

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté de Technologie

**THÈSE DE DOCTORAT**

Présentée par

**CHALAH Kaci**

En vue de l'obtention du Diplôme de **Doctorat Science** en :

**Filière** : Science et Génie des matériaux

**Option** : Physico-chimie des matériaux

**Thème**

---

---

**Influence de la nature des fines sur la durabilité des mortiers de**  
**hautes performances**

---

---

Devant le jury composé de :

M. SAIDI Mohammed	Professeur	UMBB	Président
M. AIT TAHAR Kamel	Professeur	Univ Bouira	Examineur
M. DEBIEB Farid	Professeur	Univ Médéa	Examineur
M. KHERIBET Rabia	Professeur	UMBB	Examineur
M. BENIDIR Adel	Maitre de recherche A	CNERIB	Examineur
M. BENMOUNAH Abdelbaki	Professeur	UMBB	Directeur de thèse
M. MAHDAD M'Hamed	Maitre de recherche A	CNERIB	Invité

**Année universitaire : 2021/2022**

## **Remerciements**

*Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une thèse de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdès (UMBB). Le présent projet a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés & Environnement de la Faculté des Science et au Laboratoire du Centre National d'Etudes et de Recherches Intégrées du Bâtiment (CNERIB).*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Benmounah Abdelbaki, Professeur à l'Université de Boumerdès et Directeur de l'unité de recherche URMPE de m'avoir accueilli dans son unité de recherche et qui m'a donné l'opportunité d'effectuer ce travail, de ses conseils scientifiques tout au long de la thèse, sa grande disponibilité, ses encouragements et de la confiance qu'il m'a accordé.*

*Je remercie vivement Monsieur SAIDI Mohammed, Professeur à l'Université de Boumerdès pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie vivement Monsieur AIT TAHAR Kamel, Professeur à l'Université de Bouira, et monsieur DEBIEB Farid ; Professeur à la l'université de Média, pour avoir accepté de rapporter ce travail et consacrer une partie de leurs temps si précieux. De même, j'adresse mes remerciements à Monsieur KHERIBET Rabia ; Professeur à l'Université de Boumerdès et Monsieur BENIDIR Adel ; Maître de Recherche à CNERIB pour avoir examiné cette thèse. A cette occasion, j'exprime à tous les membres du jury toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.*

*Je remercie tous les membres de l'unité de recherche URMPE enseignants, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.*

*Mes sincères reconnaissances à tous les membres du laboratoire de CNERIB en particulier Mr Benna Youcef et Mr MAHDAD M'Hamed de m'avoir encadré durant toute la période de stage.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à mes parents, mes frères, et mes sœurs, qui m'ont soutenu pendant ma recherche.*

## Résumé

La durée de vie du béton ou du mortier est très souvent liée à la capacité de ce matériau à empêcher les agents agressifs de pénétrer dans sa porosité. En effet, certains environnements sont agressifs pour le béton, ils peuvent occasionner des attaques importantes comme le gonflement et/ou la lixiviation, c'est notamment le cas des environnements marins. Les constructions côtières ou marines en matériaux cimentaires constituent une thématique nécessitant souvent des formulations adaptées, devant prendre en compte la faible adaptabilité du béton ou mortier à ce milieu particulièrement agressif. L'incorporation d'ajouts minéraux actifs dans un mortier et l'utilisation d'un faible rapport E/C peuvent constituer une solution adéquate pour l'obtention d'un mortier à hautes performances (MHP). L'utilisation des MHP dans les ouvrages maritimes peut résoudre la difficulté d'utilisation d'un béton ordinaire (BO) ou d'un béton à hautes performances (BHP), c'est le cas d'un coffrage serré ou d'un ferrailage dense.

Ce travail de thèse porte sur une analyse de l'effet des ajouts minéraux actifs, plus précisément, le laitier de haut fourneau (LHF), la fumée de silice (FS) et la nano-silice (nS), sur les propriétés des MHPs dans un environnement agressif en considérant l'aspect rhéologique, le comportement mécanique et une étude particulière sur la durabilité. Trois paramètres ont été variés, le type de l'addition minérale et sa teneur par rapport à la masse totale du ciment, ainsi que le paramètre de conservation des éprouvettes (eau du robinet, eau de mer et une solution d'acide nitrique).

La lixiviation constitue donc une des principales agressions extérieures pour les ouvrages en matériaux cimentaires dans l'environnement marin. Néanmoins, l'agression maritime peut prendre plusieurs années. Par conséquent, pour déterminer le comportement des MHPs au lessivage des produits d'hydratation du ciment à court terme, une solution agressive est préparée pour accélérer la dégradation. Sur ce fait, la durabilité des MHPs, conservés dans une solution d'acide nitrique, est appréhendée en considérant un ensemble de propriétés et de performances dont la résistance mécanique, la porosité, l'absorption, la perte de masse et la microstructure qui seront mises en évidence.

Cette étude apporte un éclairage sur le rôle des différents types d'additions minérales utilisés pour l'amélioration des propriétés des matériaux cimentaires. Les résultats ont permis de sélectionner les ajouts minéraux les plus performants à améliorer la durabilité des MHPs et réduire les teneurs en additions ayant un effet négatif sur la qualité de ces matériaux.

**Mots clés :** Additions minérales, solution d'acide nitrique, mortier de hautes performances, durabilité.

## **Abstract**

The durability of concrete or mortar is generally related to the ability of this material to prevent aggressive agents from penetrating into its porosity. Indeed, certain environments are aggressive for concrete, they can cause significant attacks such as swelling and / or leaching, this is particularly the case of marine environments. The coastal constructions made of cementitious materials are a subject that often requires adapted formulations, which must take into account the low adaptability of concrete or mortar to this particularly aggressive environment. Incorporating active mineral additions into a mortar and using a low W / C ratio may be an adequate solution for obtaining a high performance mortar (MHP). The use of MHP in maritime structures can solve the difficulty of using ordinary concrete (BO) or high performance concrete (BHP), this is the case of tight formwork or reinforcement dense.

This thesis work focuses on an analysis of the effect of active mineral additions, more precisely, blast furnace slag (LHF), silica fume (FS) and nano-silica (nS), on the properties of MHPs in an aggressive environment considering the rheological aspect, the mechanical behavior and particularly the durability. Three parameters were varied, the type of mineral addition and its content in relation to the mass of the cement, as well as the conservation parameter of the test pieces (tap water, sea water and a nitric acid solution).

Leaching is therefore one of the main external aggressions for structures made of cementitious materials in the marine environment. Nevertheless, maritime aggression can take several years. Therefore, to determine the behavior of MHPs to leach hydrates in the short term, a solution to accelerate degradation is prepared. Therefore, the durability of MHPs, preserved in a nitric acid solution, is apprehended by considering a set of properties and performances including mechanical resistance, open porosity, absorption, mass loss and microstructure which will be highlighted.

This study get clarification on the adequacy of different types of mineral additions used for improving the durability of cementitious materials. The results were used to select the most efficient mineral additions to improve the durability parameters of MHPs and reduce the use rates of additions that have a negative effect on the quality of these materials.

**Keywords:** Mineral additions, nitric acid solution, high performance mortar, sustainability.

ترتبط استدامة الخرسانة أو الملاط عمومًا بقدره هذه المادة على منع العوامل العدوانية من اختراق مساميتها. في الواقع، تكون بعض البيئات عدوانية للخرسانة، ويمكن أن تشكل هجمات كبيرة مثل التورم و / أو الرشح، وهذا هو الحال بشكل خاص في البيئات البحرية. تعتبر الإنشاءات الساحلية المصنوعة من مواد إسمنتية موضوعًا يتطلب غالبًا تركيبات مُكَيَّفَة، والتي يجب أن تأخذ في الاعتبار القدرة المنخفضة على التكيف للخرسانة أو الملاط مع هذه البيئة العدوانية بشكل خاص. قد يكون دمج الإضافات المعدنية النشطة في الملاط واستخدام كمية قليلة من الماء حلاً مناسبًا للحصول على ملاط عالي الأداء. يمكن أن يؤدي استخدام الملاط عالي الأداء في الهياكل البحرية إلى حل صعوبة استخدام الخرسانة العادية أو الخرسانة عالية الأداء، وهذه هي حالة القوالب الضيقة أو كثيفة التعزيز. تركز هذه الرسالة على تحليل تأثير الإضافات المعدنية النشطة، وبصورة أدق، بقايا فرن الصهر الحديدي، الميكروسيليكا والنانو سيليكات على خصائص الملاط عالي الأداء في بيئة عدوانية مع الأخذ في الاعتبار الجانب الريولوجي والسلوك الميكانيكي ولا سيما الاستدامة. تباينت ثلاث معاملات، نوع الإضافات المعدنية ومحتواها بالنسبة لكتلة الأسمنت، وكذلك معامل حفظ قطع الاختبار (مياه الحنفية ومياه البحر ومحلول حامض النيتريك).

لذلك يعتبر الترشيح أحد الاعتداءات الخارجية الرئيسية على الهياكل المصنوعة من مواد إسمنتية في البيئة البحرية. ومع ذلك، قد يستغرق العدوان البحري عدة سنوات. لذلك، لتحديد سلوك المحركات عالية الأداء لغسل منتجات ترطيب الأسمنت قصيرة الأجل، يتم إعداد حل قوي لتسريع التدهور. بناءً على هذه الحقيقة، يتم التعرف على متانة استدامة الملاط عالي الأداء، المحفوظ في محلول حمض النيتريك، من خلال النظر في مجموعة من الخصائص والأداء بما في ذلك المقاومة الميكانيكية والمسامية المفتوحة والامتصاص وفقدان الكتلة والبنية الدقيقة التي سيتم إبرازها.

تلقي هذه الدراسة الضوء على دور أنواع مختلفة من الإضافات المعدنية المستخدمة لتحسين خواص المواد الإسمنتية. أتاحت النتائج اختبار أكثر الإضافات المعدنية فعالية لتحسين معايير الاستدامة لملاط عالي الأداء وتقليل كمية استخدام الإضافات التي لها تأثير سلبي على جودة هذه المواد.

**الكلمات المفتاحية :** الإضافات المعدنية، محلول حمض النيتريك، ملاط عالي الأداء، الاستدامة.

# Table des matières

<i>Remerciements</i> .....	1
<i>Résumé</i> .....	2
<i>Abstract</i> .....	3
<i>Table des matières.</i> ....	5
<i>Liste des figure</i> .....	8
<i>Liste des tableaux</i> .....	10
<i>Introduction générale</i> .....	13

## Chapitre I: Etude bibliographique

<b>I.1. Introduction</b> .....	16
<b>I.2. Matériaux cimentaires à hautes performances</b> .....	17
I.2.1. Béton à hautes performances .....	17
I.2.2. Mortier à hautes performances .....	18
<b>I.3. Composition du mortier à hautes performances</b> .....	19
I.3.1. Le ciment Portland artificiel.....	19
I.3.2. Les granulats .....	26
I.3.3. Les additions minérales actives .....	27
I.3.4. Superplastifiants à base de carboxylates d'éther.....	36
I.3.5. Effet du rapport E/C sur les propriétés des matériaux cimentaires .....	40
<b>I.4. Propriétés de transport d'un mortier à hautes performances</b> .....	41
I.4.1. Porosité .....	42
I.4.2. Porosité ouverte à l'eau.....	43
I.4.3. Absorption d'eau par capillarité .....	43
<b>I.5. Action de l'eau de mer sur les matériaux cimentaires</b> .....	44
I.5.1. Définition .....	44
I.5.2. Agressions par l'eau de mer .....	47
I.5.3. Agression chimique des matériaux cimentaires par l'eau de mer .....	47
I.5.4. Paramètres contrôlant la durabilité du béton en milieu marin .....	49
<b>I.6. Lixiviation des matériaux cimentaires</b> .....	51
I.6.1. Définition .....	51
I.6.2. Mécanisme de dégradation par lixiviation .....	51
I.6.3. Lixiviation par l'eau de mer .....	53
I.6.4. Lixiviation par la solution d'acide nitrique .....	54
I.6.5. Conséquence de la lixiviation.....	55
<b>I.6. Conclusion</b> .....	56

## Chapitre II: Matériaux et techniques

<b>II.1. Introduction</b> .....	58
<b>II.2. Identification des matériaux utilisés</b> .....	59
II.2.1. Ciment .....	59
II.2.2. Sable de carrière.....	59
II.2.3. Additions minérales.....	60
II.2.3.1. Laitier de haut-fourneau.....	60
II.2.3.2. Fumé de silice .....	61

