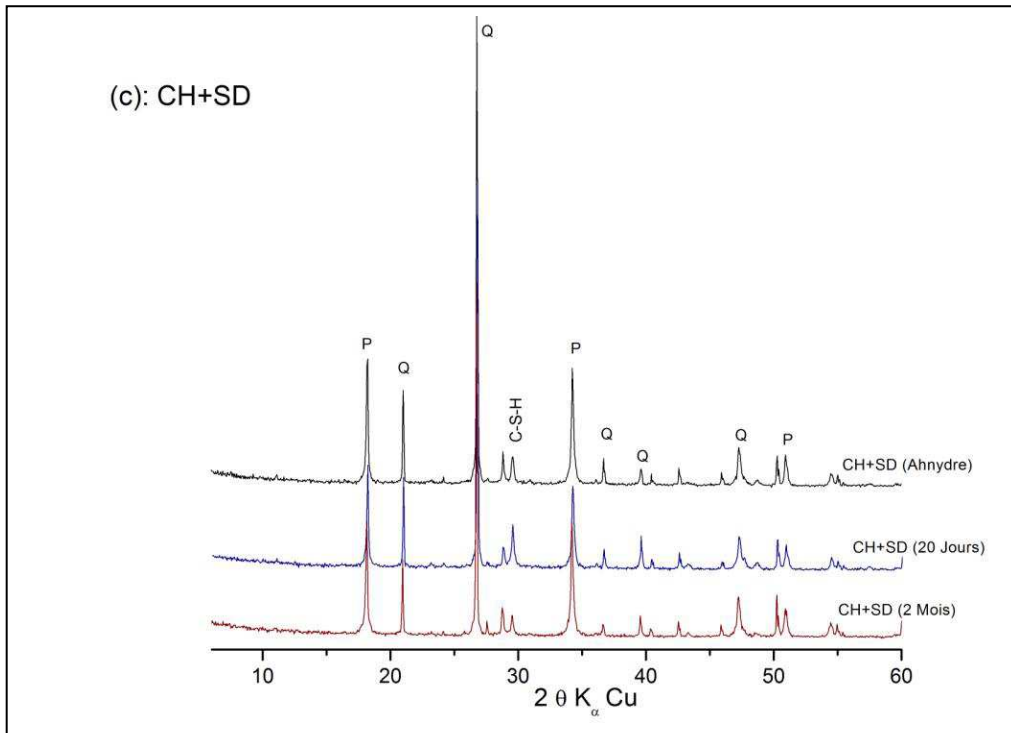


Figure VII-3 : Evolution de l'hydratation des pâtes de chaux en fonction du temps

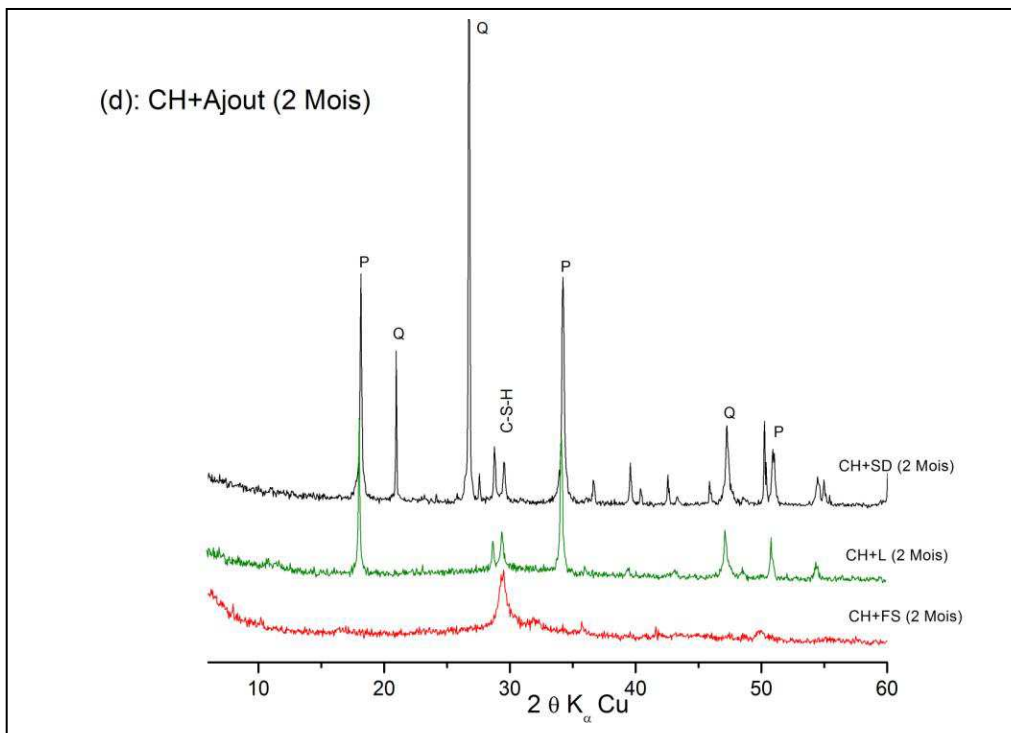


Figure VII-4 : Superposition des différentes pâtes à 2 mois d'hydratation

Les diffractogrammes présentés dans la figure VII-3 (a-d) montre une diminution de l'intensité des pics de portlandite (P) en fonction du temps. Cette diminution dépend fortement de l'ajout utilisé. En effet, dans le cas de la fumée de silice, il n'y a quasiment plus de pic de la portlandite au bout de 2 mois suggérant une forte consommation de CH pour donner des C-S-H. Ce qui confirme la forte réactivité pouzzolanique. Tandis que dans le cas du laitier, on peut noter une légère diminution de l'intensité des pics de CH indiquant une activité pouzzolanique. Tandis que dans le cas du sable de dune, la diminution du pic de portlandite attribuée à la consommation de CH n'est pas significative. Cependant, on peut noter une faible diminution de l'intensité de certains pics de quartz « Q » qui serait due à la réactivité des fines particules de SD amorphisées lors de l'opération du broyage.

La comparaison de l'action des trois ajouts à échéance de 60 jours (figure VII-4), permet de classer les ajouts selon leur réactivité comme suit : FS>>L>SD.

Considérant la forte réactivité pouzzolanique de FS, et dans le but de présenter la structure semi cristallisée des C-S-H obtenus à 20°C, il est utile de représenter le diffractogramme X de la pâte de « CH+FS » à 2 mois d'hydratation (figure VII-5) du fait qu'il ne présente aucun pic additionnel de diffraction correspondant aux réflexions hko : 3.06 Å^o (220); 2.80 Å^o (400) and 1.83 Å^o (040). Ce qui est en accord avec la littérature [TAY 1990].

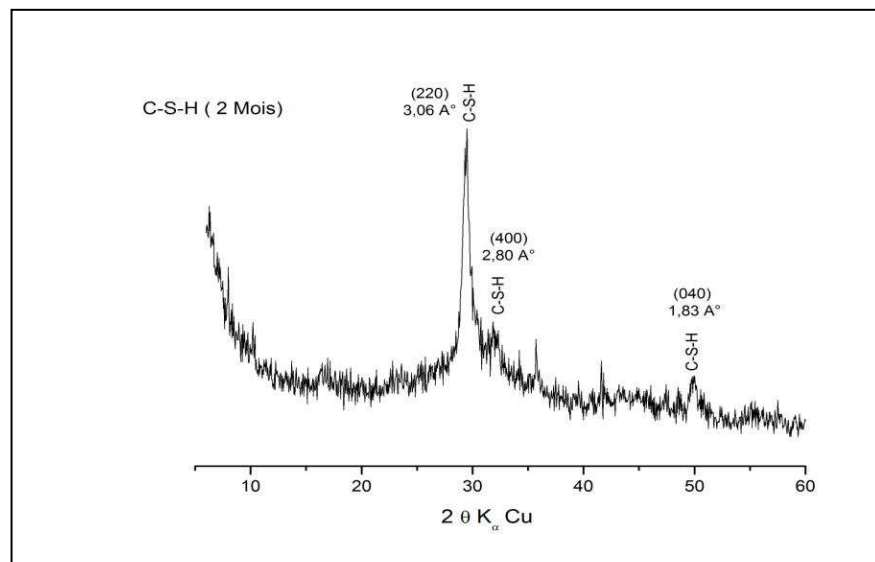


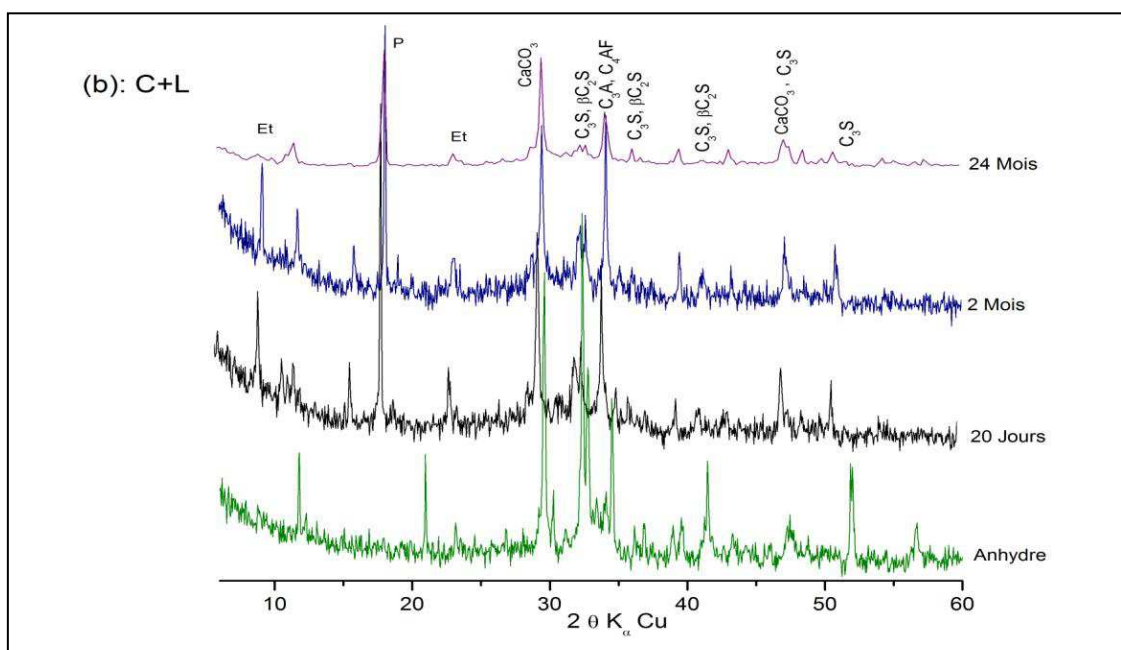
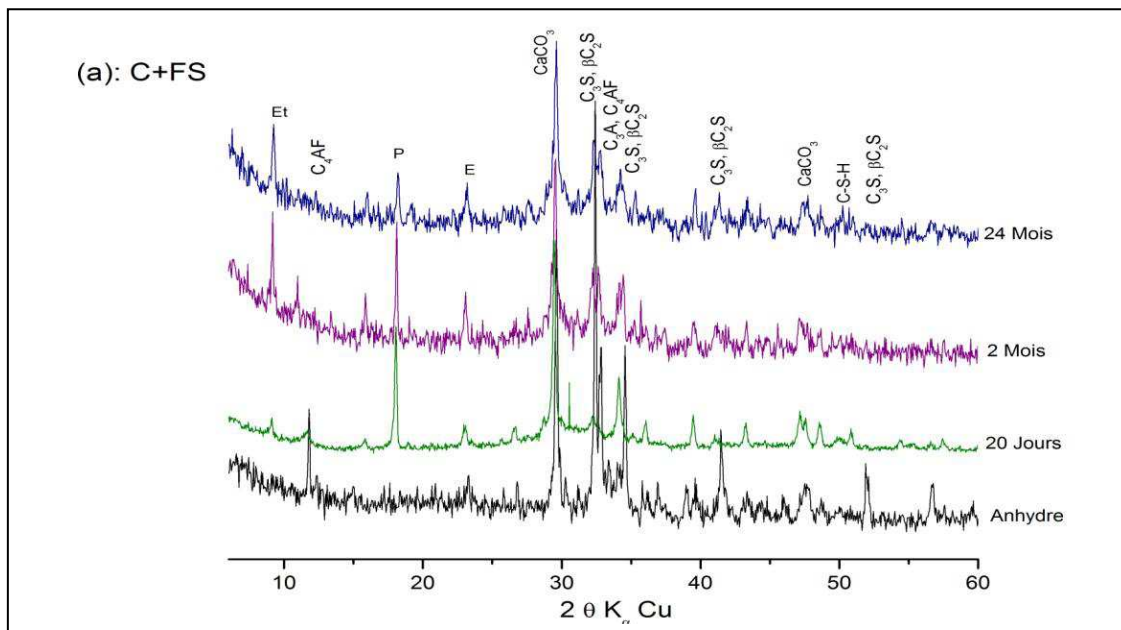
Figure VII-5 : Diffractogramme X des C-S-H « pâte de CH+FS à 2 mois d'hydratation »

b) Pâtes de ciments binaires et ternaires

Les essais réalisés auparavant sur les pâtes de chaux ont mis en relief la cinétique de fixation de chaux par les ajouts. De la même manière, une étude comparative par DRX sur l'évolution de l'hydratation du ciment Portland en présence d'ajouts a été effectuée.

i) Pâtes de ciments binaires

Les pâtes de ciments binaires sont les pâtes modifiées à 15% d'un seul ajout (par substitution). L'évolution de l'hydratation de ces pâtes à différents états (Anhydre, à 20 jours, 2 mois et 24 mois d'hydratation) est résumée dans les figures VII-6 (a-d).



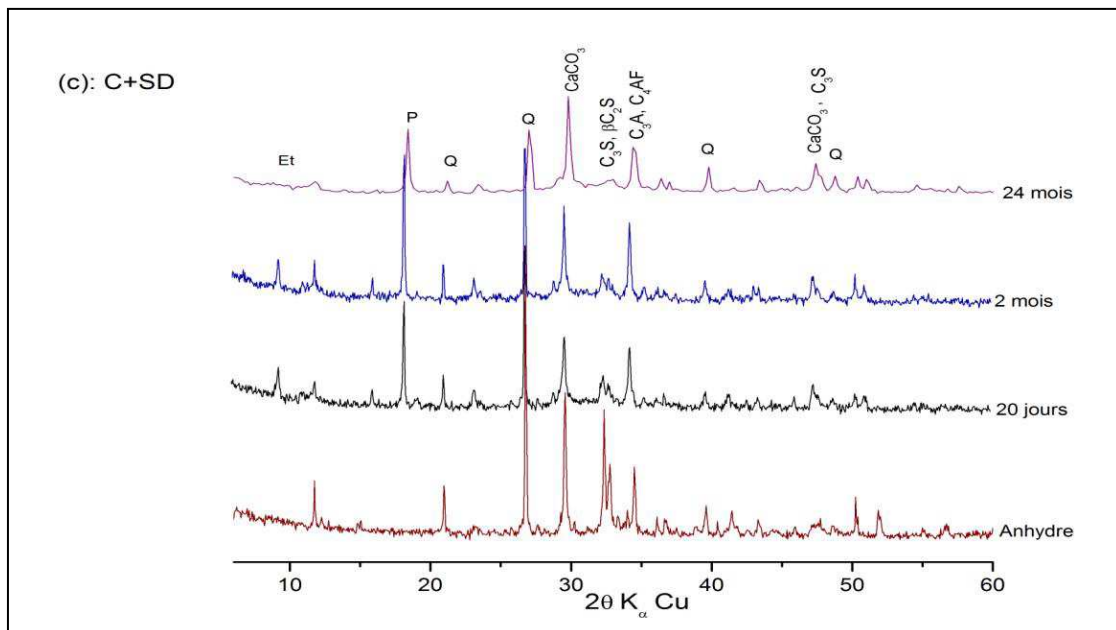


Figure VII-6 : Evolution de l'hydratation des pâtes de ciment binaires en fonction du temps

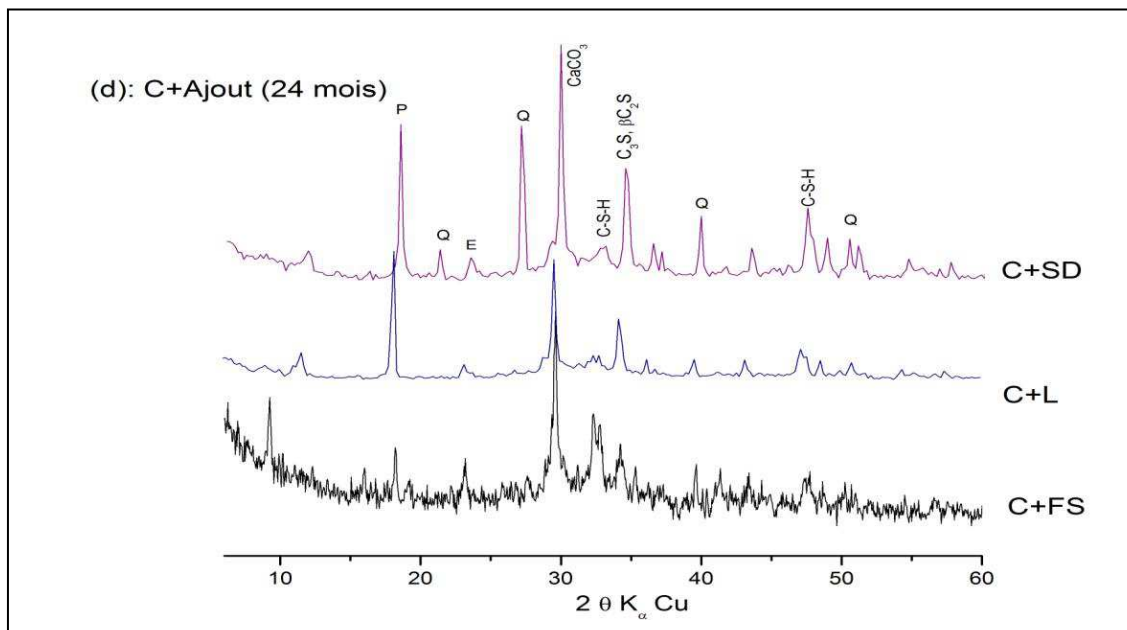


Figure VII-7 : Superposition des résultats à 24 mois d'hydratation

Les diffractogrammes X présentés ci-dessus montrent :

- L'apparition des pics de Portlandite « P » et de C-S-H avec diminution des intensités des silicates C_3S et βC_2S , à 20 jours d'hydratation de réaction traduisant ainsi l'évolution de l'hydratation du ciment Portland.

- En présence de SD et à 20 jours d'hydratation, l'intensité des pics de quartz « Q » diminue comparativement au mélange à l'état anhydre, suggérant une activité pouzzolanique du SD à 20 jours.

- A partir du 20^{ème} jour d'hydratation et indépendamment du type d'ajout, les intensités des pics de Portlandite « P », Quartz « Q » et des silicates (C_3S et βC_2S) diminuent en fonction du temps. Cette diminution, probablement liée à l'activité pouzzolanique des différents ajouts, est en accord avec les résultats de la DRX réalisés sur les pâtes à base de chaux.

Ces analyses montrent bien que la morphologie de l'ajout a un effet important sur la réactivité pouzzolanique. Les ajouts amorphes sont plus réactifs que ceux cristallisés.

La présence des fines particules amorphes de SD nous permet de lui accorder un caractère pouzzolanique « partiel » en le comparant au laitier. Ce caractère continue à se développer à long terme.

ii) Pâtes de ciments ternaires

Concernant les pâtes de ciments ternaires, les ajouts ont été introduit par remplacement de 15% de ciment à raison de 10% de l'ajout A1 et 5% de l'ajout A2.

Les diffractogrammes X de ces pâtes, aux différents âges d'hydratation (Anhydre, 20^{ème} jours et 16^{ème} mois d'hydratation), sont présentés dans les figures VII-8, VII-9, VII-10 et VII-11.

✓ Réactivité des cristaux de quartz

Comme observé dans le cas binaires, indépendamment de la combinaison des ajouts, les intensités des pics de Portlandite « P », quartz « Q » et des silicates (C_3S et βC_2S) diminuent en fonction du temps. Les fines particules des cristaux du quartz seraient réactives.

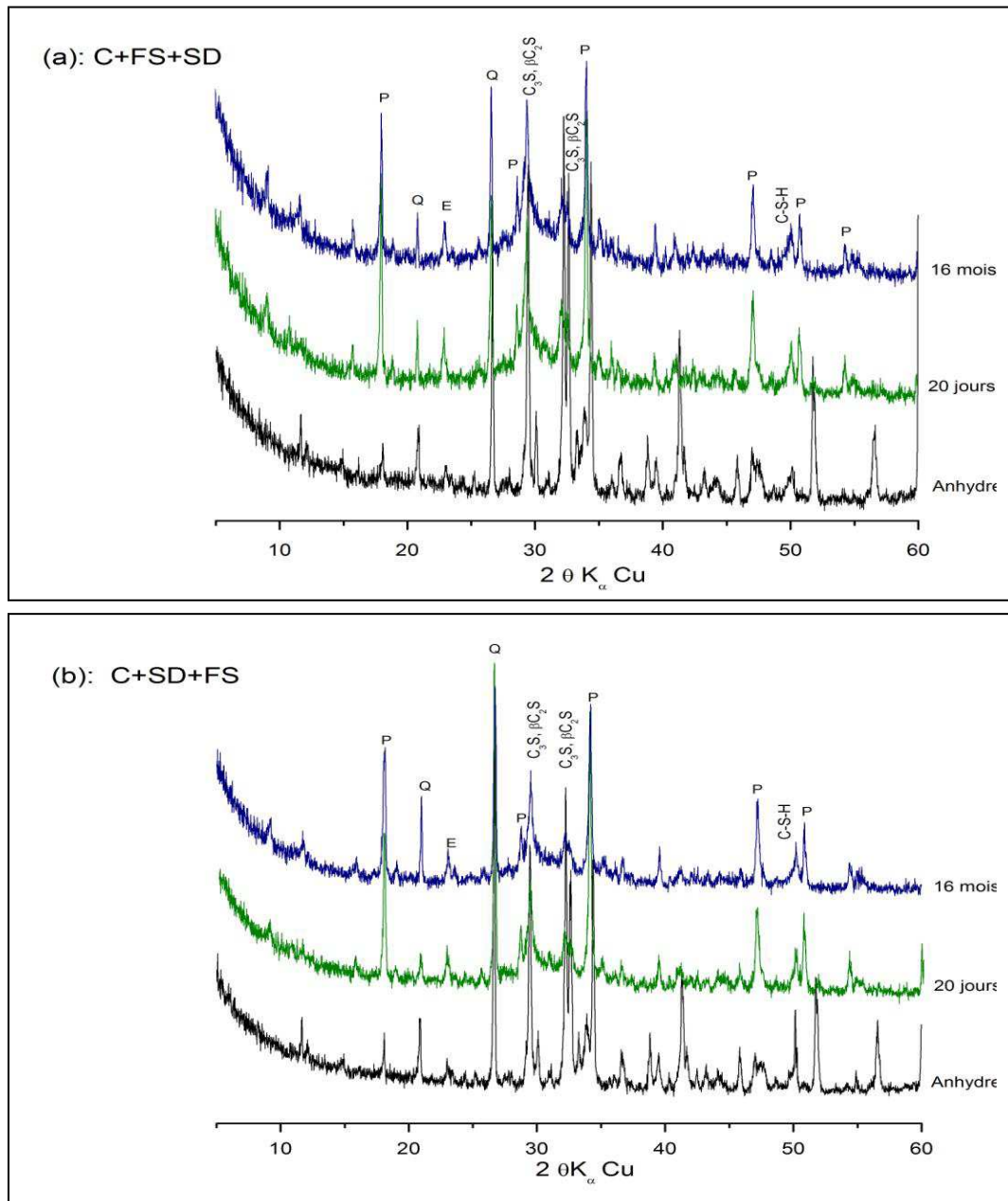


Figure VII-8 : Hydratation du ciment en présence de FS et SD

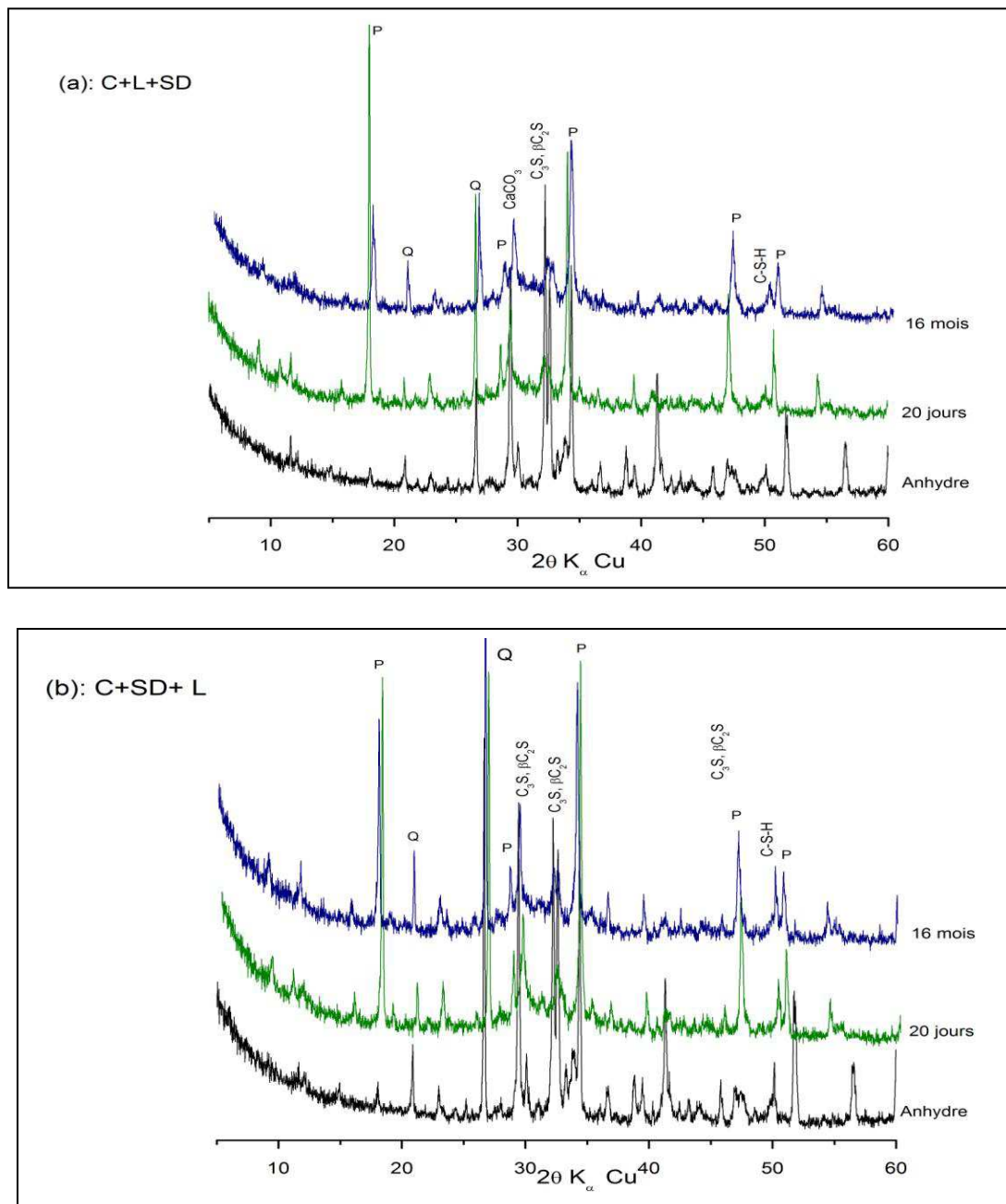


Figure VII-9 : Hydratation du ciment en présence du laitier et SD

✓ Influence de la structure minéralogique de l'ajout

Les pâtes modifiées à forte teneur en quartz (C+SD+FS et C+SD+L) consomment moins de portlandite que les pâtes modifiées à forte teneur en ajout amorphe (C+FS+SD et C+L+SD). Ceci est traduit par les faibles intensités des pics de portlandite dans les diffractogrammes de ces dernières.