II.2.3.3. Nano-silice .....	62
II.2.4. Les superplastifiants .....	63
II.2.5. Eau de gachage.....	64
<b>II.3. Préparation des échantillons et milieux de conservation .....</b>	<b>64</b>
II.3.1. Préparation des échantillons pour les essais rhéologiques .....	64
II.3.2. Echantillons pour les essais mécaniques et physiques .....	65
II.3.3. Echantillon pour l'essai de durabilité .....	66
II.3.4. Milieux de conservation des éprouvettes .....	67
<b>II.4. Protocoles expérimentaux.....</b>	<b>69</b>
II.4.1. Essais rhéologiques .....	69
II.4.2. Essais physico-mécaniques.....	70
II.4.3. Les propriétés de transport.....	72
II.4.4. Analyse microstructurale .....	75
<b>5.6. Conclusion .....</b>	<b>76</b>

### Chapitre III : Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>III.2. Dosage de saturation en superplastifiants .....</b>	<b>78</b>
III.2.2. Dosage de saturation en superplastifiant à base de copolymère acrylique.....	78
III.2.3. Dosage de saturation en superplastifiant à base de polycarboxylates modifiés.....	80
<b>III.3. Effet du LHF sur les propriétés rhéologiques.....</b>	<b>81</b>
III.3.1. Effet du LHF sur le comportement rhéologique.....	81
<b>III.4. Effet de la fumée de silice et de la nano-silice .....</b>	<b>85</b>
III.4.1. Effet de la fumée de silice .....	86
III.4.2. Effet de la nano-silice.....	88
<b>III.5. Effet des additions minérales sur la demande en superplastifiant.....</b>	<b>90</b>
III.5.1. Etalement du mortier sans additions minérales.....	91
III.5.2. Effet du laitier de haut-fourneau sur la demande en superplastifiant.....	91
III.5.2. Effet de la fumée de silice sur la demande en superplastifiant.....	92
III.5.3. Effet de la nano-silice sur la demande en superplastifiant.....	93
<b>III.6. Conclusion.....</b>	<b>94</b>

### Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP

<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>95</b>
<b>IV.2. Effet du LHF sur les propriétés mécaniques .....</b>	<b>96</b>
IV.2.1. Milieu non agressif .....	96
IV.2.2. Environnement marin.....	100
IV.2.3. Milieux chimiques fortement agressifs (HNO <sub>3</sub> ).....	100
<b>IV.3. Effet de la micro et de la nano-silice sur les propriétés mécaniques .....</b>	<b>101</b>
IV.3.1. Effet de la fumée de silice - milieu non agressif.....	101
IV.3.2. Effet de la nano-silice - milieu non agressif .....	106
IV.3.3. Effet de l'environnement marin.....	109
IV.3.4. Effet de la solution d'acide nitrique .....	110
<b>IV.4. Effet des additions minérales sur les propriétés physiques .....</b>	<b>111</b>

IV.4.1. Masse volumique apparente à l'état solide des MHP.....	111
IV.4.2. Absorption d'eau par immersion .....	112
<b>IV.5. Conclusion.....</b>	<b>115</b>
<b><u>Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP</u></b>	
<b>V.1. Introduction.....</b>	<b>116</b>
<b>V.2. Etude des propriétés de transport dans le milieu non agressif .....</b>	<b>117</b>
V.2.1. Porosité ouverte à l'eau .....	117
V.2.2. Absorption d'eau par capillarité.....	118
<b>V.3. Effet de l'acide nitrique sur les propriétés de transport .....</b>	<b>123</b>
V.3.1. Examen visuel.....	123
V.3.2. Effet de l'acide nitrique sur la perte de masse des MHP .....	123
V.3.3. Effet de l'acide nitrique sur la porosité ouverte à l'eau .....	127
V.3.4. Effet de l'acide nitrique sur l'absorption capillaire .....	128
<b>V.4. Effet des additions minérales sur la microstructure .....</b>	<b>131</b>
V.4.1. Effet du laitier de haut-fourneau .....	131
V.4.2. Effet de la fumée de silice et de la nano-silice .....	132
<b>V.5. Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>134</b>



## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> Microstructure d'un (a) béton ordinaire et d'un (b) bétons à hautes performances .....	18
<b>Figure I.2</b> Micrographie de clinker montrant ses quatre phases cristallines principales .....	20
<b>Figure I.3</b> Produits d'hydratation d'un ciment Portland observe au microscope électronique à balayage .....	25
<b>Figure I.4</b> Les différents types de sables utilisés dans la construction.....	26
<b>Figure I.5</b> Photographie de laitiers de haut fourneau non broyé : laitier cristallisé (à gauche) et laitier vitrifié (à droite).....	28
<b>Figure I.6</b> Morphologie de la fumée de silice et influence sur les propriétés : non densifiée (a), densifiée mécanique (b), densifiée pneumatique (c).....	30
<b>Figure I.7</b> Principe de la réaction pozzolanique de la fumée de silice .....	32
<b>Figure I.8</b> Combinaison des effets pouzzolaniques et d'optimisation de l'empilement granulaire de la fumée de silice.....	33
<b>Figure I.9</b> Potentiel zêta des particules de ciment en présence de superplastifiant .....	39
<b>Figure I.10</b> Schéma de la structure d'une pâte de ciment : a) floculée (sans superplastifiant); b) dispersée (avec superplastifiant) .....	40
<b>Figure I.11</b> Types de pores dans la pâte de ciment durcie .....	42
<b>Figure I.12</b> Photographie de Dalot utilisé au large de la mer au niveau de la commune de Tipaza.....	45
<b>Figure I.13</b> Représentation schématique des différents processus d'attaque du béton par l'eau de mer [d'après Mehta].....	46
<b>Figure I.14</b> Béton dégradé en zone de marnage (© Hervé Barreda, CEREMA) .....	47
<b>Figure I.15</b> Actions des chlorures contenues dans l'eau de mer sur le béton .....	49
<b>Figure I.16</b> Actions des sulfates contenues dans l'eau de mer sur le béton.....	49
<b>Figure I.17</b> Modèle de dégradation des matrices cimentaires lixiviées par l'eau, d'après ADENOT.....	51
<b>Figure I.18</b> Zones à minéralogie constante d'un matériau cimentaire attaqué par un fluide acide .....	52
<b>Figure I.19</b> Néoformation de carbonate de calcium dans la fissure : (1) carbonate de calcium, (1) MSH.....	54
<b>Figure I.20</b> Longueurs et angles de liaison de la molécule d'acide nitrique, déterminés à partir de spectres micro-ondes (spectroscopie rotationnelle).....	55
<b>Figure II.1</b> distribution granulométrique du ciment .....	59
<b>Figure II.2</b> Photographie du laitier de haut-fourneau .....	60
<b>Figure II.3</b> Distribution granulométrique du laitier de haut-fourneau .....	61
<b>Figure II.4</b> Photographie de la fumée de silice .....	62
<b>Figure II.5</b> Distribution granulométrique de la fumée de silice .....	62
<b>Figure II.6</b> Photographie de la nano-silice.....	63
<b>Figure II.7</b> Photographie des superplastifiants SIKA VISCOCRETE TEMPO 12 (à gauche) et SIKA VISCOCRETE 3045 (à droite).....	63
<b>Figure II.8</b> Photographie du malaxeur utilisé pour la préparation des mortiers .....	75
<b>Figure II.9</b> Moules prismatiques 4*4*16 cm.....	66
<b>Figure II.10</b> Photographie de l'étuve utilisée pour le séchage .....	67
<b>Figure II.11</b> Lieu de la prise de l'eau de mer, commune de Zéralda .....	78
<b>Figure II.12</b> Photographies (a) d'une solution d'acide nitrique concentrée et (b) d'un bac de conservation .....	69
<b>Figure II.13</b> Photographie du rhéomètre AR200 avec géométrie couette.....	69
<b>Figure II.14</b> Essai au mini-cône : mini-cône (à gauche) et mortier affaissé (à droite).....	70
<b>Figure II.15</b> Presse de flexion 3 points et le système d'acquisition des données .....	71
<b>Figure II.16</b> Presse de compression avec le système d'acquisition des données.....	72
<b>Figure II.17</b> Dispositifs de flexion par trois points et de compression CFS6.....	72
<b>Figure II.18</b> Dispositif expérimental pour la porosité ouverte à l'eau.....	73
<b>Figure II.19</b> Principe de l'essai d'absorption d'eau par immersion.....	74
<b>Figure II.20</b> Principe de l'essai d'absorption d'eau par capillarité.....	75
<b>Figure III.1</b> Effet de la teneur en superplastifiant PA sur la contrainte de cisaillement du CPA .....	79
<b>Figure III.2</b> Effet de la teneur en superplastifiant PA sur la contrainte de cisaillement du CPA .....	80
<b>Figure III.3</b> Effet du laitier de haut-fourneau sur la contrainte de cisaillement des pâtes cimentaires : (a) superplastifiants à base de polyacrylique modifié et (b) à base polycarboxylate modifié.....	82
<b>Figure III.4</b> Effet du LHF sur la viscosité des pâtes cimentaire en présence du (a) superplastifiant à base de polyacrylique modifié et (b) à base du polycarboxylate d'éther .....	83
<b>Figure III.5</b> Effet de la fumée de silice sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires adjuvantés en (a) superplastifiant à base de polyacrylique modifié et (b) à base du polycarboxylate d'éther .....	86

<b>Figure III.6</b> Effet de la fumée de silice sur la viscosité des pâtes cimentaires adjuvantés en (a) superplastifiant à base de polyacrylique modifié et (b) à base du polycarboxylate d'éther .....	87
<b>Figure III.7</b> Effet de la nano-silice sur le comportement rhéologique de la pâte cimentaire adjuvanté en (a) superplastifiant à base de polyacrylique modifié et (b) à base du polycarboxylate d'éther .....	88
<b>Figure III.8</b> Effet de la nano-silice sur la viscosité de la pâte cimentaire adjuvanté en (a) superplastifiant à base de polyacrylique modifié et (b) à base du polycarboxylate d'éther .....	89
<b>Figure III.9</b> Essai au mini-cône : galette du mortier (à gauche) et mini-cône (à droite).....	91
<b>Figure III.10</b> Effet du LHF sur (a) la demande et (b) sur le gain en superplastifiant. ....	92
<b>Figure III.11</b> Effet de la FS sur (a) la demande et sur (b) le gain en superplastifiant. ....	92
<b>Figure III.12</b> Effet de la nS sur (a) la demande et sur (b) le gain en superplastifiant. ....	93
<b>Figure IV.1</b> Résistances à la compression en fonction de l'âge d'hydratation des mortiers contenant différentes teneurs en LHF .....	97
<b>Figure IV.2</b> Effet du LHF sur la résistance à la flexion en fonction de l'âge d'hydratation.....	97
<b>Figure IV.3</b> Influence de la teneur en LHF sur le gain/ou perte de la résistance à (a) la compression et à (b) la flexion en fonction de l'âge d'hydratation.....	99
<b>Figure IV.4</b> Effet de la FS sur la résistance à la compression du mortier en fonction de l'âge d'hydratation ....	104
<b>Figure IV.5</b> Effet de la FS sur la résistance à la flexion du mortier en fonction de l'âge d'hydratation .....	103
<b>Figure IV.6</b> Influence de la teneur en FS sur le gain (ou perte) (a) de résistance à la compression et (b) à la flexion en fonction de l'âge d'hydratation.....	104
<b>Figure IV.7</b> Effet de la nano-silice sur la résistance à la compression des mortiers en fonction de l'âge d'hydratation .....	107
<b>Figure IV.8</b> Effet de la nano-silice sur la résistance à la flexion des mortiers en fonction de l'âge d'hydratation. ....	107
<b>Figure IV.9</b> Influence de la teneur en FS sur le gain (ou perte) (a) de résistance à la compression et (b) à la flexion en fonction de l'âge d'hydratation.....	108
<b>Figure IV.10</b> Effet du LHF sur la l'absorption (a) et sur la différence en absorption (b).....	113
<b>Figure IV.11</b> Effet de la FS sur la l'absorption (a) et sur la différence en absorption (b) .....	114
<b>Figure IV.12</b> Effet de la nS sur la l'absorption (a) et sur la différence en absorption (b) .....	114
<b>Figure V.1</b> Eau absorbée par unité de surface en fonction du temps des mortiers à base du LHF.....	119
<b>Figure V.2</b> Eau absorbée par unité de surface en fonction du temps des mortiers à base de la FS .....	120
<b>Figure V.3</b> Eau absorbée par unité de surface en fonction du temps des mortiers à base de la nano-silice.....	121
<b>Figure V.4</b> Effet des ajouts minéraux sur le coefficient d'absorption d'eau : (a) laitier de haut-fourneau, (b) fumée de silice et (c) nano-silice.....	122
<b>Figure V.5</b> Etat visuel d'une éprouvette conservée dans la solution d'acide nitrique.....	123
<b>Figure V.6</b> Perte de masse des MHP en fonction de l'âge de conservation et de la teneur en LHF.....	125
<b>Figure V.7</b> Perte de masse des MHP en fonction de l'âge de conservation et de la teneur en FS .....	126
<b>Figure V.8</b> Evolution de la perte de masse des MHP avec nS en fonction du temps d'immersion .....	126
<b>Figure V.9</b> Perte de masse à 90 jours : (a) laitier de haut-fourneau, (b) fumée de silice et (c) nano-silice.....	127
<b>Figure V.10</b> Cinétique d'absorption d'eau par capillarité des mortiers à base du LHF, conservée dans la solution d'acide nitrique.....	129
<b>Figure V.11</b> Cinétique d'absorption d'eau par capillarité des mortiers à base de la fumée de silice conservés dans la solution d'acide nitrique .....	130
<b>Figure V.12</b> Cinétique d'absorption d'eau par capillarité des mortiers à base de la nano-silice conservés dans la solution d'acide nitrique.....	130
<b>Figure V.13</b> Effet des ajouts minéraux sur la quantité d'eau absorbée par capillarité des MHP à 14 jours : (a) laitier de haut-fourneau, (b) fumée de silice et (c) nano-silice .....	131
<b>Figure V.14</b> Images obtenues par l'analyse au BEB sur pates cimentaires : (a) ciment sans ajout, (b) ciment avec LHF, (c) ciment avec FS et (d) ciment avec nS .....	132

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> Constituants d'un ciment anhydre .....	20
<b>Tableau I.2</b> Composition chimique des eaux de mer standard.....	45
<b>Tableau II.1</b> : propriétés physiques et mécaniques du ciment .....	59
<b>Tableau II.2</b> Composition Chimique du Ciment Portland et du Laitier de Haut-fourneau .....	61
<b>Tableau II.3</b> Les caractéristiques de la fumée de silice selon la société SIKA .....	61
<b>Tableau II.4</b> Les propriétés physico-chimiques de la nS.....	63
<b>Tableau II.5</b> Caractéristiques des Superplastifiants .....	64
<b>Tableau II.6</b> Analyse chimique de de l'eau de mer .....	68
<b>Tableau III.1</b> Composition des pâtes cimentaires à base CPA/PA .....	79
<b>Tableau III.2</b> Les paramètres rhéologiques des pâtes cimentaire à base du superplastifiant PA selon le modèle Herschel-Bulckly .....	79
<b>Tableau III.3</b> Composition des pâtes cimentaires à base CPA/PC.....	80
<b>Tableau III.4</b> Les paramètres rhéologiques des pâtes cimentaire à base du superplastifiant PC selon le modèle Herschel-Bulckly .....	81
<b>Tableau III.5</b> Compositions des Mélanges des pates cimentaires à base du laitier de haut-fourneau .....	82
<b>Tableau III.6</b> Les paramètres rhéologiques des mélanges C-LHF-PA selon le modèle d'Ostwald–de Waele.....	84
<b>Tableau III.7</b> Les paramètres rhéologiques des mélanges C-LHF-PC selon le modèle d'Ostwald–de Waele.....	84
<b>Tableau III.8</b> Compositions des Mélanges des pates cimentaires à base de la fumée de silice.....	85
<b>Tableau III.9</b> Compositions des Mélanges des pates cimentaires à base de la nano-silice.....	86
<b>Tableau III.10</b> Les paramètres rhéologiques des mélanges C-FS-PA selon le modèle de Herschel-Bulckly .....	87
<b>Tableau III.11</b> Les paramètres rhéologiques des mélanges C-FS-PC selon le modèle de Herschel-Bulckly .....	87
<b>Tableau III.12</b> Les paramètres rhéologique du système C-nS-PA selon le modèle Herschel-Bulckly.....	89
<b>Tableau III.13</b> Les paramètres rhéologique du système C-nS-PC selon le modèle Herschel-Bulckly .....	90
<b>Tableau III.14</b> Composition des MHP selon la teneur en superplastifiant PA .....	90
<b>Tableau IV. 1</b> Compositions des MHP à base de ciment ciment-LHF.....	96
<b>Tableau IV.2</b> Résultats des essais de compression et de flexion des MHP à base de ciment -LHF .....	96
<b>Tableau IV.3</b> Gain (ou perte) en résistance à la compression des MHP à base de ciment composé au LHF.....	98
<b>Tableau IV.4</b> Résistance à la compression des MHP à base du CPA-LHF conservés dans la SEM .....	100
<b>Tableau IV.5</b> Résistance à la compression des MHP à base du CPA-LHF conservés dans la SAN.....	101
<b>Tableau IV.6</b> Compositions des MHP à base de ciment -FS .....	101
<b>Tableau IV.7</b> Résultats des essais de compression et de flexion des MHP à base de ciment -FS .....	102
<b>Tableau IV.8</b> Gain (ou perte) de résistance des MHP à base du ciment composé à la FS .....	104
<b>Tableau IV.9</b> Compositions des MHP à base de ciment -nS .....	106
<b>Tableau IV.10</b> Résultats des essais de compression et de flexion des MHP à base de ciment -nS .....	106
<b>Tableau IV.11</b> Gain/ou perte de résistance des MHP à base du ciment composé à la fumée de silice.....	108
<b>Tableau IV.12</b> Résistance à la compression des MHP à base du CPA-FS conservés dans l'eau de mer.....	109
<b>Tableau IV.13</b> Résistance à la compression des MHP à base du CPA-nS conservés dans l'eau de mer.....	109
<b>Tableau IV.14</b> Résultats de la résistance à la compression des MHP à base du ciment et de la FS conservés dans la SAN .....	110

<b>Tableau IV.15</b> Résultats de la résistance à la compression des MHP à base du ciment et de la nS conservés dans la solution d'acide nitrique .....	110
<b>Tableau IV.16</b> Résultats de la masse volumique apparente des MHP conservés dans la l'eau potable.....	111
<b>Tableau IV.17</b> Résultats de la masse volumique apparente ( $\rho_d$ ) des MHP conservés dans la solution d'acide nitrique .....	112
<b>Tableau IV.18</b> Résultats d'absorption d'eau par immersion des MEP conservés dans l'EP.....	112
<b>Tableau IV.19</b> Résultats d'absorption d'eau par immersion des MEP conservés dans la SAN .....	115
<b>Tableau V.1</b> Résultats de la porosité ouverte à l'eau ( $\epsilon$ ) à 28 jours des différents MHP .....	117
<b>Tableau V.2</b> Résultats de la cinétique d'absorption d'eau par capillarité des MHP à 28 j de cure.....	118
<b>Tableau V.3</b> Résultat du coefficient d'absorption des MHP conservés dans l'eau potable .....	121
<b>Tableau V.4</b> Résultats de la perte de masse des MHP conservés dans la solution de l'acide nitrique.....	124
<b>Tableau V.5</b> Résultat de la porosité ouverte à l'eau des différents MHP conservés 90 jours dans la SAN.....	128
<b>Tableau V.6</b> Résultats d'absorption capillaire des différents MHP conservés dans la SAN.....	128

## Liste des symboles

$\tau$ :	Contrainte de cisaillement [Pa].
$\tau_0$ :	Seuil de cisaillement [Pa].
$\square\square$	Taux de cisaillement [1/s].
$\mu$ :	Viscosité plastique [Pa.s ].
Aff	l'affaissement du béton [mm].
CaO	Oxyde de calcium
SiO <sub>2</sub>	Silice
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxide de fer
MgO	Oxyde magnesium
Na <sub>2</sub> O	Oxide de sodium
K <sub>2</sub> O	Oxide de potassium
SO <sub>3</sub>	Trioxide de soufre
C3S	Silicate tricalcique (Aalite)
C2S	Silicate bicalcique (bélite)
C3A	Aluminate tricalcique (célite)
C4AF	Alumino-ferrite tétracalcique
PC	Superplastifiant à base de polycarboxylates modifiés
PA	Superplastifiant à base de polymère acrylique
Ca(OH) <sub>2</sub>	Portlandite
CSH	Silicates de calcium hydratés
AFm	<i>Monosulfo-aluminate</i>
LHF	Laitier granulé de haut-fourneau
SF	Fumée de silice (micro silice)
nS	Nano-silice
SEP	Solution en eau potable
SEM	Solution en eau de mer
SAN	Solution en acide nitrique
XS2	Immergé en permanence dans l'eau de mer
XA3	Environnement à forte agressivité chimique
c	Compacité
V <sub>a</sub>	Volume absolu de la matière solide
V <sub>app</sub>	Volume apparent des particules
SSB	Surface spécifique Blaine
BO	<i>Béton ordinaire</i>
BAP	Béton autoplaçant
BHP	Béton à hautes performances
MHP	Mortier à hautes performances
$\square_{cf}$	Résistance en flexion
$\square_c$	Résistance en compression
$\rho_d$	Masse volumique apparente du béton
$\rho_{eau}$	Masse volumique de l'eau
$\epsilon$	Porosité accessible à l'eau
M <sub>sec</sub>	Masse de l'éprouvette sèche
M <sub>air</sub>	Masse de l'éprouvette dans l'air
M <sub>eau</sub>	Masse de l'éprouvette dans l'eau
Abs	Absorption d'eau par immersion
M <sub>a</sub>	Absorption d'eau par capillarité
$\Delta m$	Perte de masse

# **Introduction générale**

## Introduction générale

### Introduction générale

A la lumière des travaux effectués durant les années 1940 sur les matériaux cimentaires, un bon béton est obtenu en minimisant le pourcentage des vides à l'intérieur de la matrice cimentaire. L'obtention du béton à haute résistance est apparue par la suite en choisissant les différents constituants avec soin. Par ailleurs, l'arrivée des superplastifiants a permis de réduire le rapport eau-ciment ( $E/C < 0.4$ ) ce qui a amélioré la qualité du béton. Toutefois, l'environnement des ouvrages en béton, en particulier le milieu agressif, est un facteur qui joue un rôle prépondérant dans la durabilité de ce matériau qui du point de vue chimique est instable. En raison des interactions du béton avec des éléments chimiques externes comme les chlorures, les sulfates ou encore les acides, le maintien des propriétés fonctionnelles de la structure en matériau cimentaire est menacé. Cependant, la réparation des structures en béton dégradé s'avère d'une grande complexité, et dans la plupart des cas, leur entretien nécessite des moyens énormes. A cet effet, l'environnement marin doit être pris en considération sur le plan économique et technique.

La durabilité du béton en milieu marin préoccupe de plus en plus la communauté scientifique dans le monde. L'Algérie comporte un littoral doté d'installations portuaires, de digues et de bâtiments, sur plus de 1200 km. La question de la durabilité du béton dans cet environnement marin est un enjeu important ; la durée de vie de ces constructions est un facteur économique fondamental. Du fait de la composition chimique de l'eau de mer, cet environnement est fortement agressif pour le béton qui est un système chimiquement sensible au milieu dans lequel il s'insère ; aucun des composants hydratés du ciment Portland n'est stable en milieu marin. Le pH de la matrice cimentaire est très alcalin ( $\text{pH}=13$ ) ; tout autre milieu dont le pH est inférieur ou supérieur à cette valeur est considérée comme un milieu agressif.

La durabilité d'un matériau cimentaire dans un milieu marin est un problème complexe en raison des nombreux facteurs qui peuvent intervenir lors d'une attaque par l'eau de mer. En effet, le béton utilisé dans la mer est confronté à des phénomènes de gonflement et de dissolution. Vicat, dès 1857, avait établi un lien entre l'attaque chimique du ciment et la présence de  $\text{MgSO}_4$ . Il s'est avéré que les sels de magnésium ( $\text{MgSO}_4$  et  $\text{MgCl}_2$ ) sont considérés comme les éléments les plus agressifs. De ce fait, l'obtention d'un matériau durable nécessite, en plus d'un mélange traditionnel eau-ciment-granulats, l'utilisation des ajouts minéraux et des superplastifiants qui améliorent ses propriétés à l'état frais et durci. L'utilisation d'un matériau cimentaire d'une formulation bien adaptée à l'environnement agressif est une exigence pour réussir une bonne mise en œuvre, dans l'objectif d'atteindre

## Introduction générale

une résistance demandée à moyen et à long terme et d'assurer une protection contre les éléments agressifs.