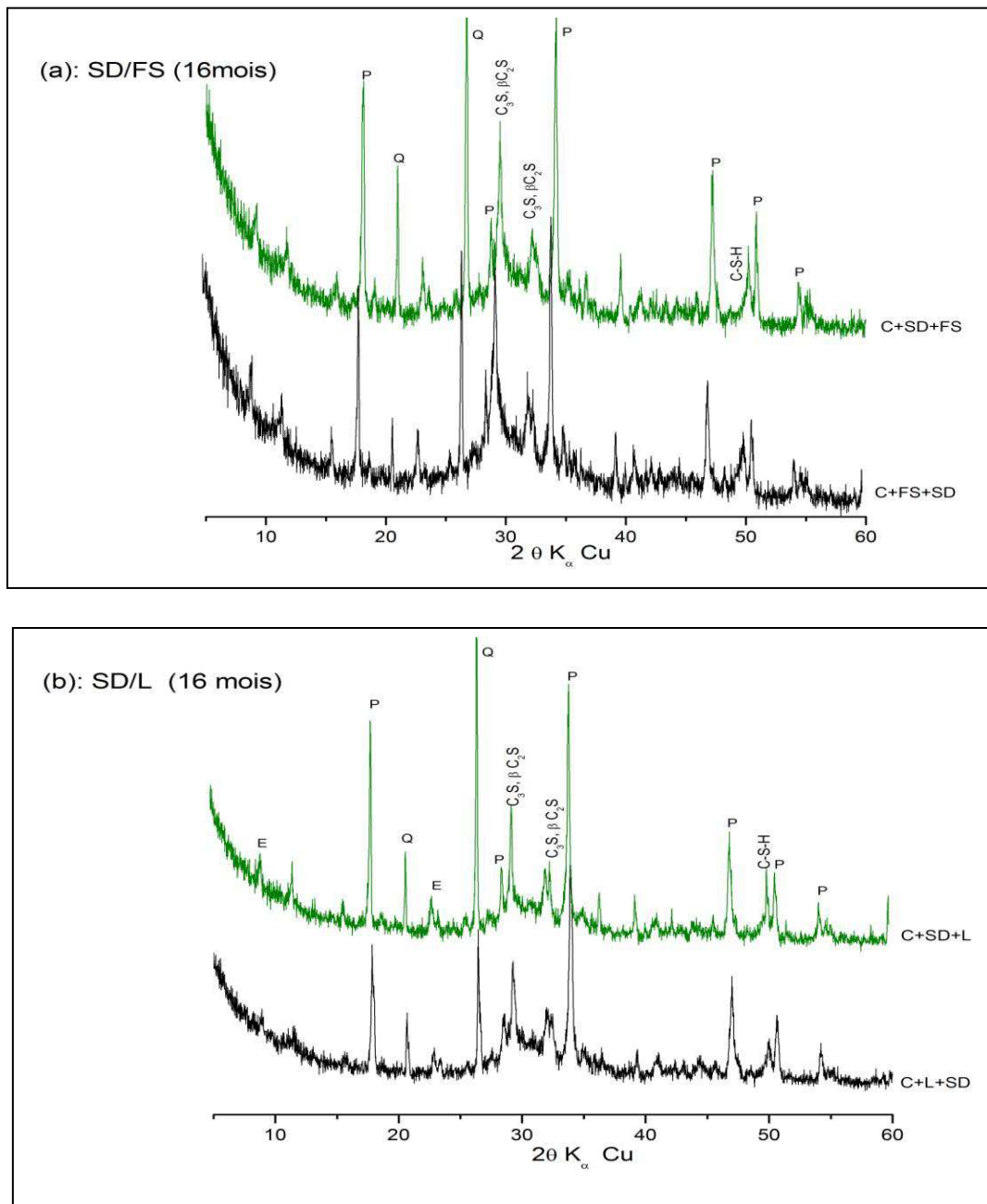


Figure VII-10: Effet de la teneur en ajout amorphe sur la réaction pouzzolanique

✓ Influence de la teneur en silice de l'ajout

L'hydratation du ciment en présence de 10% FS + 5%SD (C+FS+SD) est meilleure qu'en présence de 10% de L+ 5%SD (C+L+SD). Ce qui est expliqué par la forte teneur en silice et la grande finesse que présente la fumée de silice.

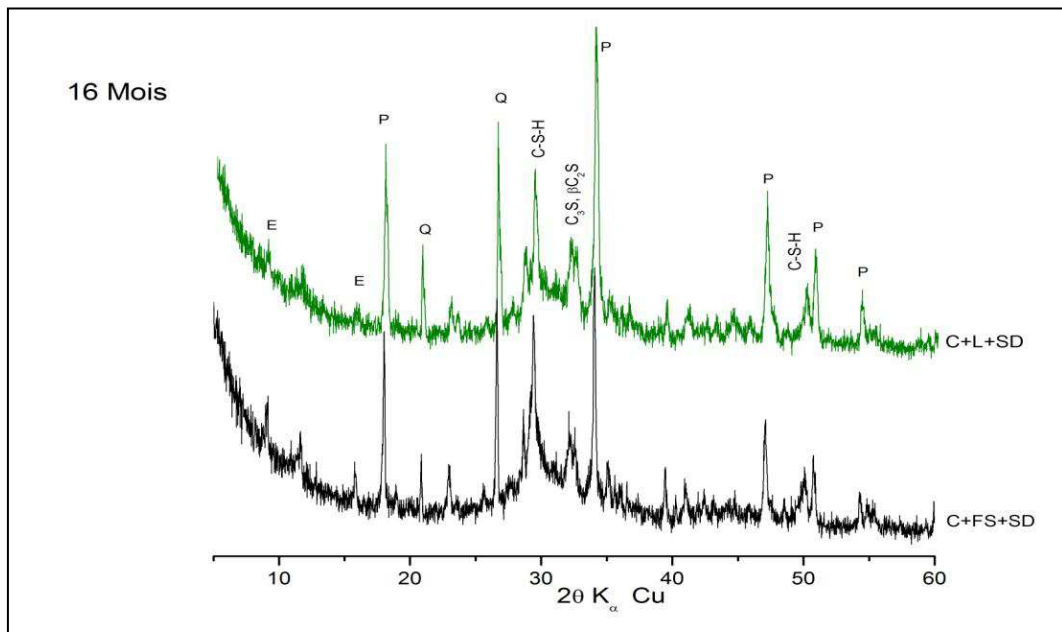


Figure VII-11: Superposition des diffractogrammes X à 16 mois d'hydratation des mélanges à forte teneur en grain amorphe

Les analyses par DRX des différentes pâtes, nous ont permis de voir l'évolution de l'hydratation en fonction du temps d'une manière qualitative à partir des variations des intensités des pics des différents minéraux. Afin d'évaluer l'hydratation en terme quantitatif l'étude a été complétée par des analyses thermiques.

VII-2-3 Analyses thermiques

Les pâtes modifiées analysées dans cette partie ont différents âges d'hydratation (7^{ème} jour, 28^{ème} jour, 3^{ème} et 24^{ème} mois).

L'essai par perte au feu nous a permis de déterminer plusieurs paramètres :

- Quantité de portlandite
- Eau totale
- Eau non évaporable
- Eau liée chimiquement
- Degré d'hydratation.

a) Quantité de portlandite « CH »

La quantité de portlandite par gramme de liant présente dans les différentes pâtes de ciment, aux différents âges d'hydratation, est illustrée dans la figure VII-12.

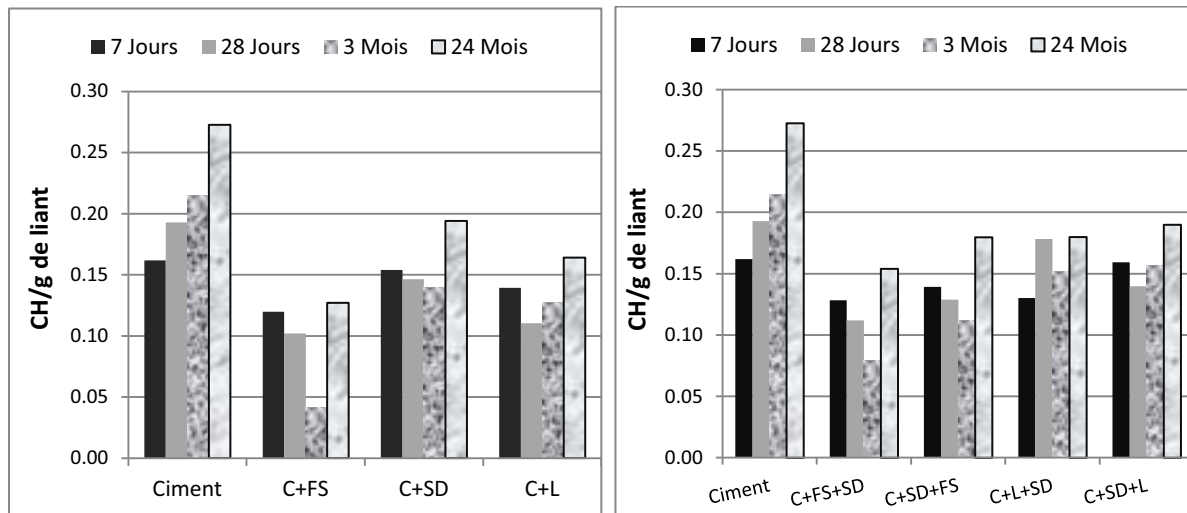


Figure VII-12: Quantité de Portlandite dans les pâtes de ciment binaires et ternaires

Indépendamment de la nature et de teneur en ajout utilisé la quantité de portlandite diminue d'une manière considérable.

L'introduction de la FS conduit à la consommation d'une quantité importante de la portlandite, surtout à 3 mois d'hydratation.

La présence du SD dans les pâtes « C+SD et C+SD+L » engendre une augmentation de la quantité de portlandite au 7^{ème} jour d'hydratation, traduisant une faible réactivité pouzzolanique du SD comparativement au laitier et FS.

La quantité de portlandite dans les pâtes modifiées à long terme est supérieure à celle obtenue à court terme. La réactivité pouzzolanique diminue suite à la diminution de la quantité des particules réactives de l'ajout.

Afin de pouvoir séparer l'effet pouzzolanique de celui dû à l'amélioration de l'hydratation produite par l'ajout, nous avons calculé la chaux normale « CH normal ».

Ce calcul permet de comparer entre la quantité de portlandite dans les pâtes modifiées et celle non modifiée à base d'un même dosage en ciment.

Les résultats sont traduits par les graphes VII-13.

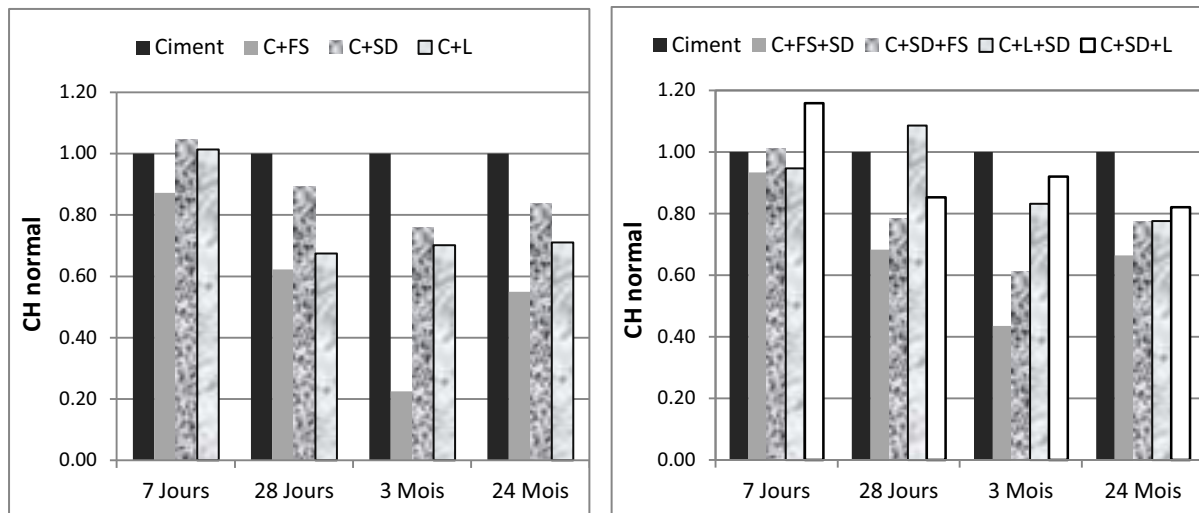


Figure VII-13 : Portlandite normale dans les pâtes de ciment binaires et ternaires

Les valeurs de CH normal > 1 signifient que la quantité de la portlandite présente dans les pâtes modifiées est supérieure à celle dans la pâte de ciment au même dosage en ciment. Ce qui traduit l'amélioration de l'hydratation du ciment en présence d'ajout. Ce résultat a été constaté dans le cas des pâtes modifiées à base de 15% SD « C+SD » et 10% SD+5%L « C+SD+L » au 7^{ème} jour d'hydratation. Ceci est expliqué par l'absence de l'effet pouzzolanique du SD au jeune âge.