Les bétons à hautes performances (BHP) acquièrent leurs diverses propriétés via la forte réduction de leur porosité. Par conséquent, un béton résistant aux agents chimiques doit en premier lieu être aussi compact que possible, et présenter peu de fissuration. De plus, ce type de béton présente une résistance élevée et une facilité à la mise en œuvre. En outre, ces bétons ont une porosité capillaire extrêmement réduite, plus résistants aux agents agressifs et, de façon générale, présentent une durabilité améliorée par rapport aux bétons ordinaires. Leurs performances sont dues, en particulier, à l'apparition des superplastifiants, la base de leur développement, qui permettent des formulations avec une forte réduction du dosage en eau tout en conservant une maniabilité adéquate, et à l'utilisation d'ultrafines qui complètent les vides du squelette granulaire entre les grains de ciment et améliorent la compacité.

De nos jours, l'utilisation des ciments portlands composés, obtenus par substitution d'une partie du clinker par des minéraux aux propriétés pouzzolaniques (laitier de haut-fourneau granulé, fumée de silice, pouzzolane ...), est de plus en plus fréquent dans les divers domaines du génie civil et dans d'autres usages tels que le conditionnement et le stockage des déchets nucléaires. L'incorporation des additions minérales est un moyen efficace qui permet d'améliorer les propriétés du béton telles que la résistance mécanique et la durabilité. En plus, ces ajouts montrent une importance dans l'économie énergétique et dans la diminution de l'émission du CO<sub>2</sub>. Du point de vue technique, les ajouts minéraux permettent de densifier la matrice cimentaire par fixation de la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment, ce qui implique l'obtention d'un béton durable économique et écologique.

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

Durant ces travaux de thèse, la qualification de la durabilité des MHP, dans le milieu marin, est déterminée par des critères de performance très pertinents et objectifs, basés sur des essais accélérés au laboratoire selon les recommandations françaises AFPC-AFREM et les normes ASTM C. Ainsi, cette durabilité est évaluée par un essai de décalcification sur les échantillons de MHP par une solution d'acide fort, dans le cas présent une solution d'acide nitrique.



## Introduction générale

C'est dans ce contexte que ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le chapitre 1, relativement dense, constitue un socle de connaissances indispensables afin de comprendre le lien entre l'aspect microstructural, lié notamment à l'hydratation, aux types d'hydrates, et le comportement mécanique macroscopique. Ce chapitre bibliographique continuera avec le paramètre central de notre étude, à savoir l'effet de l'eau de mer sur les différentes propriétés. La relative ancienneté des études menées sur cette thématique et l'absence des données expérimentales sur les MHP justifient la nécessité de ce travail de thèse. A la fin, une méthode de dégradation accélérée par l'acide nitrique est également prise en charge en vue d'étudier le phénomène de lessivage, un phénomène de dégradation des matériaux cimentaire dans l'eau de mer.

Le deuxième chapitre de cette thèse est dédié à la présentation des différents matériaux utilisés dans l'élaboration des MHP ; les caractéristiques des additions minérales, des superplastifiants et du ciment portland artificiel seront détaillées. Les milieux de conservation et les méthodes expérimentales utilisées sont également exposés.

Le Chapitre trois met en évidence l'effet des additions minérales sur les propriétés rhéologiques. Cette étude permet d'aboutir à une conclusion importante concernant la compatibilité entre les différents constituants des pâtes cimentaires. La formulation des matériaux durables reste actuellement une des difficultés majeures à son développement et son utilisation.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés mécaniques et physiques des mortiers à hautes performances élaborés à base d'un CPA et d'ajouts minéraux. La résistance à la flexion 3 points et la résistance en compression uniaxiale ainsi que la densité apparente à l'état durci seront établies.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons les données expérimentales sur les propriétés de durabilité obtenues durant cette étude. Les résultats des propriétés de transport, la porosité ouverte et l'absorption capillaire à l'eau, pour les trois additions minérales et les deux types de cure seront analysés. Les analyses microstructurales effectuées permettront d'estimer l'influence des additions minérales sur les teneurs en portlandite  $[Ca(OH)_2]$  et en silicates de calcium hydratés (CSH).

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale rassemblant les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse et présente les perspectives envisagées pour des études complémentaires.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### **I.1. Introduction**

Le béton à base de ciment Portland artificiel (CPA) formulé avec un rapport eau-sur-ciment (E/C) élevé présente une faible résistance aux attaques chimiques des différents milieux dont le pH est faible, ou dans un autre milieu qui renferme des chlorures ou encore des sulfates en l'occurrence l'eau de mer. Une des solutions alternatives à ce problème est de substituer partiellement le clinker dans le CPA par des matériaux pouzzolaniques tels que la pouzzolane naturelle [1], le métakaolin [2], les coproduits industriels comme la fumée de silice, les cendres volantes [3, 4], le laitier de haut-fourneau [5] et la poudre de mâchefer de charbon [6, 7]. En plus de l'intérêt technique que procurent ces ajouts pouzzolaniques lors de l'hydratation du ciment [8-10], leur utilisation offre une contribution dans la protection de l'environnement. Une deuxième solution d'une même importance stipule la réduction du rapport E/C pour améliorer la compacité du béton. Dans ce dernier cas, par exigence d'utilisation d'un superplastifiant, ce choix est peu économique.

Le LHF et la fumée de silice sont parmi les matières les plus utilisées comme ajouts cimentaires. Ils sont incorporés au clinker afin de produire un ciment composé. De nombreuses études ont montré que le laitier granulé a été utilisé comme un substituant dans le ciment en raison de ses avantages sur les propriétés mécaniques, environnementales et économiques [11-12]. Tandis que, l'utilisation de la fumée de silice en présence d'un superplastifiant est connue pour améliorer la résistance mécanique et la durabilité des bétons à hautes performances grâce à ses effets de nature physique et chimique. Par ailleurs, la nano-silice (nS) a récemment été introduite en tant que pouzzolane pour améliorer la microstructure et la stabilité des matériaux à base de ciment [13]. Dans la plupart des études précédentes, la nS a été utilisée comme additif dans le matériau cimentaire. Il a été montré que cette addition nanométrique améliore les propriétés mécaniques et la durabilité en raison de ses caractéristiques réactives physico-chimiques.

L'objectif de cette synthèse bibliographique est de passer en revue les connaissances actuelles les plus pertinentes sur l'action des ajouts minéraux actifs dans les matériaux cimentaires (MHP) afin d'éclaircir en particulier comment elles contribuent à l'activité liante du ciment et comment cette contribution liante est prise en compte dans la formulation des MHP avec additions.

Ce chapitre se divise en quatre sections. En premier, il y a lieu d'apporter un aperçu général sur les matériaux cimentaires de hautes performances notamment le béton à hautes performances (BHP) et le MHP. La deuxième section porte sur les constituants du ciment,

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

leurs caractéristiques chimiques ainsi que leurs évolutions au cours de l'hydratation ; on présente ensuite les caractéristiques générales des additions minérales, leurs rôles et leurs mécanismes d'action dans la matrice cimentaire. Cette section traitera aussi l'effet des ajouts chimiques, les superplastifiants à base de polycarboxylate d'éther sur les propriétés des matériaux cimentaire. Les différents mécanismes d'action de ces ajouts seront présentés de façon à mieux comprendre le comportement du MHP. La structure poreuse des bétons, la porosité ouverte à l'eau et l'absorption d'eau par capillarité seront appréhendées dans la troisième section. L'action de l'eau de mer sera abordée dans la quatrième section, il s'agit de mettre en évidence les effets néfastes qui représentent le milieu marin sur la durabilité des matériaux cimentaires. Finalement, on passe à une présentation sommaire du mécanisme de dégradation des matériaux cimentaires par le milieu acide formulé à base d'acide nitrique.

### **I.2. Matériaux cimentaires à hautes performances**

#### **I.2.1. Béton à hautes performances**

Les bétons à haute performance qui sont simplement des bétons de faible rapport E/C (ou E/L), sont caractérisés par une résistance élevée. Le rapport E/C est ainsi de 0,30 à 0,40 alors qu'il est habituellement de 0,45 à 0,60 pour un béton ordinaire. Selon la norme NF EN 206/CN [14] la résistance de ce matériaux est 50/60 MPa qui correspond donc à une résistance caractéristique de 50 MPa sur des éprouvettes cylindriques et 60 MPa sur des éprouvettes cubiques. Ce type de matériau présente en principe une bonne fluidité grâce à l'utilisation d'un superplastifiant. Les caractéristiques physico-chimiques et la vitesse spécifique de durcissement des BHP, leur confèrent des résistances mécaniques importantes aux jeunes âges (15 MPa à 12 heures, 30 MPa à 24 heures, 60 MPa à 7 jours). L'utilisation de la fumée de silice (FS) est essentielle, et parfois d'autres ajouts minéraux comme des cendres volantes ou le laitier de haut fourneau granulé broyé sont aussi incorporés. A cet effet, les BHP sont utilisés pour la première fois en 1984 dans la construction d'un petit pont [15].

## Chapitre I : Etude bibliographique

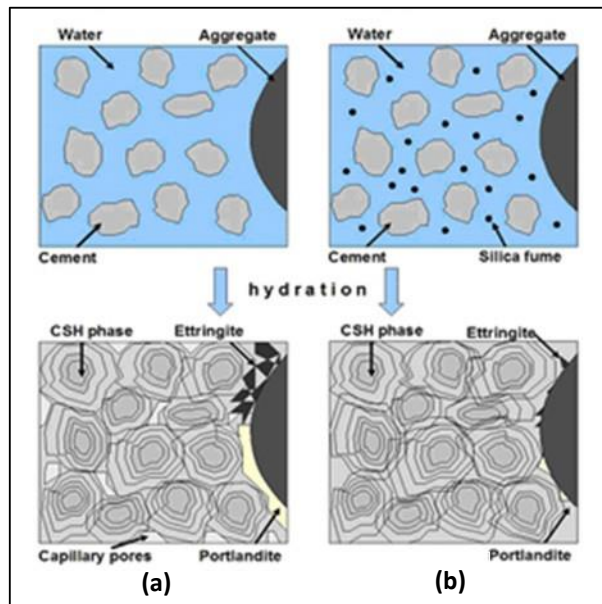


Figure I.1 Microstructure d'un (a) béton ordinaire et d'un (b) béton à hautes performances.

La faible porosité et la perméabilité réduite des BHP améliorent la durabilité (Figure I.1). Il en est de même pour la résistance aux agressions chimiques comme celles que peuvent subir les bétons en milieu marin ou en milieu agressif. La résistance aux agents agressifs (ions chlore, sulfates, eau de mer, acides ...), le faible risque de corrosion des armatures, la forte résistance au cycle gel-dégel et à l'écaillage ainsi que la faible perméabilité sont autant de propriétés qui qualifient ce béton comme étant durable.

### I.2.2. Mortier à hautes performances

Le mortier à résistance élevée, ou tout simplement le béton de sable, est un matériau ancien utilisé antérieurement au béton traditionnel. Il est tombé en désuétude, avec l'abondance des granulats du plus gros calibre permettant d'obtenir facilement des nouveaux matériaux plus adaptés aux exigences.

Les propriétés de résistance sont essentielles d'un point de vue technique pour le béton/mortier structurel. C'est pourquoi le Mortier Haute Performance (MHP) est utilisé à la place du mortier conventionnel dans le monde entier. Le MHP possède une meilleure résistance, maniabilité, résistance aux attaques d'acide, de sulfate et de chlorure que le mortier ordinaire. En 1998, le comité des activités techniques ACI (American Concrete Institute), avait défini le MHP comme un mortier spécial qui présente des exigences de performances et d'uniformité extraordinaires qui ne peuvent être atteintes avec un mortier conventionnel [16]. De plus, la facilité d'utilisation du MHP dans des applications d'ingénierie spécifiques telles que les palplanches et le jointoiement a intensément promu l'utilisation du MHP [17]. En outre le MHP présente une bonne adaptation aux milieux fortement ferrailés et des qualités

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

esthétiques, etc. Par ailleurs, dans certaines régions riches en sable, il peut procurer des économies par rapport au béton traditionnel. Dans ce sens, Salim et Mosaberpanah (2021) [18] ont étudié l'effet de la cénosphère et de la poudre de verre sur les propriétés mécaniques et de durabilité du mortier haute performance.

D'autre part, le mortier sert de base pour l'étude des propriétés des BHP qui pourraient être évaluée en examinant le mortier équivalent. La formulation d'un mortier à hautes performances (MHP) se caractérise par une quantité importante de liant (ciment et additions ultrafines), par un faible rapport E/C et par l'utilisation d'une quantité élevée de superplastifiant à haut réducteur d'eau pour garantir la bonne dispersion des fines. Les additions minérales actives sont ajoutées dans le mortier à hautes performances pour améliorer sa durabilité.

### **I.3. Composition du mortier à hautes performances**

#### **I.3.1. Le ciment Portland artificiel**

##### ***I.3.1.1. Définition et élaboration***

Selon la norme NF EN 197-1 [19]: le ciment courant est un liant hydraulique, une matière inorganique finement moulue qui gâchée avec de l'eau forme une pâte qui fait prise et durcit par suite des réactions et processus d'hydratation. Le ciment est un constituant important du béton - entre 7 et 15 % du mélange - auquel il confère un certain nombre de propriétés, notamment sa résistance.

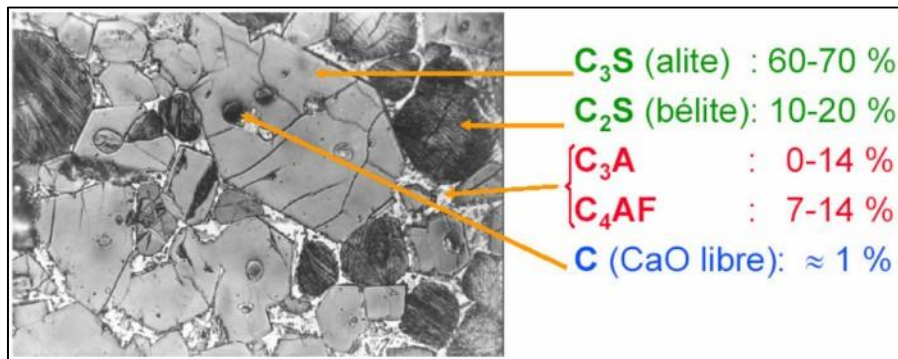
Le ciment Portland est un mélange de clinker et de gypse. Le clinker est obtenu à la suite de réactions chimiques qui se produisent à haute température ( $\approx 1450$  °C) et qui transforment la matière première constituée essentiellement de calcaire (80%), d'argile (20%) et éventuellement d'un minerai de fer et d'alumine. Le calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) apporte essentiellement le CaO et l'argile comble le manque en oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tandis que le fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  manquant est apporté par l'ajout d'un minerai de fer. Les silicates et les aluminates de calcium proviennent de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

##### ***I.3.1.2. Les constituants du ciment portland***

Le clinker est un produit minéral constitué de quatre phases inorganiques principales (C3S, C2S, C3A et C4AF) et quelques composés mineurs (Figure I.2) : deux phases de silicates et deux phases d'aluminates de calcium. Les phases silicates se composent d'alite (silicate tricalcique), et de bélite (silicate bicalcique). Les silicates tricalciques et dicalciques sont

## Chapitre I : Etude bibliographique

respectivement désignés C3S et C2S. Les aluminates sont composés d'aluminate tricalcique (C3A) et d'aluminoferrites (C4AF) [20].



*Figure I.2 Micrographie de clinker montrant ses quatre phases cristallines principales (Ciments Calcia) [20].*

Le sulfate de calcium est le régulateur de la prise du ciment. Il est introduit lors du broyage du clinker à une proportion d'environ 5%. Le sulfate de calcium peut être du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de l'hémihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) ou de l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre  $\text{CaSO}_4$ ). Tandis que les additifs sont des constituants ajoutés pour améliorer la fabrication ou les propriétés du ciment et dont la teneur est  $< 1\%$  en masse. Les constituants du ciment anhydre sont donnés dans le tableau I.1.

*Tableau I.1 Constituants d'un ciment anhydre [20]*

Constituants	Formule chimique	Abréviation	Proportion [%]
Silicate tricalcique (alite)	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	C3S	35-65
Silicate bicalcique (bélite)	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	b-C2S	10-40
Aluminate tricalcique	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C3A	0-15
Aluminoferrite tétracalcique	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C4AF	5-15
Sulfate de calcium (anhydrite)	$\text{CaSO}_4$	CS	2-5
La chaux libre	C	CaO	0.2 à 2.2
Sulfate alcalin	/	/	0.2 à 2.2

### *A/ Silicate tricalcique (C3S)*

Cette phase constitue le composé principal du ciment (50 à 70%). Les cimentiers la désignent par le mot alite qui est une forme impure de C3S. En effet, le C3S contient soit en substitution des ions Ca ou Si, soit en insertion dans le réseau cristallin des traces de Mg, Al et Fe. Ces impuretés améliorent généralement la réactivité du ciment. La teneur en impureté du C3S dépend, entre autres, de la nature des matières premières, de la température de cuisson et de

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

mode de refroidissement du clinker. Il est bon de souligner que l'alite confère essentiellement sa résistance au ciment, en particulier à court terme.

### ***B/ Silicate bicalcique***

Les silicates bicalciques (C2S) constituent entre 15 et 30% du ciment Portland. Les cimentiers le désignent par bélite qui est une forme impure de C2S. Dans le C2S, on retrouve, en plus du potassium, les mêmes ions étrangers que dans le C3S, mais ils y sont en plus grande quantité. Il existe au moins quatre variétés polymorphiques de C2S ( $\alpha$ ,  $\acute{\alpha}$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) et leur domaine de stabilité est différent selon le chauffage et le refroidissement. La forme  $\beta$  est celle que l'on rencontre le plus souvent dans les clinkers industriels. Lors d'un refroidissement lent, la forme  $\beta$  peut se transformer en  $\gamma$  qui n'a aucune propriété hydraulique. Contrairement au C3S, les propriétés hydrauliques du C2S varient considérablement selon la variété polymorphique. Il faut noter que la bélite fournit au ciment sa résistance à long terme.

### ***C/ Aluminate tricalcique***

Les aluminates tricalciques (C3A), qui représentent de 5 à 10% de la composition du ciment Portland, est la phase du clinker dont la vitesse de réaction initiale est la plus importante. Dans le clinker, la présence d'alcalis (surtout le sodium) modifie la symétrie cristalline du C3A. Ainsi, selon la quantité totale d'alcalis dissous dans le réseau cristallin, le C3A peut être cubique, orthorhombique ou monoclinique. Généralement dans le ciment, le C3A est toutefois un mélange des formes cubique et orthorhombique, mais rarement monoclinique. Le C3A orthorhombique stabilisé par la présence de sodium est moins réactif que le C3A cubique.

### ***D/ Aluminoferrite tétracalcique***

Les aluminoferrites tétracalciques (C4AF) représentent entre 5 et 10% de la composition du ciment Portland. Les formes C6A2F et C4AF sont les plus couramment rencontrées dans le ciment. La réactivité de l'aluminoferrite tétracalcique dans l'eau est modérée et elle augmente avec la teneur en alumine.

Les phases C3A et C4AF sont liquides à la température de formation du clinker, et elles constituent au cours du refroidissement, une phase interstitielle qui cristallise entre les cristaux de C3S et C2S.



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***E/ Les composés mineurs***

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

#### ***1.3.1.3. Hydratation du ciment portland***

Le ciment usuel est aussi appelé liant hydraulique, car il a la propriété de s'hydrater et de durcir en présence d'eau et par ce que cette hydratation transforme la pâte liante, qui a une consistance de départ plus ou moins fluide, en un solide pratiquement insoluble dans l'eau. Ce durcissement est dû à l'hydratation des composés minéraux, notamment des silicates et des aluminates de calcium. L'hydratation d'un ciment portland peut se décrire comme la résultante de :

1. l'hydratation des silicates, qui ne met en jeu que C3S, C2S et l'eau (H<sub>2</sub>O),
2. et l'hydratation des aluminates, qui met en jeu C3A, C4AF, l'eau (H<sub>2</sub>O) et le gypse (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O).

Ces deux hydratations se déroulent simultanément mais pas indépendamment l'une de l'autre, du fait de couplages chimiques et thermiques. L'hydratation du C3S et C3A provoque un effet thermique important dès les premières échéances. Sur chantier, l'élévation de température dans les pièces massives peut atteindre 10°C (dalles routières) voire 30°C (barrages) ou plus dans certaines pièces massives.

#### ***A/ Hydratation des silicates C3S et C2S***

Le C3S est le constituant majeur du clinker (50 à 70% de sa masse). Le C3S confère rapidement au ciment une résistance élevée, son hydratation n'évolue pratiquement plus après 28 jours. Le C2S représente 15 à 30% de la masse du clinker. En revanche, son hydratation est généralement plus lente et la production de portlandite plus faible il permet au contraire d'atteindre des résistances élevées à moyen et à long termes.

Les mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation de l'alite (C3S) sont identiques aux mécanismes d'hydratation de la bélite (C2S). Pour faciliter la compréhension, on ne parlera donc principalement que de la phase majeure : l'alite (C3S). L'hydratation du C3S se fait selon trois réactions chimiques principales, qui s'amorcent successivement puis qui deviennent simultanées.

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

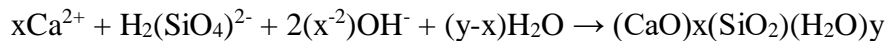
### ***1ère réaction : Dissolution des grains de silicates calciques***

Cette première phase commence dès le mouillage du ciment la dissolution superficielle des grains de silicates calciques crée un milieu fortement basique dans lequel la forme ionique majoritaire de la silice dissoute est  $\text{H}_2(\text{SiO}_4)^{2-}$ . On peut écrire la réaction de dissolution sous la forme :



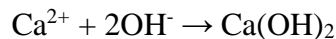
### ***2ème réaction : Croissance rapide du gel de C-S-H***

Cette deuxième phase de réaction commence quelques minutes après l'hydratation et dure quelques heures. En fonction des concentrations en ions hydroxyles (donc du pH), en ions silicates  $\text{H}_2(\text{SiO}_4)^{2-}$  et en ions calcium provenant de la première étape, on va assister à la nucléation puis à la croissance du gel de C-S-H. Cette précipitation complexe peut s'écrire sous la forme suivante :



### ***3ème réaction : Précipitation de la portlandite***

Cette étape commence au bout de quelques heures. La concentration en ions calcium devenant très élevée en solution (supérieure à la solubilité stœchiométrique de la portlandite dans l'eau de 22 mmol/l à 25° C) et le pH étant très élevé (entre 12,4 et 13,5), on assiste à la précipitation de la portlandite.



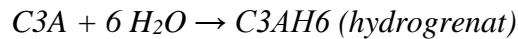
Le suivi de l'hydratation des silicates calciques par diffraction X montre qu'au bout de 28 jours, 70 % du C3S et 30 % du C2S ont réagi pour parvenir au bout d'un an à un taux d'avancement de l'hydratation pratiquement total pour le C3S et de 90% pour le C2S. En fait, la dissolution des silicates anhydres ne sera pratiquement jamais totale dans les pâtes de ciment.

### ***B/ Hydratation des aluminates C3A***

L'aluminate tricalcique (C3A) est le constituant le plus réactif du clinker, contribue à la prise de la pâte de ciment, mais assez peu à la résistance finale. En l'absence de gypse, l'hydratation du C3A est extrêmement rapide, exothermique et perturbe l'hydratation des silicates; il réagit très rapidement avec l'eau pour donner des hydrates métastables ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) qui se transforment en un aluminate de calcium hydraté  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Il s'en suit un phénomène de prise

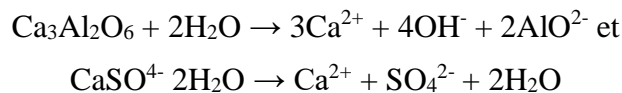
## **Chapitre I : Etude bibliographique**

très rapide, empêchant la mise en œuvre du matériau. La réaction peut être décrite comme suit:



L'utilisation du gypse dans la composition de ciment produit alors une réaction lente de cinétique comparable à l'hydratation du C<sub>3</sub>S. Ainsi, la réaction des aluminates avec le sulfate contenu dans le gypse, forme de l'ettringite, AFt (trisulfo-aluminate de calcium hydraté) qui précipite en masse autour du grain de C<sub>3</sub>A et inhibe sa dissolution. Celle-ci, une fois le gypse totalement consommé, se décompose pour former du monosulfoaluminate, AFm. La teneur en gypse des ciments étant limitée, il y a donc en général un excès de C<sub>3</sub>A par rapport au gypse. Cette vitesse de réaction variable de l'hydratation du C<sub>3</sub>A en présence d'eau et de gypse permet de discerner plusieurs étapes dans l'hydratation du C<sub>3</sub>A.