A 28 jours d'hydratation, la pâte modifiée à base de 10%L+5%SD « C+L+SD » présente une quantité de CH normal > 1 . Suite à l'activation du laitier à cet âge, la production de la portlandite est plus importante que dans la pâte témoin.

Les pâtes modifiées ayant un rapport de CH normal < 1 , traduit la faible quantité de portlandite dans ces pâtes par rapport au témoin pour un même dosage en ciment. Ce qui suggère une activité pouzzolanique des ajouts quel que soit la combinaison. Cette activité pouzzolanique dépend de la morphologie, la finesse et la teneur en silice de l'ajout.

La réduction de la consommation de la portlandite, à long terme (24 mois) traduit la diminution de la quantité des particules amorphes présentes dans l'ajout. En présence du laitier cette réduction est liée à l'activation sulfato-calcique du laitier.

Pour une même quantité de ciment et en présence de 15% FS « C+FS », une consommation de 12,8% de portlandite au 7^{ème} jour passe à 77,5% au bout de 3 mois. 24% de portlandite produite est fixée en présence de 15% SD au 3^{ème} mois d'hydratation, contre 30% en présence de 15% L.

La cinétique de la réaction pouzzolanique est meilleure en présence d'ajout amorphe (FS et L) qu'en présence d'ajout cristallisé (SD). En accord avec les analyses par DRX, le SD broyé présente une réactivité pouzzolanique partielle malgré sa structure cristalline.

L'ajout binaire 10% SD+ 5% L « C+SD+L » semble fixer moins de portlandite du faite de la forte teneur en SD qui a une faible activité pouzzolanique par rapport au laitier. Cependant, lorsque la teneur en laitier est plus élevée comme dans le cas du l'ajout binaire 10% L+5% SD, la cinétique de sa réactivité pouzzolanique diminue du fait de l'interaction entre les caractères pouzzolanique et hydraulique du laitier.

Les combinaisons d'ajout (10 % SD+5% FS) et (10% L+5% SD) permettent une consommation similaire de portlandite à long terme (tableau VII-1).

Tableau VII-1 : Consommation de portlandite des différentes pâtes

	C+FS	C+SD	C+L	C+FS+SD	C+SD+FS	C+L+SD	C+SD+L
7 Jours	0.128	-0.046	-0.013	0.067	-0.011	0.053	-0.158
28 Jours	0.378	0.108	0.326	0.317	0.215	-0.086	0.147
3 Mois	0.775	0.24	0.299	0.565	0.388	0.168	0.08
24 Mois	0.45	0.163	0.29	0.336	0.225	0.224	0.18

b) Eau non évaporable « W_nT »

L'évolution de la quantité d'eau non évaporable « adsorbée et fortement liée chimiquement » présente dans les différentes pâtes est résumée par les histogrammes de la figure VII-14.

Une quantité d'eau liée plus importante est constatée en présence de FS qu'en présence de SD et de L. Les pâtes modifiées à base de ces derniers présentent des quantités d'eau similaires à court terme.

En raison de son activité hydraulique, la quantité d'eau liée dans la pâte modifiée à base du L ; à 28 jours et à 3 mois d'hydratation ; est supérieure à celle à base de SD.

Des quantités d'eau liée similaires sont constatées en présence des ajouts binaires (10 % SD+5% FS) et (10% L+5% SD). L'interaction de la réaction du « L+SD » est similaire à celle du « SD+ FS ».

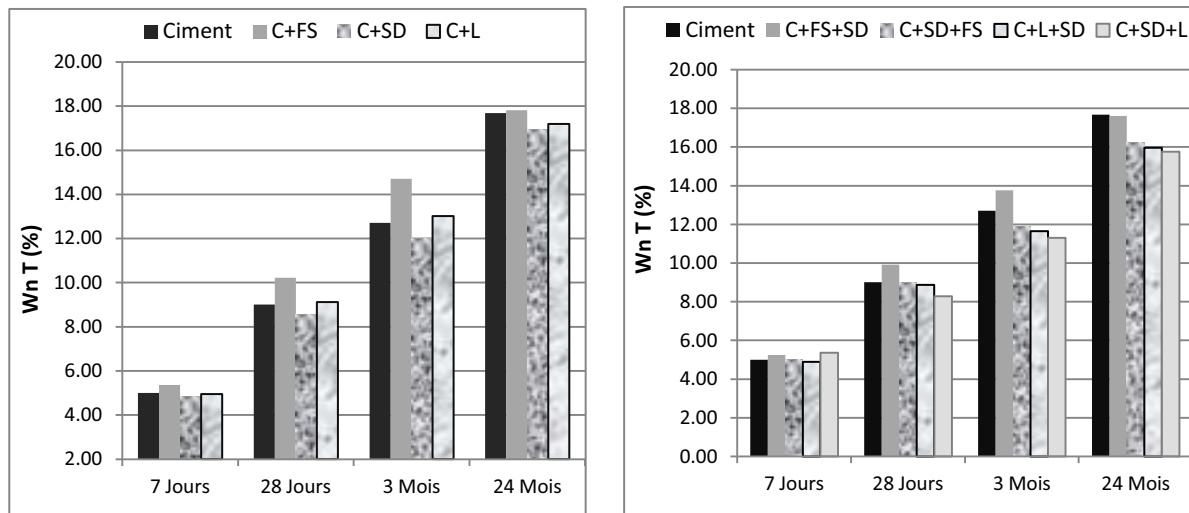


Figure VII-14 : Quantité de l'eau liée à différents âges d'hydratation

La variation de la quantité d'eau liée « $\Delta W_n R$ » représente la quantité d'eau liée par l'ajout ou la combinaison d'ajouts. Les résultats des calculs sont résumés dans la figure VII-15.

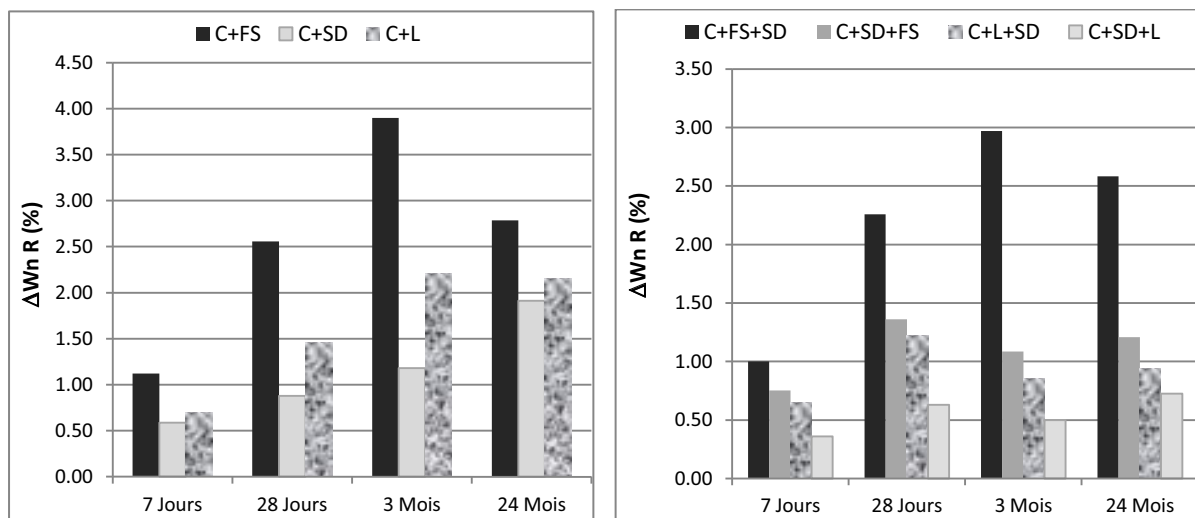


Figure VII-15 : Quantité de l'eau liée par les ajouts

Une relation de type polynomiale de 3^{ème} ordre a été déduite entre la consommation de la Portlandite et l'eau liée par l'ajout :

$$Y = a X^3 + b X^2 + c X + d$$

Avec : X : consommation de Portlandite

Y : $\Delta W_n R$

Les valeurs des constantes a,b,c et d sont récapitulées dans le tableau VII-2.

Tableau VII-2: Constantes du polynôme reliant $\Delta WnR = f(CH_{con})$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
C+FS	-0.0371	0.325	-0.6258	0.4734
C+SD	-1.5796	4.0333	-2.8058	0.5301
C+L	0.4171	-2.1402	3.5459	-1.5872
C+FS+SD	0.4262	-2.5775	5.035	-2.8167
C+SD+FS	-16.64	-56.206	61.875	-21.833
C+L+SD	-8.9551	22.186	-17.519	4.4557
C+SD+L	9.974	-19.249	12.672	-2.6908

c) Quantité d'eau dans les hydrates $W_{Hyd}(t)$

L'évolution de la quantité d'eau combinée dans les différents hydrates formés est résumée dans la figure VII-16.

Les résultats présentés ci-dessous sont en accord avec ceux déjà présentés :

La réaction d'hydratation est améliorée en présence d'ajout.

Il y a plus d'hydrates formés en présence de FS et du laitier qu'en présence du SD.

L'ajout binaire (10% SD + 5% L) ne permet pas d'améliorer la cinétique d'hydratation du ciment.

La présence de FS améliore d'une manière considérable le processus d'hydratation du ciment portland. Plus d'hydrates sont formés ce qui conduit à une meilleure densification de la matrice cimentaire.

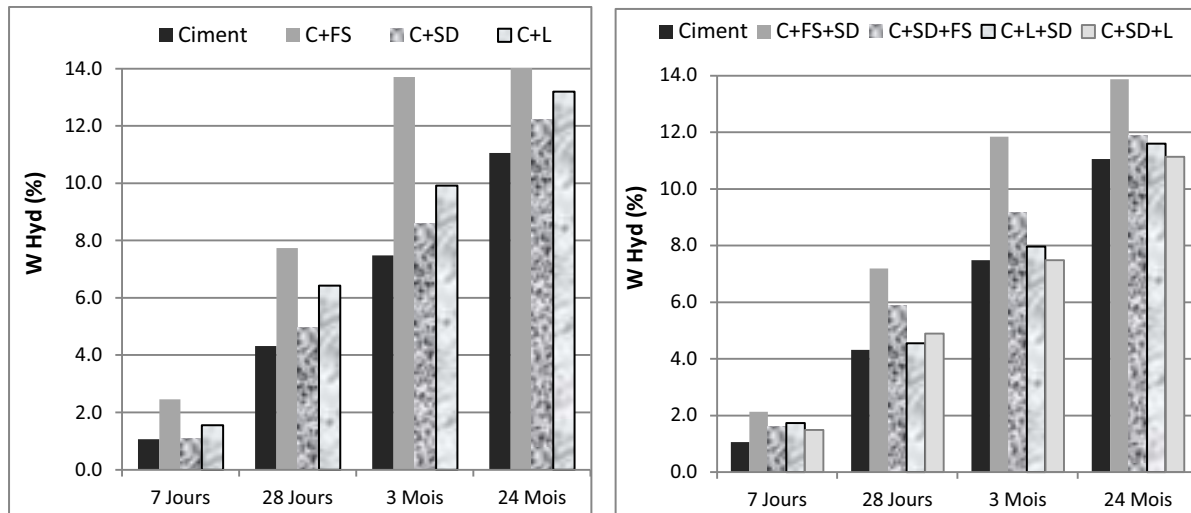


Figure VII-16 : Quantité d'eau dans les hydrates

d) Evolution du degré d'hydratation total $\alpha_T(t)$

La contribution des ajouts sur l'évolution du degré d'hydratation du ciment est résumée dans la figure VII-17.

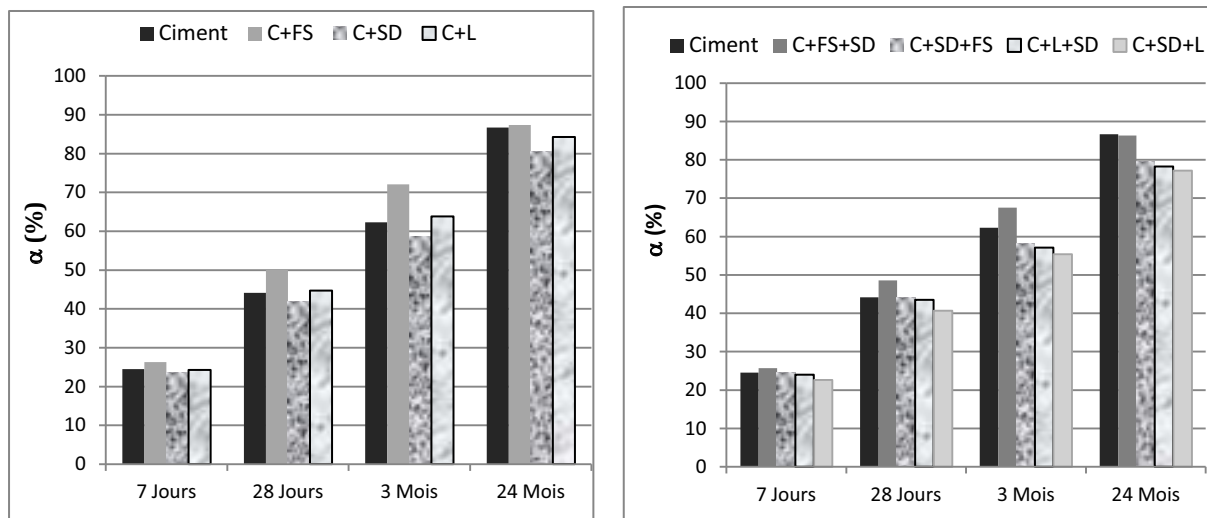


Figure VII-17 : Evolution du degré d'hydratation total en fonction du temps

Indépendamment de la nature et teneur en ajout, le degré d'hydratation des différentes pâtes est sensiblement le même aux jeunes âges.

Au 28^{ème} jour d'hydratation, la présence de FS seule à 15% ou binaire (10% FS +5% SD) engendre une amélioration du degré d'hydratation. Ce dernier devient similaire à celui du témoin à long terme, suite à la consommation d'une quantité importante de FS.

e) Corrélation ATD-Perte au feu (PF)

Les expressions utilisées pour la détermination des différents paramètres par la méthode de Perte au feu (CH_{norm} , W_nT et α_T ...etc) sont les mêmes que pour la méthode ATD-ATG.

Les différents paramètres déterminés par les deux méthodes (PF et ATD/ATG) ainsi que leurs écarts type sont résumés dans le tableau VII-3 :

Tableau VII-3 : Comparaison entre PF et ATD-ATG à 28 jours d'hydratation

	<i>CH normal</i>		<i>WnT(%)</i>		<i>ΔWR (%)</i>		<i>α_T (%)</i>	
	<i>P. F</i>	<i>ATD/ATG</i>	<i>P.F</i>	<i>ATD/ATG</i>	<i>P.F</i>	<i>ATD/ATG</i>	<i>P.F</i>	<i>ATD/ATG</i>
<i>C</i>	1.00	1.00	9.01	13.01	00.00	00.00	36.66	63.77
<i>C+FS</i>	0.62	0.74	10.22	15.48	2.56	2.47	42.57	66.34
<i>C+SD</i>	0.89	1.13	8.54	13.35	0.88	0.35	34.35	55.90
<i>C+L</i>	0.67	0.85	9.12	13.22	1.46	0.21	37.18	55.26
<i>C+FS+SD</i>	0.68	0.8	9.92	15.00	2.26	1.72	41.10	57.00
<i>C+L+SD</i>	1.09	0.87	8.88	13.62	1.22	0.61	36.02	57.22
<i>Ecart type</i>	0.102		3.3		0.427		15.04	

A l'exception du degré d'hydratation, l'écart type enregistré entre les deux méthodes est acceptable.

f) Température d'apparition des pics endothermiques des C-S-H

L'analyse thermique différentielle nous a permis d'étudier l'effet de l'ajout sur les températures de décomposition des C-S-H au 28^{ème} jour d'hydratation. Ces températures sont résumées dans le tableau VII-4.

Tableau VII-4 : Température d'apparition du pic des C-S-H

<i>Pâte de ciment</i>	<i>Ciment</i>	<i>C+FS</i>	<i>C+SD</i>	<i>C+L</i>	<i>C+FS+SD</i>	<i>C+L+SD</i>
<i>Température de décomposition des C-S-H (°C)</i>	134,8	139	126	134,8	136	130,4

Les températures de décomposition des C-S-H dans les pâtes modifiées à base de SD et L+SD « C+SD et C+L+SD » sont plus faibles que celle du témoin.

L'ajout du laitier ne modifie pas la température de décomposition des C-S-H.

En présence de FS, les C-S-H se décomposent à une température plus élevée. Cette différence est liée à la différence de la nature ainsi qu'au rapport stœchiométrique des C-S-H formés en présence d'ajout.

L'eau combinée dans les C-S-H des pâtes modifiées à base de FS est fortement liée comparativement à celle combinée dans les autres pâtes modifiées. Par conséquent la température de la décomposition devient plus importante.

Le SD de morphologie cristalline conduit à la formation d'autres types de C-S-H avec une eau faiblement liée comparativement à celle du témoin.

Les essais réalisés sur pâtes nous ont permis de conclure sur l'effet de la morphologie de l'ajout sur la nature des hydrates formés qui sera détaillée dans les paragraphes qui suivent.

Les pâtes à base de « L+SD » présentent un effet presque similaire que celui des pâtes modifiées à base de « SD+FS ». De ce fait, l'étude calorimétrique a été effectuée sur des mortiers normalisés suivants : témoin, à base d'un seul ajout (C+FS ; C+SD et C+L) et ceux à base d'ajouts binaires « C+FS+SD et C+L+SD ». Ce qui sera détaillé dans le paragraphe suivant.

VII-2-4 Calorimétrie Langavant

La calorimétrie Langavant permet de déterminer la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment Portland.

Le dégagement de chaleur durant les premières heures est un paramètre très important en termes d'apparition des fissures initiales d'origine thermique.

Les figures VII-18 et VII-19 montrent le dégagement de chaleur durant les premières heures d'hydratation des différents mélanges testés.

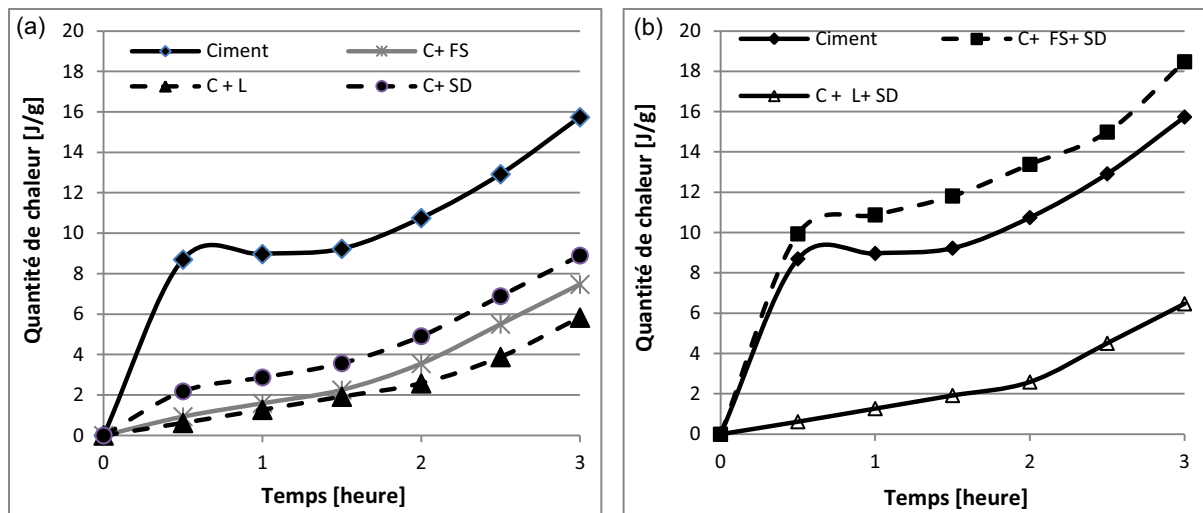


Figure VII-18 : Chaleur dégagée durant les 3 premières heures des mortiers à base d'ajouts

[a : Un seul ajout , b : Ajout binaire]

A l'exception des mortiers à base de 10% FS+5% SD « C+FS+SD », l'introduction de l'ajout permet de réduire le dégagement de chaleur. Ce qui a été traduit par un retard de temps de début et de fin de prise lors des essais réalisés à l'aiguille de Vicat.

Un dégagement important de la chaleur en présence de « FS+SD » est traduit par une amélioration de l'hydratation du ciment Portland.

Le dégagement de chaleur durant les 3 premiers jours des mortiers à base de FS et ceux à base de SD est pratiquement similaire, comme présenté dans les figures VII-19 et VII-20.

Quelle que soit la combinaison d'ajout considérée, une faible quantité de chaleur est constatée durant les premiers jours. Ceci permet de réduire le risque d'apparition des fissures initiales qui représente un avantage lors du coulage des bétons en grande masse.

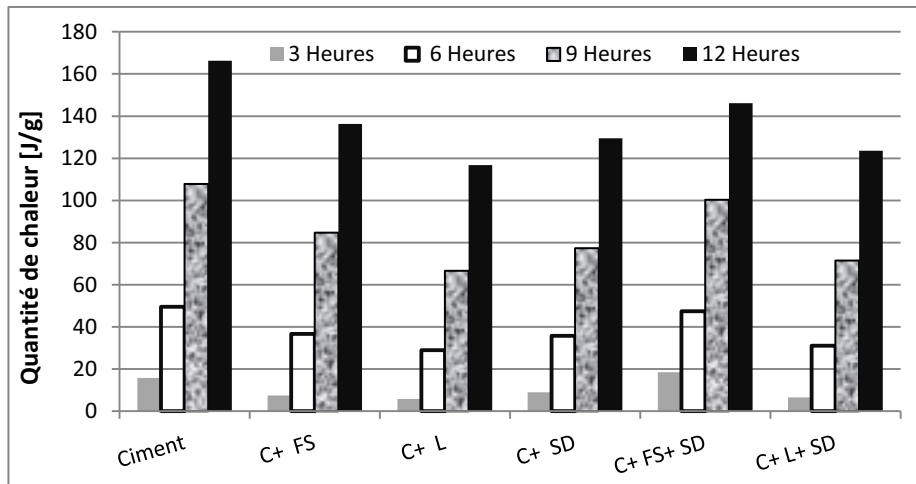


Figure VII-19 : Chaleur dégagée durant les 12 premières heures des différents mortiers

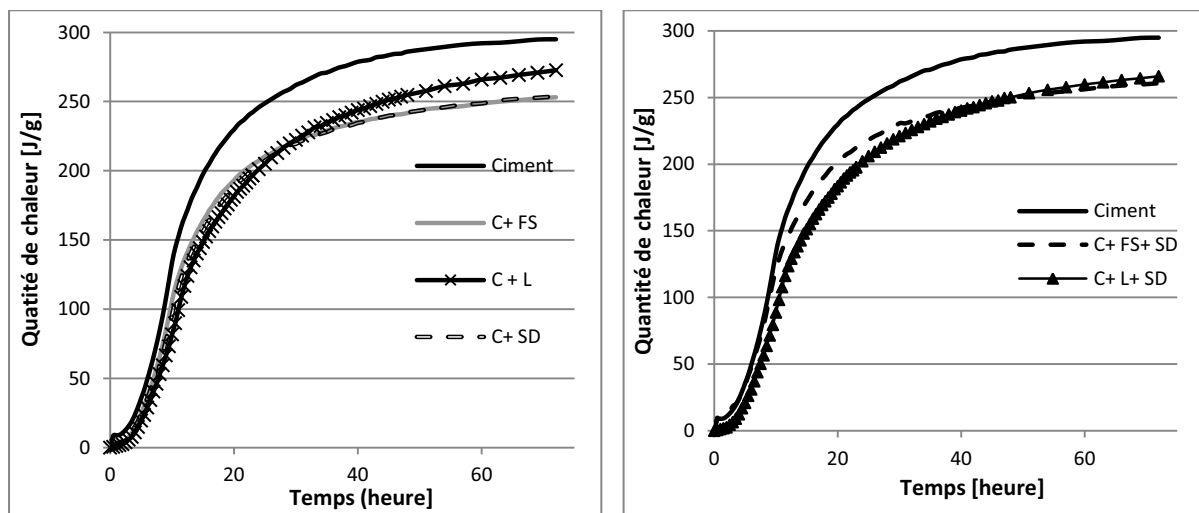


Figure VII-20 : Chaleur dégagée durant les 3 premiers jours des mortiers à base d'ajouts

La détermination du flux de chaleur (estimé en J/g.h) nous permet d'établir une corrélation entre l'intensité du 2^{ème} pic et de l'apparition des C-S-H comme présenté dans les figures VII-21 et VII-22.

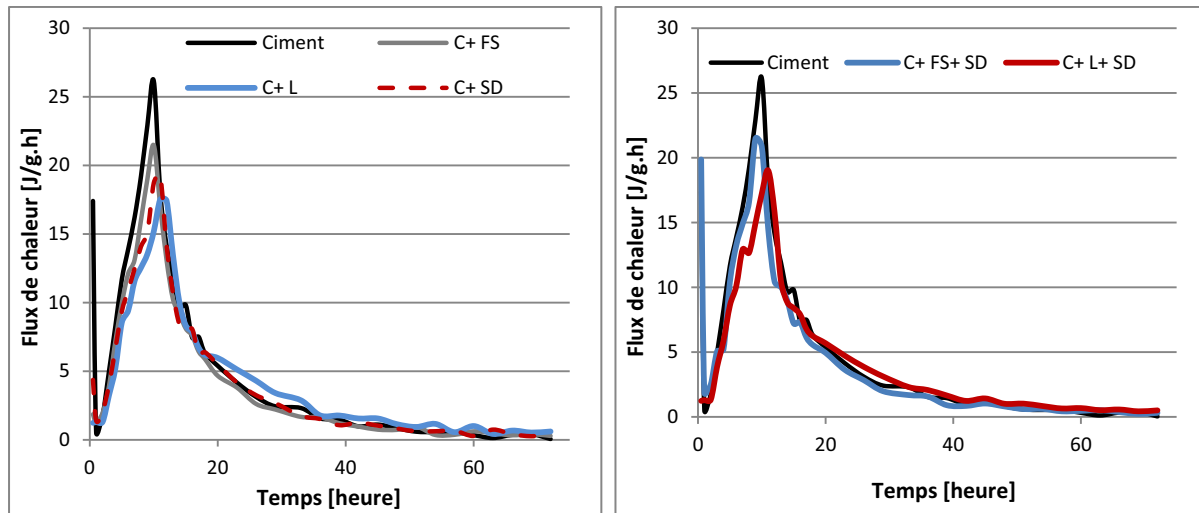


Figure VII-21 : Effet des ajouts sur le flux de chaleur

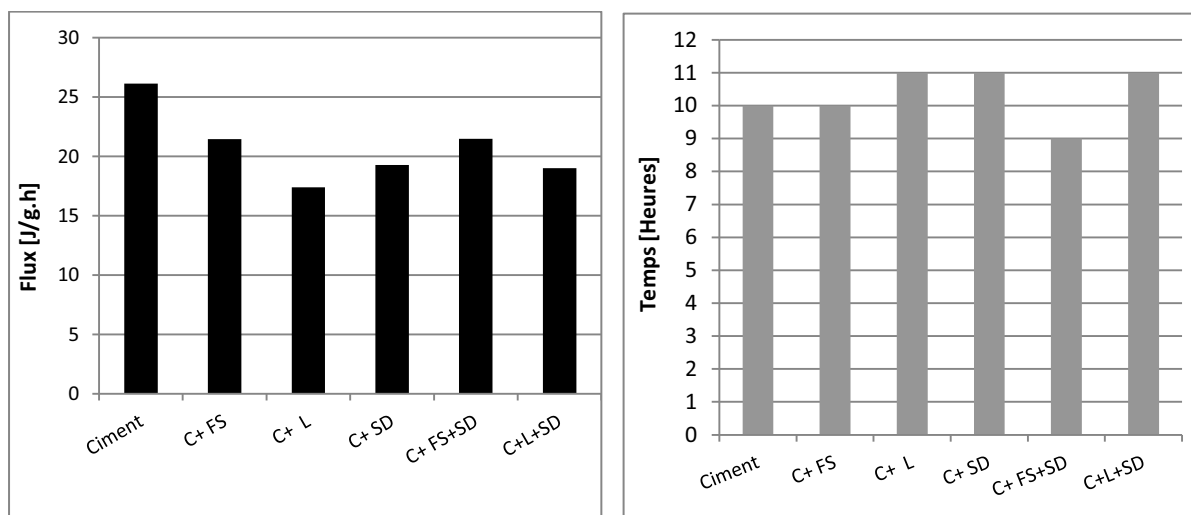


Figure VII-22 : Effet des ajouts sur l'intensité et l'heure d'apparition du 2^{ème} pic d'hydratation

L'introduction des ajouts permet de réduire l'intensité du pic lié à la formation des C-S-H. Ce qui est expliqué par la réduction de la partie active du ciment substitué.