**L'étape initiale** : Mélangés à l'eau au cours du gâchage, le C<sub>3</sub>A et le gypse se dissolvent rapidement selon les réactions :



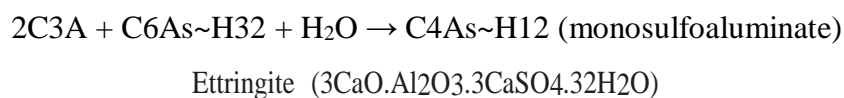
Ces réactions exothermiques aboutissent à la formation d'une solution sursaturée par rapport aux hydrates.

**L'étape secondaire** : Les ions se combinent quasi instantanément en formant des cristaux de trisulfoaluminate de calcium hydraté, noté TSA, plus connu sous le nom d'ettringite, selon la réaction :



En fait, l'ettringite précipite sur toute la surface des grains de C<sub>3</sub>A ce qui empêche ces derniers de s'hydrater trop rapidement sous forme d'hydrates C<sub>x</sub>AH<sub>y</sub> évitant ainsi un phénomène de prise rapide.

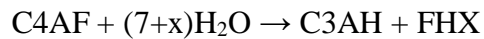
**L'étape finale** : Lorsque le gypse est totalement consommé, la solution devient sous saturée par rapport à l'ettringite. Celle-ci se dissout et devient la nouvelle source de sulfate pour former avec l'aluminate excédentaire un nouveau composé : le monosulfoaluminate de calcium hydraté.



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

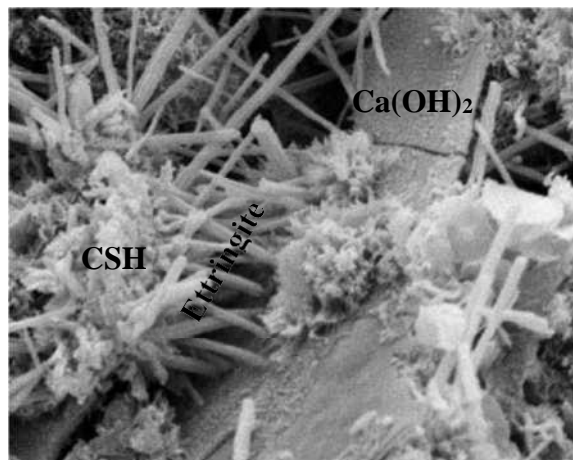
### ***C/ Hydratation de C4AF***

L'hydratation du C4AF est semblable à celle du C3A, mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent du fer. Les produits de réactions sont les mêmes que ceux issus du C3A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites. Le C4AF a pour rôle de réduire la température de formation du clinker, il dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance mécanique. La réaction de dissolution est comme suite :



#### ***1.3.1.4. Produits d'hydratation***

L'hydratation d'un ciment donne progressivement les produits d'hydratation : des hydrates formant le gel de CSH et des hydrates cristallins (la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et des sulfo et ferroaluminates hydratés). Le trisulfoaluminate de calcium appelé aussi ettringite est noté AFt et le monosulfoaluminate est noté AFm. Généralement, une pâte de ciment Portland hydraté contient approximativement 15 à 25 % (en masse) de portlandite, 60 à 70 % de C-S-H et 5 à 15 % de phases aluminates. La figure I.3 montre les produits d'hydratation d'un ciment Portland.



*Figure I.3 Produits d'hydratation d'un ciment Portland observés au microscope électronique à balayage [21].*

#### ***A/ Silicates de calcium hydratés (CSH)***

Les CSH sont des composés non cristallins qui ont les caractéristiques d'un gel. Le CSH est un composé non stœchiométrique, dont le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  varie autour de 3/2. Les forces de Van der Waals sont en partie responsables de la cohésion du gel CSH. Les CSH assurent les caractéristiques de cohésion des matériaux cimentaires et contribuent essentiellement à la résistance mécanique. Leur formule générale peut s'écrire :



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***B/ Ettringite***

L'ettringite est un minéral hydraté du ciment Portland et surtout des phases sulfoalumineuses.

Deux produits d'hydratation donnent de l'ettringite :

La phase principale notée AFt, c'est l'ettringite proprement dite. Sa notation cimentière : C3A3SH32. Elle forme des aiguilles de longueurs variables en fonction des conditions d'hydratation qui confèrent au matériau des caractéristiques mécaniques intéressantes.

Le sous-produit d'hydratation est un monosulfoaluminate de calcium hydraté (notée AFm) dont la notation cimentière est C3ACSH12. Il forme des plaques hexagonales. Il faut noter que, si l'ettringite se forme après la prise du ciment, elle peut provoquer un gonflement pathologique.

### ***C/ Portlandite***

La chaux hydratée  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ou CH) est formée au cours de l'hydratation des constituants du ciment. La portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui est un composé défini et bien cristallisé sous forme de larges feuillet hexagonaux, joue un rôle primordial sur la durabilité du béton mais participe peu au développement de sa résistance mécanique. En présence de matériaux à propriétés pouzzolaniques, la portlandite se combine avec  $\text{SiO}_2$  pour former des CSH secondaires, cela entraîne une augmentation de la résistance du mélange. La portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) occupe 20 à 25 % du volume de la pâte hydratée de ciment, c'est un produit soluble qui assure la stabilité du tampon basique des ciments ( $\text{pH} > 12,4$ ). Cela crée un milieu favorable à la protection des armatures métalliques.

### **I.3.2. Les granulats**

Les granulats sont définis comme un ensemble de grains minéraux dont les tailles varient de 0 à 125 mm. Il est important de mentionner que les granulats occupent 60 à 75% du volume total. Leur choix est donc primordial pour la conception des BHP.



**Figure 1.4** Les différents types de sable utilisés dans la construction.

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

Un granulats est généralement caractérisé par sa forme, sa nature minéralogique ses caractéristiques mécaniques et sa granulométrie. Par sable on entend tous granulats 0/D conformes aux définitions des normes il peut s'agir soit d'un sable naturel alluvionnaire, soit d'un sable de carrière issu du concassage d'une roche massive ou détritique (figure I.4).

De par leur volume important, la sélection des granulats joue un rôle important sur les propriétés et la durabilité du béton. Composés de particules suffisamment fortes et résistantes pour les conditions auxquelles ils seront exposés, ils ne doivent pas contenir de matières susceptibles de causer la détérioration du béton. Une granulométrie continue est souhaitable pour l'utilisation optimale de la pâte.

Leur origine minéralogique, leur mode d'extraction, leur forme, leur classe granulométrique, définiront leur qualités intrinsèques, et en partie celles du béton auquel ils seront incorporés. Leur caractéristiques impacteront le mode de mise en œuvre du béton, l'épaisseur d'enrobage des armatures, ou encore la nature du ciment composant le béton.

### **I.3.3. Les additions minérales actives**

Les ajouts cimentaires actifs constituent une solution durable et performante dans la fabrication d'un matériau cimentaire à hautes performances. Ils sont utilisés en addition, ou en substitution d'une partie du ciment comme matières cimentaires supplémentaires. Leur usage fournit au béton une matrice plus dense qui sera plus résistante aux agressions chimiques. Ces additions minérales, composées principalement de silice ou de silice et d'alumine, présentent une certaine activité chimique dite "pouzzolanique" qui leur permet de réagir avec la chaux pour former des composés semblables aux hydrates du ciment.

La fabrication des ciments à base du clinker et d'ajout minéraux contribue à la protection de l'environnement. En effet, les émissions de CO<sub>2</sub> provenant de l'industrie du ciment sans ajouts ont été estimées à près de 5-7% des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> avec 0,9 tonne émise dans l'atmosphère pour produire une tonne de ciment.

#### ***I.3.3.1. Laitier granulé de haut-fourneau***

Dans le monde, environ 250 millions de tonnes de laitier de haut-fourneau (LHF) sont produites, parmi lesquelles environ 90 millions de tonnes sont utilisées dans la production de ciments comme ajouts [22]. L'utilisation du LHF permet de réduire la consommation d'énergie de production qui peut aller jusque à 7 % [23], mais il est distingué par son pouvoir hydraulique faible qui peut être activé soit mécaniquement [24], thermiquement ou encore chimiquement [25].

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***1.3.3.1.1. Définition***

Le laitier granulé moulu est un coproduit formé lors de l'élaboration de la fonte dans un haut-fourneau. Il se sépare de la fonte liquide par différence de densité. Le laitier sous forme liquide subit un refroidissement brutal au contact avec de l'eau dans l'objectif de freiner le processus de cristallisation, ce qui permet d'obtenir un matériau hydraulique sous forme de grains fracturés et vitrifiés [26]. La trempe brise la matière en de petites particules dont la grosseur varie de 0 à 5 mm : le produit est alors appelé laitier granulé (Figure I.5). Ce dernier subit un broyage fin (3 500 à 4 500 cm<sup>2</sup>/g) puis un séchage. La structure vitreuse métastable attribuée au laitier la faculté de réagir, elle possède une énergie de cristallisation non dissipée de l'ordre de 200 kJ/kg [27].



*Figure I.5 Photographie de laitiers de haut fourneau non broyés : laitier cristallisé (à gauche) et laitier vitrifié (à droite).*

L'utilisation du laitier de haut-fourneau (LHF) date de plus d'une centaine d'années où on enregistra la première production d'un ciment au laitier en Allemagne (1892) puis aux USA (1896) [28]. Cependant, son utilisation a rencontré des difficultés à cause des faibles résistances engendrées. Progressivement, cette inquiétude a disparu grâce à une optimisation entre les propriétés chimiques, le taux de verre et l'activité pouzzolanique, ce qui a rendu le ciment au laitier très répandu aujourd'hui. En Algérie, le laitier granulé d'El Hadjar caractérisé par une moyenne, voire une faible réactivité hydraulique, est utilisé principalement par les cimenteries locales comme ajout au ciment à des faibles taux de substitution selon A. Bougara, 2009 [29]. Hadj Sadok, 2008 [30] a montré antérieurement que le laitier d'El Hadjar présente un indice d'activité hydraulique à 28 jours d'environ 0,70, ce qui le classe dans la gamme des laitiers de faible hydraulité.

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***1.3.3.1.2. Hydratation du laitier de haut-fourneau***

L'hydratation du LHF nécessite toujours une activation (calcique ou sulfatique). Dans l'activation calcique, les produits d'hydratation sont généralement, des hydrosilicates de calcium (CSH), des aluminates et des Silico-aluminates ; une partie de la portlandite provenant de l'hydratation du ciment portland est consommée dans un processus réactif de type pouzzolanique. Par ailleurs, l'activation sulfatique du laitier conduit à la formation des hydro-aluminates de calcium (ettringite) qui garde sa structure de gel en présence des sulfates. Le LHF est considéré comme un matériau hydraulique latent (riche en chaux), qui présente des propriétés hydrauliques après avoir subi une activation convenable par le NaOH ou  $\text{Ca(OH)}_2$  [31-32]. En effet, l'ajout d'eau à un échantillon de laitier vitrifié n'entraîne aucun durcissement du mélange à cause de la formation d'une couche acide autour du grain de laitier empêchant ce dernier de s'hydrater. En outre, la réaction d'hydratation du LHF ne produit pas de portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Par conséquent, un produit chimique activateur tel que la chaux ou le ciment est ajouté pour améliorer sa réactivité pouzzolanique. La portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) libérée pendant l'hydratation du ciment Portland va dissoudre cette la couche acide et entre en réaction avec les composants du laitier, pour former les produits d'hydratation suivants : les CSH, l'aluminate tétracalcique hydraté et l'ettringite. Tandis que la portlandite va disparaître dans le cas des teneurs élevées en LHF.