Lorsque FS est incorporé au mortier comme seul ajout, cela n'a pas d'effet sur l'heure de l'apparition de ce pic traduit par un début de prise de la pâte « C+FS » similaire au témoin.

L'effet combinée de 10% FS + 5% SD permet d'accélérer l'heure de l'apparition du pic, par conséquent accélérer l'hydratation. L'ajout d'une faible quantité de SD au mortier en présence de FS, permet une meilleure dispersion des grains de ciment, ce qui offre une grande surface au contact de l'eau. Ce qui s'est traduit par une cinétique d'hydratation plus élevée car les réactions d'hydratation sont des réactions de surface.

L'ajout de SD et L seul ou combiné conduit à un retard d'hydratation et un retard d'apparition du pic. Ceci s'explique par leur effet granulaire favorable engendrant une fluidification des pâtes.

VII-3 Essais sur bétons

Les essais sur les pâtes modifiées ont montré que les ajouts utilisés « seuls ou binaires » présentent une réactivité pouzzolanique. Cette réactivité pouzzolanique se traduit par une amélioration de la microstructure et des résistances mécaniques.

Dans cette dernière partie du protocole expérimental, des essais mécaniques et analyses par MEB sur bétons à base des mêmes ajouts ont été effectués.

La formulation de ces bétons est celle proposée par Richard et Cheyrezy [RIC 1995] avec un taux d'ajout de 15% par substitution au ciment. Les différentes compositions sont celles présentées dans le tableau V-9 (Chapitre V).

Les essais réalisés sur les coulis de ciment à base de 15% d'ajout seul et binaires, au sein de notre faculté, ont montré que ; pour un même rapport eau /liant ; l'effet défavorable de FS est corrigé par introduction de superplastifiant [LAN2005, ZEN 2007]. Le temps d'écoulement des coulis devient plus rapide en présence d'ajout (seul ou binaire). Ces essais ont permis de conclure sur le dosage en SP = 1.8% en extrait sec et un rapport Eau/Liant = 0,24.

VII-3-1 Résistance mécanique à la compression

L'évolution de la résistance à la compression ainsi que celle de l'indice d'activité pouzzolanique (IA) des différents bétons est résumée dans les figures VII-23 et VII-24.

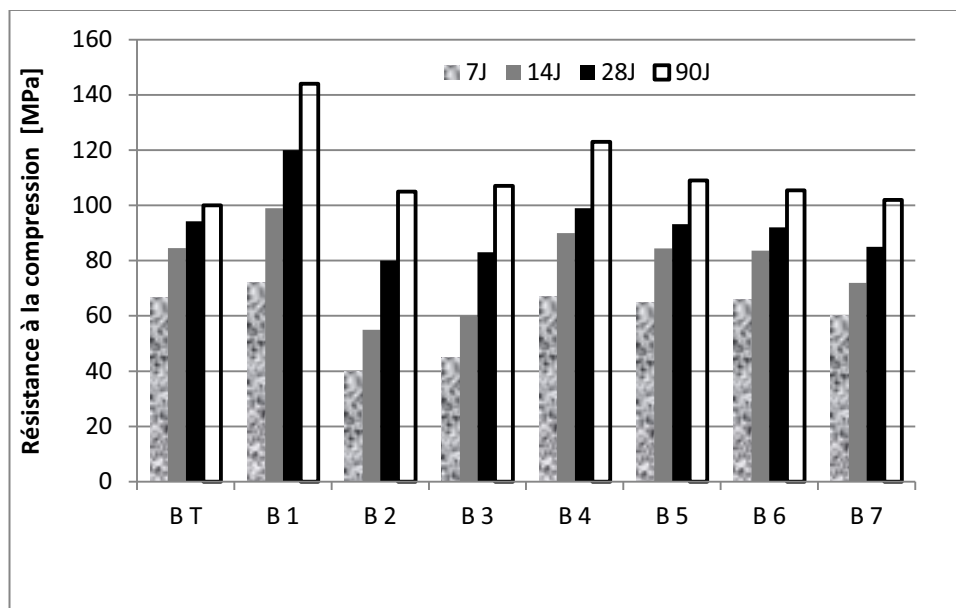


Figure VII-23 : Evolution de la résistance en compression des bétons en fonction du temps

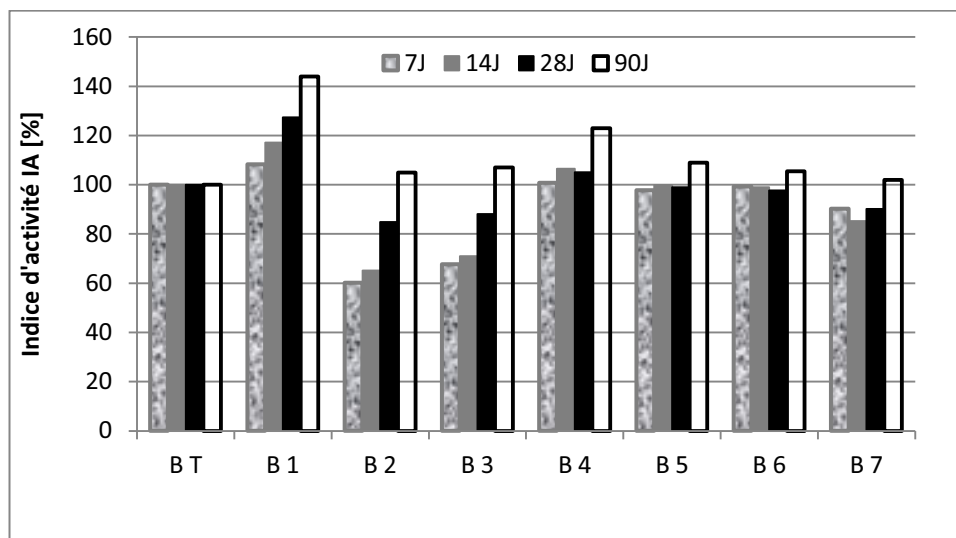


Figure VII-24 : Evolution de l'indice d'activité des bétons en fonction du temps

Introduire un ajout amorphe à forte teneur en silice tel que la fumée de silice (FS) permet d'améliorer nettement la résistance à la compression du béton B1 à partir du 7^{ème} jour.

Une résistance mécanique dépassant 140 MPa a été atteinte au bout de 90 jours d'hydratation. Ceci traduit la forte réactivité pouzzolannique de FS comme il a été déjà prouvé précédemment par les essais sur pâtes.

Les bétons à base de SD (B2) et à base de L (B3) présentent des résistances plus faibles que celle du témoin à court terme. Aux jeunes âges ces bétons présentent des résistances similaires. La structure cristalline du SD n'empêche pas d'améliorer la compacité des bétons suite à son effet filler (Notons que la finesse du SD est supérieure à celle du L).

Une augmentation de 5% et de 7% de la résistance en compression est constatée à 90 jours des B2 et 3 respectivement. A long terme, le SD devient réactif. L'indice d'activité du B2 est similaire à celui du B3. Quand aux bétons à base d'ajout binaire, le remplacement de 10% du SD par la fumée de silice (B4) améliore la résistance mécanique, à 90 jours de 23% par rapport au témoin et de 17 % par rapport au B2 (soit 123 MPa pour B4 et 105 MPa pour B2)

Les bétons B5 et 6 présentent des résistances similaires. L'effet combiné d'ajout binaire 10% SD+5% FS est similaire à celui de l'ajout binaire 10% L+5% SD ; ce qui est en accord avec les essais sur pâtes modifiées car la consommation de la portlandite ainsi que le degré d'hydratation sont sensiblement identiques.

Malgré la faible réactivité pouzzolanique de l'ajout binaire (10%SD+5%L) comparativement aux autres combinaisons d'ajout, la grande finesse du SD a permis d'augmenter la compacité et par conséquent gagner quelques Mégapascals de résistance du B7. Ceci est dû à l'effet filler que jouent les particules de l'ajout.

VII-3-2 Résistance mécanique à la traction

L'essai de flexion sur les prismes nous a permis de déterminer la résistance à la traction des différents bétons, comme présenté à la figure VII-25.

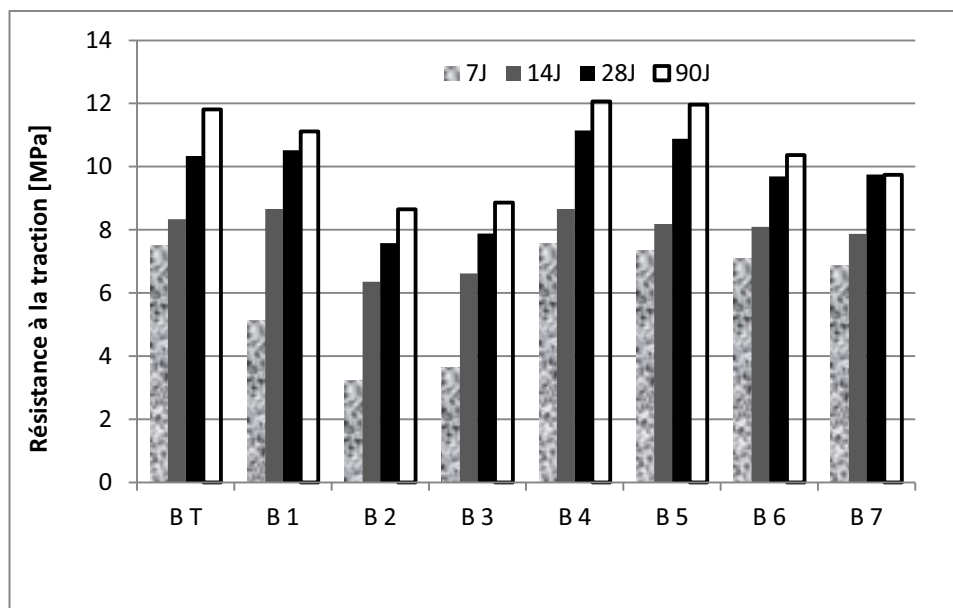


Figure VII-25 : Evolution de la résistance à la traction des bétons en fonction du temps

La résistance en traction des différents bétons augmente en fonction du temps et ce indépendamment de la combinaison d'ajout utilisée.

Les résultats des bétons à base d'un seul ajout (B 1,2 et 3) montrent bien que la FS présente une forte réactivité pouzzolanique comparativement au laitier et au SD qui présente une réactivité partielle.

Les bétons à base d'ajout binaire présentent des résistances plus élevée que ceux à base d'un seul ajout.

Les particules des ajouts binaires contribuent au confinement du mélange et par conséquent à la résistance à la traction.

Il est à noter que l'amélioration de la ductilité de ces bétons ne peut être assurée que par introduction des fibres. Ce qui a été traité par plusieurs chercheurs qui ont constaté une augmentation considérable de la résistance à la traction des bétons fibrés [ZEN 2007, TAF 2009].

VII-3-3 Microscopie électronique à balayage MEB

A ce jour, il n'y a pas vraiment un consensus au sujet de la structure des C-S-H dans la pâte de ciment durcie. Le gel de C-S-H présente une structure semi-cristallisée rendant difficile leur identification par les méthodes usuelles d'analyse.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés particulièrement aux matériaux locaux (SD et L) et à leur effet combiné. De ce fait les analyses par MEB ont été effectuées sur les BUHP à base d'ajout binaire à 28 jours d'hydratation (voir figures VII-26 (a-f)).

L'analyse couplée par EDS nous a permis de déterminer le rapport stœchiométrique C/S des C-S-H formés lors de l'hydratation.

Les différentes vues présentées ci-après montrent que :

Les C-S-H dans le béton témoin se présentent sous forme de couches superposées entourant les plaquettes de portlandite. Leur forme est plus proche de celle des C-S-H de type II.

Dans le béton témoin le rapport C/S des C-S-H est en accord avec la littérature (il est de l'ordre de 1,8).

L'introduction de 10% d'ajout amorphe engendre une diminution de 39% du rapport (C/S=1.1 dans le cas des B 4 et 6). Ce qui explique que ces C-S-H sont plus riches en silice.

En présence de 10% du SD les rapports stœchiométriques diminuent de 19% et 25% (C/S=1,45 et 1,35 dans les B 5 et 7 respectivement). Cette diminution est expliquée par la faible concentration en ions Ca^{2+} en présence d'ajout amorphe que celle en présence d'ajout cristallin.

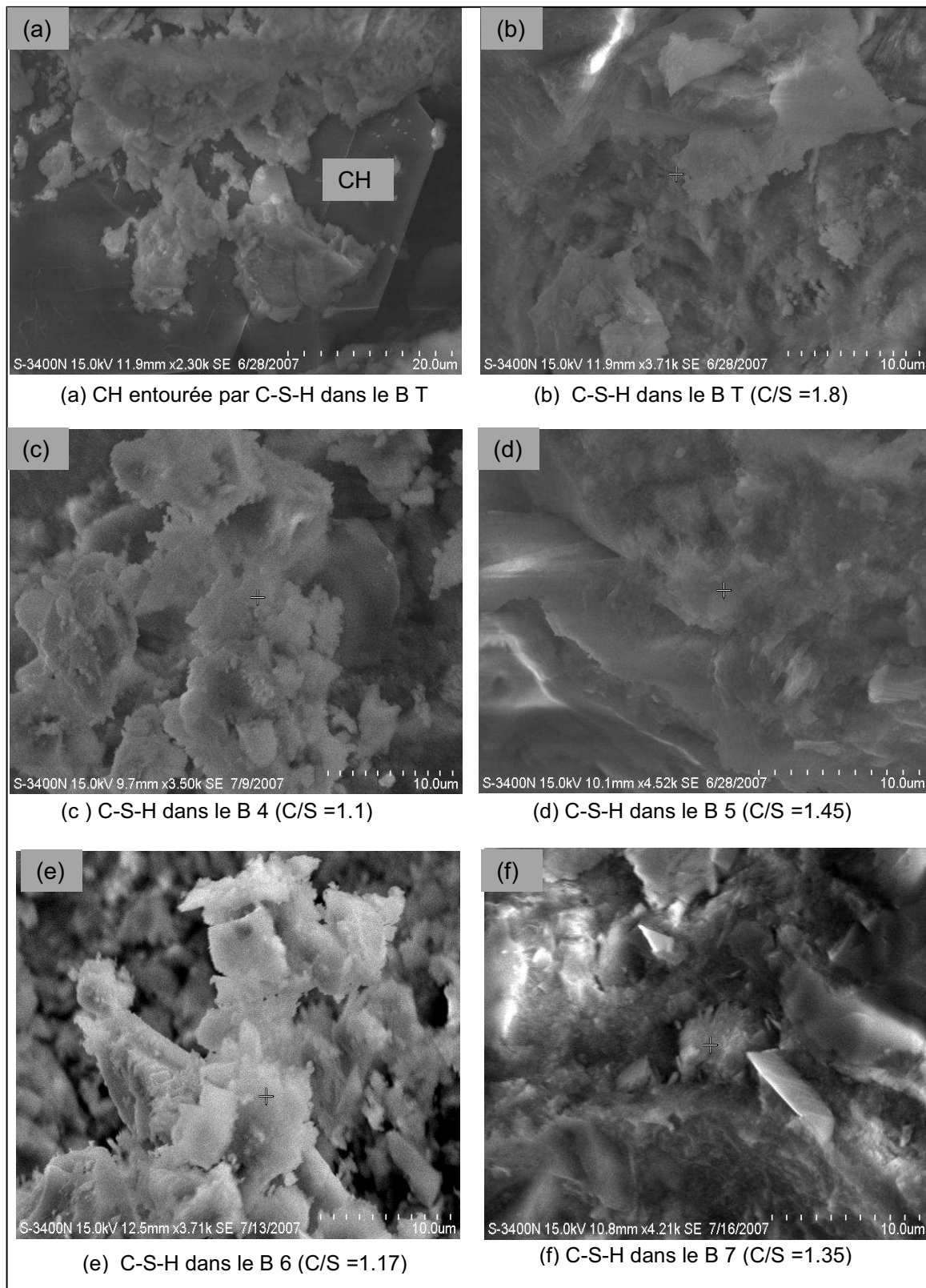


Figure VII-26 : Vues au MEB des différents bétons

VII-4 Conclusion

A partir de nos résultats expérimentaux obtenus tant sur pâtes, mortiers ou bétons nous pouvons tirer les constatations suivantes.

A l'exception de FS, les différentes combinaisons d'ajout présentent un effet granulaire favorable (amélioration de la consistance pour un rapport E/L constant ou besoin en eau plus faible pour une consistance constante). Quand au FS son effet granulaire est défavorable mais peut être corrigé par introduction de superplastifiant.

La structure minéralogique de l'ajout joue un rôle primordial sur sa réactivité pouzzolanique. Les ajouts amorphes sont plus réactifs que les ajouts cristallisés.

Contrairement à ce qui a été annoncé par certains chercheurs, le quartz broyé (ou sable de dune broyé) n'est pas inerte chimiquement. La présence d'une population de fines amorphes adsorbées sur la surface de grosses particules cristallisées lui confère un caractère pouzzolanique partiel. Ce résultat a été prouvé par les essais sur pâtes de chaux et de ciment. Une consommation de quartz et de portlandite est confirmée par DRX et par essais de perte au feu.

La présence du SD en faible teneur (5%) en présence de 10% d'un ajout amorphe (FS ou L) donne de meilleurs résultats que ceux où le SD est en forte proportion (10%).

L'activité pouzzolanique diminue à long terme suite à la diminution de la quantité des particules actives et à la faible teneur en eau libre résiduelle.

L'ajout binaire de 10% SD + 5%FS a un effet similaire que celui de l'ajout binaire 10%L+ 5%SD. Ceci est traduit par la même consommation de portlandite, même quantité d'eau liée et même résistance mécaniques.

L'ajout binaire de 10%SD + 5%L n'a pas un effet pouzzolanique considérable comparativement aux autres ajouts.

En termes de chaleur d'hydratation, les différents ajouts introduits engendrent un faible dégagement de chaleur. Ce qui permet, par conséquence, d'éviter l'apparition des fissures initiales d'origine thermique et de pouvoir utiliser ces bétons à grande masse.

Les ajouts permettent de réduire le rapport stœchiométrique des C-S-H formés suite à la précipitation des ions de Ca^{2+}

La réduction du rapport E/C seul n'est pas suffisante pour aboutir à une matrice dense, les ajouts cimentaires réactifs permettent de réduire le réseau poreux ce qui permet d'améliorer la durabilité des bétons.

Finalement, et pour but de parvenir au développement durable par réduction de la production cimentaire en introduisant les matériaux locaux, nous recommandons la combinaison d'ajout binaire « 10%L+5%SD » présentant un effet similaire que celui de l'ajout binaire « 10%SD+5%FS ». Ce choix est beaucoup plus lié à l'avantage économique de par l'absence de FS et l'abondance des ajouts SD et laitier en Algérie.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse entre dans le cadre de la valorisation des déchets industriels et des gisements naturels dans la production cimentaire en vue d'aboutir à des bétons à haute et très haute performances (BHP et BTHP) à base des matériaux locaux.

Le sable de dunes et le laitier des hauts fourneaux sont présents en abondance en Algérie. Leur exploitation dans le domaine de construction répond aux exigences économiques, environnementales et technologiques.

L'exploitation et la valorisation du sable de dunes à son état naturel dans la fabrication des BHP et BUHP, compte tenu de leurs caractéristiques, ont fait objet de plusieurs recherches. Néanmoins, peu de recherches ont été consacrées à leur exploitation dans la production cimentaire.

L'introduction d'un ajout binaire ou ternaire représente une alternative permettant de répondre aux triples exigences technologiques, économiques et environnementales. Cependant, des analyses microstructurales sont nécessaires pour étudier l'interaction des effets des différents ajouts.

C'est dans ce cadre que s'est intéressé cette recherche en analysant par différentes techniques (DRX, ATD/ATG, PF et MEB) l'effet de l'introduction de 15% d'ajout seul et binaire (10+5)% sur l'hydratation du ciment et sur les propriétés mécaniques et microstructurales des bétons.

En fonction de leur forme, leur morphologie et leur finesse, les ajouts cimentaires présentent un effet granulaire favorable ou défavorable sur la pâte cimentaire. La forme angulaire des particules de sable de dunes augmente l'intensité de friction ce qui engendre une diminution du besoin en eau pour une consistance donnée. Cet effet favorable est constaté aussi en présence du laitier suite à la diminution de la formation des aiguilles d'Ettringite initiales.

L'effet granulaire favorable du sable de dunes et du laitier seul ou combiné est traduit par un retard de prise mis en évidence par l'apparition tardive du 2^{ème} pic du flux de chaleur lié à la formation des C-S-H.

Quant aux particules de fumée de silice, leur présence développe un effet granulaire défavorable qui se traduit par un raidissement de la pâte cimentaire. L'ajout de 5% de sable de dunes en combinaison avec 10% de fumée de silice permet de mieux séparer les grains du ciment et offrir de grande surface au contact de l'eau. Ce qui a conduit à une cinétique d'hydratation plus élevée. Une accélération de l'apparition du 2^{ème} pic du flux de chaleur lié à la formation des C-S-H est constatée.

En termes de chaleur d'hydratation, toutes les combinaisons d'ajouts utilisés dans cette étude, ont montré une réduction du dégagement de chaleur initiale permettant ainsi d'éviter l'apparition des fissures précoces lors du bétonnage en grande masse.

L'analyse par DRX des pâtes de chaux à base d'ajouts nous a permis de mettre en évidence un faible pouvoir pouzzolanique du sable de dunes comparé à ceux du laitier et de fumée de silice. Ceci est expliqué par la présence de très fines particules de silice amorphes (issues du broyage poussé du quartz) adsorbées sur la surface de grosses particules cristallisées.

Ce résultat est confirmé par l'analyse des pâtes binaires et ternaires d'un ciment de type CEMII/A, contenant 17% de calcaire, par la diffractométrie aux rayons X à différents âges d'hydratation. La combinaison (10%FS+5%SD) engendre une diminution considérable des intensités des pics du Quartz et de Portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment. Quant aux ajouts à forte teneur en sable de dunes (10%SD+5%L et 10% SD+5% FS), la consommation de Portlandite est plus faible.

L'étude quantitative des pâtes de ciment modifiées a été établie par ATD/TG et par Perte au feu. La fumée de silice consomme 77% de Portlandite au bout du 3^{ème} mois d'hydratation contre 24% pour le sable de dunes et 30% pour le laitier.

L'ajout binaire (10%FS + 5%SD) consomme plus de Portlandite que l'ajout (10% L+ 5% SD) suite à l'interaction du caractère pouzzolanique et hydraulique du laitier qui permet la formation des hydrates. Ce dernier ajout présente une réactivité et un degré d'hydratation similaire à ceux de l'ajout (10%SD + 5% FS) à long terme mais une quantité d'hydrates plus faible.

La diminution de la proportion des particules amorphes d'ajout mixte ainsi que celle de l'eau résiduelle à long terme engendre une diminution de la cinétique de la réaction pouzzolanique traduisant l'augmentation de la quantité de portlandite

L'ajout binaire (10%SD + 5% L) reste le moins réactif des ajouts étudiés en termes de consommation de Portlandite, quantité d'eau liée par l'ajout, quantité des hydrates formés et degré d'hydratation.

Les analyses ATD/TG nous ont permis de constater que l'eau des C-S-H formés est fortement liée en présence d'ajout de forte réactivité pouzzolanique. Ce qui est traduit par l'augmentation de la température de décomposition des C-S-H.

La quantité d'eau liée par l'ajout, l'eau liée dans les hydrates et le degré d'hydratation sont d'autant plus importants que la réactivité pouzzolanique de l'ajout est importante. L'eau dans les hydrates des pâtes à base de fumée de silice est fortement liée comparativement à celle des autres pâtes. De ce fait la température de décomposition des C-S-H est plus importante en présence de fumée de silice.

Les essais mécaniques sur des micro bétons à base de ces ajouts et dont le squelette granulaire est constitué de sable de dunes à état nature , nous ont permis de confirmer les résultats trouvés lors des essais sur pâtes de ciment.

La réactivité du Quartz (sable de dunes) est confirmée de par la résistance à la compression dépassant 100 MPa en présence de 15% de Sable de dunes qui est similaire à celle en présence du laitier.

A long terme, la structure cristalline du sable de dunes n'a pas empêchée d'améliorer la compacité des bétons suite à son effet physique de remplissage du vide inter granulaire (effet filler).

L'utilisation simultanée de (10%FS et 5% SD) permet d'augmenter la résistance à la compression de 23% par rapport au témoin et de 17% par rapport au béton à base de 15%SD.

Les bétons à base des combinaisons (10% SD+5% FS) et (10% L+5% SD) présentent des résistances mécaniques similaires suite à leurs effets pouzzolaniques identiques.

La faible réactivité pouzzolanique de l'ajout binaire (10%SD+5%L) comparativement à celle des autres combinaisons d'ajout ainsi que la finesse du sable de dunes ont permis d'augmenter la compacité et par conséquent gagner quelques Méga pascals en terme de résistance mécanique à la compression. Ceci est dû à l'effet filler que jouent les particules de l'ajout.

D'une manière générale, les ajouts utilisés permettent de réduire le rapport stœchiométrique des C-S-H formés suite à la précipitation des ions de Ca^{2+}

De plus, ces ajouts engendrent une densification de la matrice cimentaire et par conséquence une diminution du réseau poreux source des dégradations des bétons.

La combinaison d'ajout binaire local « 10%L+5%SD » présente un effet similaire à celui de l'ajout binaire « 10%SD+5%FS ». De ce fait, elle est recommandée dans la production cimentaire en vue de parvenir au développement durable. Ce choix est lié à l'avantage économique de par l'absence de fumée de silice et l'abondance des ajouts sable de dunes et laitier en Algérie.