### ***1.3.3.1.3. Rôle du laitier de haut-fourneau***

Le laitier du haut fourneau est l'ajout minéral le plus connu et le plus fiable dans la technologie du béton. Son utilisation contribue à augmenter la production du ciment et à améliorer ses performances techniques, tout en préservant l'environnement. La composition chimique du laitier des hauts fourneaux (voisine à celle du ciment) et son mode d'obtention, lui permet de posséder un caractère pouzzolanique hydraulique latent. Ce qui augmente ces performances et le rend plus intéressant comme ajout cimentaire [33-34].

Lorsqu'il est mélangé au ciment, le laitier granulé réagit avec l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) issu de l'hydratation du ciment pour former du gel de silicate de calcium hydraté (CSH) additionnel. Ce processus conduit à une amélioration de la résistance chimique et à un raffinement de la microstructure [35-36]. Son hydratation engendre la formation de CSH (silicate de calcium hydraté), d'aluminates ( $\text{AC}_2\text{H}_7$ ) et de silicoaluminates (dérivés de l'ettringite).



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***1.3.3.1.4. Utilisation du laitier de haut-fourneau dans les BHP***

L'incorporation du LHF dans le béton s'accompagne de plusieurs effets comme une meilleure maniabilité, une augmentation de plasticité [37], une densification de la microstructure de la pâte hydratée, ce qui entraîne une amélioration des résistances à long terme [38-39] et de la durabilité [40-41].

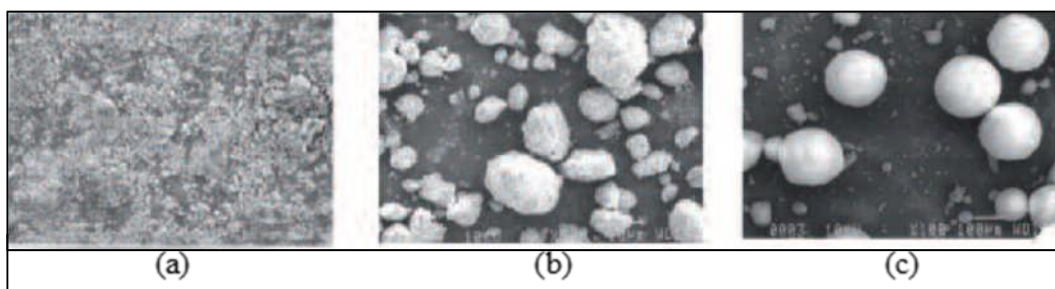
Le LHF peut être utilisé pour produire des bétons à haute performance, spécialement s'il est utilisé conjointement avec la fumée de silice. Depuis 1986, le laitier a été utilisé dans la production de béton durable et à haute résistance. Dans la construction de Scotia Plaza (Canada), un mélange ternaire contenant un ciment Portland, du LHF et de la fumée de silice a été utilisé pour obtenir la résistance spécifiée de 70 MPa à 90 jours. Sur deux ponts construits avec un béton de 60 MPa sur l'Autoroute 407 dans la région de Toronto (Canada), un ciment (ciment contenant du ciment Portland et 8% de fumée de silice) avec un remplacement de 32% du ciment par du LHF, a été utilisé. Les essais de perméabilité aux ions chlore sur ces bétons montrent une valeur moyenne de 510 Coulombs. La résistivité électrique est d'un ordre de grandeur plus haut que les résultats pour un béton typique de 30 MPa.

### ***1.3.3.2. Fumée de silice***

#### ***1.3.3.2.1. Définition***

La fumée de silice (FS), appelé aussi micro-silice, est un coproduit industriel de la fabrication du silicium métallique ou de divers alliages de ferro-silicium. La FS se présente généralement sous forme de particules sphériques de très petite taille dont le diamètre moyen est de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  et composées de silice amorphe (>85%), ce qui en fait un produit hautement pouzzolanique, et permet aussi d'améliorer la compacité du matériau durci et donc sa résistance mécanique. Elles présentent une surface spécifique de l'ordre de 20 à 23  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La FS se présente selon trois morphologie (figure I.6) : non densifiée, densifiée mécanique et densifiée pneumatique. En augmentant la densité de la FS, on améliore la coulabilité et la manipulation du produit, mais on diminue sa capacité à se disperser dans l'eau.



**Figure I.6** Morphologie de la fumée de silice et influence sur les propriétés : non densifiée (a), densifiée mécanique (b), densifiée pneumatique (c) [42].

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***I.3.3.2.2. Rôle de la fumée de silice dans le béton***

Le comportement rhéologique des pâtes et des bétons contenant de la fumée de silice dépend largement de l'état physique du produit utilisé, c'est-à-dire du fait que l'addition ait été préalablement densifiée ou non [43]. Ainsi, plusieurs études montrent qu'il existe un taux optimum de remplacement du ciment par la fumée de silice non densifiée ; généralement compris entre 10 et 25%. Alors que l'utilisation de la FS densifié est limitée à 10%. En plus, l'utilisation de la FS avec le ciment doit être systématiquement associée avec un superplastifiant réducteur d'eau afin de défloculer complètement les microparticules de silice.

#### **A/ Influence sur les propriétés du béton frais**

L'incorporation de fumée de silice dans les bétons conduit à des améliorations remarquables des caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bétons. Pour les bétons frais, la fumée de silice complète le fuseau granulaire et supprime les tendances au ressuage ou à la ségrégation tout en réduisant les chaleurs d'hydratation.

Les bétons formulés avec la fumée de silice ont une rhéologie différente des bétons courants. Ils sont thixotropes et ont donc un comportement visqueux et compact au repos et deviennent fluides dès qu'on leur applique une pression [42].

#### **B/ Influence sur les propriétés du béton durci**

Les fumées de silice contribuent significativement au développement des résistances à la compression entre 7 et 28 jours avec un pouvoir liant supérieur à celui du ciment [44]. Ceci est relié à une utilisation adéquate, c'est-à-dire en se servant d'un superplastifiant réducteur d'eau pour compenser la demande en eau qui augmente pour une fluidité constante du béton. Pour les bétons durcis, la finesse de la fumée de silice permet de créer une microstructure très dense qui conduit à des bétons extrêmement compacts, à caractéristiques mécaniques élevées en réduisant la teneur en eau grâce à l'utilisation d'un fluidifiant.

Les fumées de silice améliorent aussi l'adhérence entre le béton et les armatures d'acier (ASTM C 234) par diminution du ressuage interne au niveau de l'interface béton-armature. Il y a formation d'une zone de transition dense. L'amélioration de l'adhérence est significative pour des additions de fumée de silice supérieures à 20% [45].

#### **C/ Influence sur la durabilité**

L'utilisation de la fumée de silice limite la porosité des bétons en réduisant la taille des pores. Cette baisse de la porosité et de la perméabilité empêche la pénétration d'agents agressifs comme les acides, les sulfates et le dioxyde de carbone, et les chlorures dans le milieu marins.

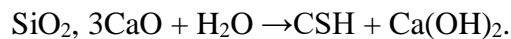
## Chapitre I : Etude bibliographique

L'utilisation de la fumée de silice est un atout pour prévenir la corrosion dans un environnement contraignant : ports, aéroports, plateformes industrielles, ouvrages en bord de mer [42].

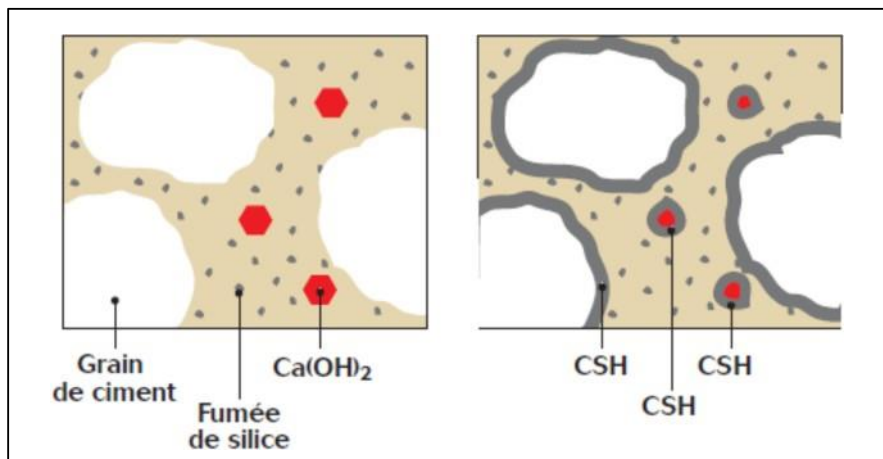
### *I.3.3.2.3. Mode d'action de la fumée de silice*

#### *A/ Effet pozzolanique*

La structure amorphe de la fumée de silice permet de réagir avec la chaux durant l'hydratation du ciment et favorise la formation des silicates de calcium hydratés (gel C-S-H) supplémentaires [46] selon la réaction suivante :



Sa finesse et ses propriétés pozzolaniques confèrent à la fumée de silice une forte réactivité avec les  $\text{Ca(OH)}_2$  produits durant l'hydratation du béton (figure I.7). Sa haute réactivité augmente l'homogénéité du mélange et réduit la porosité et la perméabilité du béton. En effet, les C-S-H contribuent à une meilleure liaison des différents composants entre eux pour créer une matrice cimentaire dense et compacte.



*Figure I.7 Principe de la réaction pozzolanique de la fumée de silice [42].*

#### *B/ Effet d'optimisation de l'empilement granulaire*

La fumée de silice, très fine (100 à 150 fois plus fine qu'une particule de ciment), permet d'étendre la granulométrie de l'ensemble du squelette granulaire en comblant les vides interstitiels entre les fines et les grains de ciment (figure I.8). Cet empilement granulaire optimal contribue ainsi à réduire fortement la porosité et la perméabilité du béton ce qui améliore donc la compacité du matériau [47].

## Chapitre I : Etude bibliographique

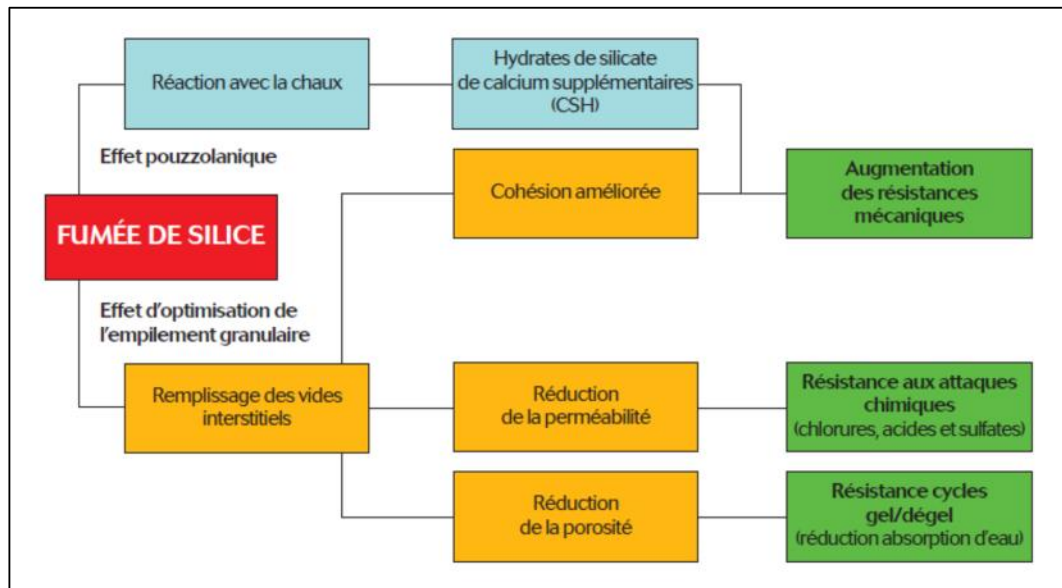


Figure I.8 Combinaison des effets pouzzolaniques et d'optimisation de l'empilement granulaire de la fumée de silice [42].

### I.3.3.2.4. Utilisation de la fumée de silice dans les matériaux cimentaires

La fumée de silice peut être utilisée en tant que constituant principal du ciment [19] et en tant qu'addition minérale [48], notamment dans la fabrication des bétons à hautes performances (BHP).