Finalement, bien que ce travail ait mis en évidence l'effet physique et chimique des différentes combinaisons d'ajout nous préconisons les recommandations et perspectives suivantes:

- Etudier les pâtes à base d'un ciment CEM I afin de pouvoir augmenter le taux de substitution au-delà de 15%.*
- Penser au traitement thermique du quartz en vue d'atteindre une structure vitreuse plus réactive.*
- Approfondir la recherche en prenant en compte d'autres indicateurs de durabilité tels que : la porosimétrie au mercure, la perméabilité à l'eau et au gaz, résistance aux agents agressifs (sulfates, chlorures, carbonates..).*
- Etude des déformations de fluage et de retrait des bétons à base d'ajouts.*

Références bibliographiques

- AÏT 2001**: Aïtcin.P.C: « Bétons : haute performance ». Editions Eyrolles, Paris, France,2001.
- AGA 2006**: Agarwal.S.K: «Pozzolanic activity of various siliceous materials». Cement and Concrete Research, Vol 36,N° 9, PP:1735-1739, 2006.
- AND 2007** : Andrew.J.A et Thomas.J: Analysis of C–S–H gel and cement paste by small-angle neutron scattering. Cement and concrete research, Vol 37,N° 03 ,pp: 319-324, 2007.
- ALE 1988** : Alexandre.J et Sebileau.J.L : « Le laitier de haut fourneau ». Edition C.T.P.L . Paris, France, 1988.
- ALEX 1999**: Alexander.MG et Magee.B.J: « Durability performance of concrete containing condensed silica fume». Cement and Concrete Research, Vol 29, N°06 , pp :917–922, 1999.
- ARR 2001**: Arroudj.K : «Influence des ajouts sur la prise et le durcissement des bétons » Thèse de Magister , USTHB, Alger,Algérie, 2001.
- ARR 2011**: Arroudj.K , Zenati.A, Oudjit .M.N, Bali.A & Tagnit-Hamou.A : « Reactivity of fine quartz in presence of silica fume and slag » .Engineering,Vol 03, N° 06,pp :569-576, 2011.
- BAL 2010** : Ballim.B & Graham.P.C : « The effect of supplementary cementing materials in modifying the heat of hydration of concrete ». Materials and Structures, Vol 42, N° 06, pp: 803-811, 2010.
- BAR 1994** : Baroghel-Bouny .V.: « Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse et interprétation ». Edition LCPC, Paris,France.1994.
- BAR 2002** : Baroghel-Bouny .V : « Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons : Méthodes de mesure et d'essais au laboratoire » Méthodes d'essais N°58, LCPC, Paris, France, 2002.
- BEH 2005** : Behim.M : « Sous Produits industriels et développement durable : Réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'El Hadjar dans les matériaux à matrice cimentaire ». Thèse de doctorat d'état. Université de Annaba, Algérie, 2005 .
- BEN 2010** : Benamara.D & Mezghiche.B : « Vers un béton de haute performance élaboré de matériaux locaux », Courrier du Savoir , N°10, pp.09-14, 2010.

BENE 1999 : Benezet.J.C & Benhassaine.A : « Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de quartz ». Bulletin LCPC, Vol 219, pp : 17-28. 1999.

BENE 2001 : Benezet.J.C & Benhassaine.A : « Contribution des populations granulométriques d'une poudre lors de la réaction pouzzolanique en pâte de chaux ». Bulletin LCPC, Vol 235, pp : 59-67. 2001.

BENN 2006 : Benna.Y, Bedjou.S, Brara.A & Guettache.B « Valorisation des Sables de Dune : Effet des additions sur les propriétés rhéologique et mécaniques des mortiers à base de sables de dune », Algérie – Equipement, N°41. pp : 21-25, 2006.

BES 2004 : Bessa-Badreddine.A : « Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physique, mécaniques et de durabilité des mortiers ». Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, France, 2004

BOU 2009 : A . Bouchouika & M.N.Oudjit : « Influence du sable de dune finement broyé sur les propriétés physico-chimique et mécaniques des bétons ». 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries (SBEIDCO). ENSET Oran, Algeria, October 2009.

BRO 2004: Brouwers H.J.H: «The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1». Cement and concrete research, Vol 34, N° 09, pp:1697-1716. 2004

CAT 2000 : Catinaud.S : «Durabilité à long terme des matériaux cimentaires, avec ou sans fillers calcaires , en contact avec des solutions salines». Thèse PHD. Université de Laval, Canada . 2000

CHE 2008 : Cheikh-Zouaoui. M : « Contribution à l'étude de la cinétique d'hydratation au jeune âge des bétons à haute résistance ». Thèse de doctorat en cotutelle entre l'Université de Cergy-Pontoise et Université de Constantine, 2008.

COL 2006: Colleparidi.M: «The new concrete». Edition: Grafiche Tintoretto, Italie, 2006.

ESC 2001 : Escalante.J.I, Gomez.L.Y, Mendoza.G, Mancha.H et Méndez.J : «Reactivity of blast-furnace slag in cement blends hydrates under different conditions» . Cement and Concrete Research, Vol 31,N°10, pp: 1403-1409

FER 2001 : Ferraris.C.F, Obla.K.H et Hill.R: «The influence of mineral admixtures on rheology of cement paste and concrete» , Cement and Concrete Research, Vol 31,N° 02,pp: 245-255. 2001

FON 2002: Fonollosa.P. : «Propriétés mécaniques et microstructurales de nouvelles matrices à ultra haute performance». Thèse de doctorat en cotutelle entre l'Université Paris VI et Université de Sherbrooke, 2002.

GLE 2003 : Gleize.J-P, Müller.A & Roman.H-R : «Microstructural investigation of silica fume cement-lime mortar », Cement and Concrete Composites, Vol 25, N° 02 pp : 171-175, 2003.

HOU 1993: Houst.Y.F: «Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie». Thèse de Doctorat Es sciences. Ecole fédérale polytechnique de Lausanne. Suisse, 1993.

JEN 2000: Jennings.H.M. : «A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste». Cement and concrete research, Vol 30, N° 06, pp: 101-116, 2000.

JEN 2008: Jennings.H.M : «Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II». Cement and concrete research, Vol 38, N° 03, pp : 275-289, 2000.

KAD 2004: Kadri.E, Duval.R et Ezziane.K: « La fumée de silice et le comportement mécanique des BHP » . 1^{er} Congrès International sur la Technologie et Durabilité des Bétons (CITEDUB 1), Alger, Algérie. Mai 2004.

KAD 2010 : Kadri.E, Aggoun.S, De Schutter.G & Ezziane.K : « Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydrataion» Materials and Structures, Vol 43, N°05, pp: 665-673, 2010.

KAM 2007 : Kamen.A : « Comportement au jeune âge et différé d'un BFUP écrouissant sous les effets thermomécaniques » Thèse de Doctorat Es-Sciences. EPFL, Lausanne, Suisse, 2007.

KOR 2008 : Korpa.A, Kowald.T et Trettin.R : «Hydration behavior, structure and morphology of hydratation phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives». Cement and Concrete Research, Vol 38, N°07, pp: 955-962,2008.

KOU 2007 : Kourounis.S, Tsivilis.S, Tsakidiris.P.E, Papadimitriou.G.D &Tsibouki.Z : «Propertes and hydration of blended cements with steelmaking slag». Cement and Concrete Research, Vol 37,N°06,pp: 815-822, 2007.

LAL 2006: S.Laldji & A. Tagnit-Hamou : « Properties of ternary and quaternary concrete incorporatind new alternative cementitious material» ACI materials Journal, Technical Paper, 2006

LAN 2005: Lanez.M : «Contribution à l'étude des bétons de poudres réactives "BPR"», Mémoire de Magister, USTHB, Alger, Algérie, 2005

MON 2007 : Monge.J : « Fissuration des mortiers en couches minces - Effets de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation ». Thèse de Doctorat. ENS de Cachan. France, 2007

MOU 2003: Mounanga.P : « Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques ». Thèse de Doctorat. Université de Nantes, France,2003.

NEIT 2009 : Neithalath.N, Persun.J & Hossain.A: «Hydration in high-performance cementitious systems containing vitreous calcium aluminosilicate or silica fume». Cement and Concrete Composites, Vol 39,N°06, pp:473–481, 2009.

NEV 2000 : Neville .A : « Propriétés des bétons », Editions Eyrolles, France,2000.

OLL 2008 : Ollivier.J-P & Torrenti. J-M : « La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert » dans *La durabilité des bétons* . Presse LCPC,Paris, France, 2008.

OUD 1986: Oudjit.M.N : «Réactivité des fumées de silice condensées en présence de chaux ou de ciment portland», Thèse de Docteur-Ingénieur, INSA-Toulouse, France, 1986

OUD 2007: Oudjit.M.N, Arroudj.K & Bali.A : « Influence des fumées de silice sur l'évolution de l'hydratation des pâtes de chaux ou de ciment Portland ». Materials and structures, Vol 40, pp : 703-710 ,2007.

OUD 2011: Oudjit.M.N, Ould Ahmed.M, Bellal.A et Arroudj.K : « Comportement rhéologique et mécanique des mortiers a base d'ajouts cimentaires ». 8^{ème} Séminaire International sur les Technologies des Bétons, Lafarge, Alger, Décembre 2011.

POP 2005 : Poppe.A.M & De Schutter.G : « Cement hydration in the presence of high filler contents» Cement and Concrete Research, Vol 35, N° 12, pp: 2290-2299, 2005

RAU 83 : Rau .G et Aïtcin P.C : « Different types of condensed silica fume, dans Condensed Silica Fume ». Les éditions de l'Université de Sherbrooke. Sous la direction de P.C. Aïtcin 1983

RIC 1995 : Richard.P & Cheyrezy.M : « Les bétons de poudres réactives » dans « les Bétons de poudres réactives à ultra haute résistances (200 à 800 MPa) » Rapport de l'AFPC , France,1995.

RICH 2008 : Richardson. I.G: « The calcium silicate hydrates». Cement and concrete research, Vol 38, N° 02, pp: 137-158, 2008.

SAL 2009: Salhi.K & Mezghiche.B: « Etude de durabilité de mortier et béton contenant de ciment avec ajout de laitier granulé et sable de dune ». 1st International Conferece on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries (SBEIDCO) », ENSET-Oran, Algeria, October 2009.

SAR 2003: Saric-Coric.M & Aïtcin.PC: « Bétons à hautes performance à base de ciments composés contenant du laitier et de la fumée de silice » Journal canadien de génie civil, Vol 30, pp : 414-428, 2003.

SHA 1999: Sharma.R.L et Pandey .S.P: « Influence of mineral additives on the hydration characteristics of ordinary Portland cement». Cement and Concrete Research, Vol 29,N° 09 pp: 1525-1529, 1999.

SCH 2004: Schmidt.M & Fehling.E : «Ultra-High-Performance Concrete: Research, Development and Application in Europe» Rapport sur International Symposium on UHPC held in university of Kassel, Allemagne, 2004;

SCHW 2008a: Schwarz.N, Cam.H & Neithalath.N : «Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash» Cement and Concrete Composites , Vol 30,N°06, PP:486–496, 2008

SCHW 2008b: Schwarz,N., Neithalath.N: «Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration». Cement and Concrete Research, Vol 38, N° 04,pp: 429–496, 2008.

SHA 2008: Sharfuddin Ahmed.M ,Kayali.O & Anderson.W : «Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes as measured by two different rapid methods» Cement and Concrete Composites, Vol 30, N°07 ,PP: 576–582, 2008

TAF 2009 : Tafraoui.A : « Contribution à la valorisation de sable de dune de l'erg occidental (Algérie) » Thèse de Doctorat INSA-Toulouse , France , 2009.

TAY 1990 : Taylor.H.F.W : «Cement Chemistry». Academic Press , London, UK,1990.

YAJ 2004: Yajun.J & Cahyadi.J.H: «Simulation of silica blended cement hydration». Materials and structures, Vol 37, N°06, pp: 397-404, 2004

ZEN 2007: Zenati.A : « Contribution à l'étude des bétons de poudres réactives à base de fibres ». Mémoire e de Magister, USTHB, Alger, Algérie, 2007.

ZEN 2009 : Zenati.A, Arroudj.K, Lanez.M & Oudjit.MN: «Influence of cementitious additions on rheological and mechanical properties of reactive powder concretes» Physics Procedia, Vol 2, PP:1255–126, 2009.

Annexes: Matériels utilisés



Appareil pour ATD/ATG



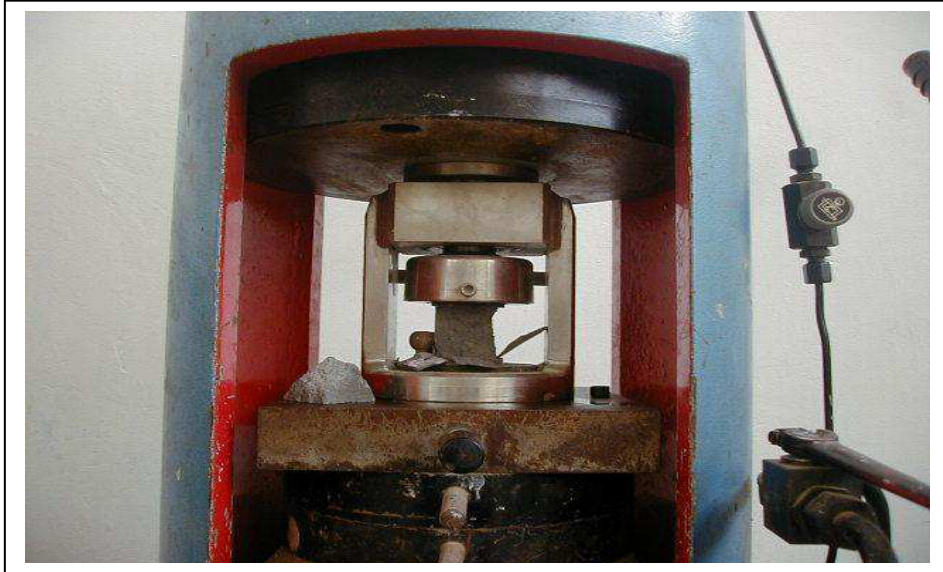
Diffractomètre aux rayons X



Microscope électronique à balayage (MEB)



Calorimètre Langavant



Essai de Compression



Essai de traction par flexion sur 3 points