Kazi Aoual-Benslafa et al. (2011) [49] ont étudié l'effet de la FS sur la résistance à la compression d'un mortier élaboré à base d'un ciment Portland à la pouzzolane naturelle (CEM II/A-P). Le ciment a été partiellement remplacé par 0, 5, 10, 15 et 20 % de FS. Les rapports liant-sable et E/L ont été maintenus constants à des valeurs 1/3 et 0,52 respectivement. La principale conclusion à laquelle ils ont abouti est de substituer 5 à 10 % de FS au ciment composé à la pouzzolane naturelle. Dans le même sens, Gadri et Guettala (2014) [50] ont étudié l'effet de la fumée de silice sur les propriétés d'un béton de sable à base de CEM II 42.5 /L-B en substituant le calcaire par la FS (0, 5 et 8%) à E/C = 0.59. Ils ont enregistré une amélioration des caractéristiques mécaniques et de la résistance à la pénétration d'agents agressifs avec 5% de FS ; les observations faites au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré une structure dense du mortier par référence au mortier sans FS.

### I.3.3.3. La nano-silice

#### I.3.3.3.1. Définition

Une nanoparticule (particule ultrafine) est définie par la norme ISO TS/27687 [51] comme étant un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ. Une autre définition, plus large, qualifie de « nanoparticule » un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique ; ceci correspond à la définition de « nano objet » selon la norme ISO précitée.

La nano-silice est généralement un matériau pouzzolanique très efficace. Elle est constituée de particules de nanomètre de taille (1-50nm), composées presque entièrement de SiO<sub>2</sub> amorphes insolubles dans l'eau. La taille, la distribution granulométrique et la surface spécifique sont des paramètres qui sont conditionnés par le processus de synthèse.

L'ajout de nano-SiO<sub>2</sub> est généralement considéré comme efficace pour renforcer le béton ordinaire vibré [52] et le béton autoplaçant [53]. Il a été observé que les nS consommaient la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) pendant l'hydratation du ciment et formaient le gel d'hydrate de silicate de calcium (CSH) en raison de sa grande finesse et de sa réactivité [54]. De plus, la nS est particulièrement bénéfique en agissant comme un centre de nucléation pour rendre le ciment hydraté dense et améliore l'interface de la zone de transition malgré une faible quantité de substitution. Par référence à [55], la Nano-silice réduit le temps de prise et augmente les résistances mécaniques (compression, traction) du ciment résultant par rapport aux autres types de silice qui ont été testés. Cependant, la nS augmente considérablement la consistance de la pâte cimentaire en consommant une grande quantité d'eau de gâchage [56].

### ***1.3.3.3.2. Mode d'action de la nS***

La nano-silice dans la matrice cimentaire crée un gel C-S-H supplémentaire par la formation d'une réaction entre H<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub><sup>-4</sup> et Ca<sup>2+</sup>, ainsi le gel C-S-H s'est répandu entre les particules de ciment conduisant à une meilleure compacité du matériau. En outre, ce gel C-S-H supplémentaire accélère l'hydratation du ciment [57].

### ***1.3.3.4. Normalisation des additions***

Les ajouts minéraux se substituant au ciment peuvent être classés en fines actives telles que la fumée de silice et la pouzzolane naturelle et en fines inertes telles que le calcaire. Les additions de type II selon la norme EN 206-1 [14], dans son chapitre 5, sont :

- Le laitier vitrifié moulu de haut fourneau (NF P 18-506), (NF EN 15167-1 et NF EN 15167-1)
- La fumée de silice (NF P 78-502),
- Les cendres volantes de houille (NF P 18-505),
- La pouzzolane naturelle (EN 197-1).

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***I.3.3.4.1. Le laitier de haut-fourneau***

Selon le décret n° 06-104 du 28 février 2006 du Ministère chargé de l'environnement relatif à la classification des déchets, les laitiers de haut fourneau sont classés comme déchet non dangereux provenant de procédés thermiques. Le laitier vitrifié est utilisé principalement en tant que liant hydraulique de type II. La norme béton française limite l'introduction de laitier moulu de haut-fourneau à 30% dans des bétons classiques. La norme en vigueur qui traite de la fumée de silice est composée de deux parties:

- NF EN 15167-1 [58] : Le présent document définit les exigences en termes de propriétés chimiques et physiques et les procédures de contrôle qualité à respecter par le laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation en tant qu'addition de type II dans la production de béton conformément à l'EN 206-1/CN.
- NF EN 15167-2 [59] : Le présent document définit la procédure d'évaluation de la conformité (règles techniques du contrôle de production par le fabricant, actions en cas de non-conformité, procédure de certification de conformité, exigences applicables aux centres de distribution) du laitier de haut-fourneau granulé moulu conformément à la norme NF EN 15167-1 [58].

Le laitier est utilisé en substitution au ciment de type CEM I, comme addition du type II, à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent, au sens de la norme béton NF EN 206/CN [14]. Le laitier moulu peut être utilisé directement par les industriels du béton (producteurs de béton prêt à l'emploi et préfabricants) ou les entreprises du BTP dans les malaxeurs à béton

### ***I.3.3.4.2. La fumée de silice***

Le tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206/CN [14] définit les pourcentages d'utilisation de la fumée de silice dans la composition des bétons. Pour toutes les classes d'exposition, la proportion de fumée de silice est limitée à 10%, en addition à un ciment Portland de type CEM I et aux ciments Portland composés de type CEM II/A. La norme en vigueur qui traite de la fumée de silice est la norme européenne EN 13263. Cette norme est composée de deux parties:

- EN 13263-1 [60]: cette partie présente les caractéristiques physicochimiques et les critères de conformité requis par la fumée de silice pour pouvoir être utilisée en tant que produit d'addition du béton de type II conforme à la norme EN 206-1, des mortiers, des coulis ou d'autres mélanges ;

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

- EN 13263-2 [61]: cette partie décrit le système d'évaluation de la conformité de la fumée de silice et notamment la certification de conformité par un organisme de certification.

La norme NF EN 13263-1 [60] fait la distinction entre deux classes de produits suivant leur teneur en  $\text{SiO}_2$  : classe 1 pour la fumée de silice contenant plus de 85 % en  $\text{SiO}_2$ , et classe 2 pour la fumée de silice contenant entre 80 et 85 % en  $\text{SiO}_2$ .

La fumée de silice peut être utilisée en tant que constituant principal du ciment [19] et en tant qu'addition minérale [60], notamment dans la fabrication des BHP, où des résistances élevées et une faible porosité sont exigées. Sa réaction avec la chaux libérée au cours de l'hydratation du ciment Portland permet de former des silicates de calcium hydratés (CSH).

### **I.3.4. Superplastifiants à base de carboxylates d'éther**

La découverte des additifs organiques a constitué un véritable tournant dans la technologie des bétons. Apparu à la fin des années 1980, les superplastifiants ont créé une base du développement des bétons à hautes performances (BHP). En effet, la découverte des polycarboxylates (PC) au Japon, au milieu des années 80, est considérée comme une grande évolution dans le domaine des superréducteurs d'eau [62].

Les superplastifiants sont présentés en quatre groupes classés en deux catégories selon la nature du groupement anionique. La première catégorie des polymères est composée des polymères contenant des fonctions sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ) et la deuxième catégorie est munie de fonctions carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ) [63]. Dans ce travail de thèse, il est uniquement question d'étudier les superplastifiants à base de polycarboxylate d'éther.

#### ***I.3.4.1. Définition***

Les superplastifiants sont des polyélectrolytes organiques appartenant à la catégorie des dispersants polymériques. Les PC sont formés d'une combinaison de polymères (copolymères) dont le mécanisme de dispersion se fait par une répulsion combinée d'effets électrostatiques et, surtout stérique. Le groupement fonctionnel est formé d'acides métacryliques ou acryliques avec un groupement anionique actif  $\text{COO}^-$  (plus efficace que les sulfonates), et qui a été partiellement estérifié avec plusieurs chaînes latérales de PolyOxyde d'Éthylène (notées PEO). La répulsion stérique est due aux chaînes PEO qui permettent une plus forte dispersion des particules de ciment [64].

#### ***I.3.4.2. Mécanismes d'action des superplastifiants***

Le pouvoir fluidifiant des superplastifiants s'exerce par une combinaison de phénomènes physiques se produisant instantanément. Ces processus sont l'adsorption des superplastifiants,

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

la répulsion électrostatique et l'encombrement stérique [65-66]. Plus récemment, l'importance relative des effets électrostatiques et stériques a été considérée dans la répulsion de particule-particule par Uchikawa et al. [67]. Leurs conclusions sont que les forces électrostatiques jouent un rôle important dans le mécanisme de dispersion pour des superplastifiants de type polynaphtalènes sulfonates (PNS) et polymélamène sulfonates (PMS) tandis que les forces stériques sont critiques pour un superplastifiant de type PC.

Dans le cas d'un superplastifiant à base de polycarboxylate d'éther, le SP agit par le nouveau mécanisme d'action successif : la répulsion électrostatique agit immédiatement et la répulsion stérique agit au fur et à mesure que la basicité du mélange augmente. Ce qui explique le prolongement de l'ouvrabilité sans effet retardateur.

### ***1.3.4.2.1. Adsorption sur les grains de ciment***

Pour pouvoir exercer leur rôle de dispersant, ces polymères doivent d'abord s'adsorber à la surface des grains et ensuite, produire une force répulsive de type électrostatique et stérique [68]. Cette adsorption repose sur l'attraction électrostatique entre les groupements anioniques du PC ( $-\text{COO}^-$ ) et les domaines positivement chargés de la double couche électrochimique.

L'effet de dispersion des superplastifiants est lié à l'adsorption qui dépend de plusieurs facteurs tels que la quantité des C3A et les alcalins présents dans le clinker, la finesse du ciment ainsi que le type et le dosage de sulfate de calcium utilisé pour régulariser la prise [69-70]. Plus la teneur en C3A et la finesse de ciment sont élevées, plus l'effet de fluidification du superplastifiant diminue [71]. Yoshioka et al. [72] ont étudié l'adsorption de quatre types de superplastifiants sur les différentes phases pures. Ils ont montré qu'une plus grande quantité de polymère s'adsorbait sur les phases aluminates (C3A et C4AF) que sur les phases silicates (C3S et C2S). D'autres travaux avec de l'acide salicylique ont confirmé que la quantité d'adsorption sur les différents minéraux de ciment étaient dans l'ordre de C3A>C4AF>C3S [63].

Les paramètres de sa structure chimique, groupement anionique, densité de charge et longueur des chaînes carbonées, ont des répercussions sur le processus d'adsorption ; elles sont décrites ci-dessous.

**\*Le groupement anionique :** L'ancrage des polymères sur les grains de ciment a lieu par l'intermédiaire des groupements anioniques. Hirsch [74] rapporte, à ce sujet, que les groupements carboxylate s'adsorbent plus fortement que les groupements sulfonate.

**\*La densité de charges :** Plus le nombre de groupement chargé par molécule est important, meilleure est l'adsorption [75].



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

**\*La longueur des chaînes carbonées** : D'après Blask [76], les polycarboxylates ayant une longue chaîne principale et de courtes chaînes secondaires présentent l'adsorption la plus importante. D'une part, le nombre de groupes —COO- augmente avec l'allongement de la chaîne principale et, d'autre part, l'encombrement stérique généré par les longues chaînes secondaires peut gêner l'adsorption.

L'adsorption des superplastifiants est influencée par les caractéristiques physicochimiques du ciment. Il a été rapporté que l'adsorption des polymères est meilleure lorsque la finesse du ciment est élevée [77]. Par ailleurs, les différentes phases cimentaires n'adsorbent pas les mêmes quantités de superplastifiant. Cela a pour origine les différents potentiels de ces composés. D'après Yoshioka et al. [78], les phases silicates, C3S et C2S, ont un potentiel zêta négatif de l'ordre de -5 à -10 mV. Par contre, les phases aluminates, C3A et C4AF, ont un potentiel situé entre 5 et 10 mV. Les superplastifiants, négativement, ont donc une plus grande affinité pour les phases aluminates

### ***1.3.4.2.2. Répulsion électrostatiques***

En se fixant sur les grains de ciment, le superplastifiant agit par la répulsion électrostatique en neutralisant les charges électriques présentes à la surface des grains [79]. Les grains de ciment ont alors tendance à s'éloigner les uns des autres du fait qu'ils ont tous la même charge et s'entoure d'un film d'eau très mince. L'eau existante sert alors de fluidifier le béton.

L'adsorption des superplastifiants à la surface des particules de ciment est à l'origine d'un potentiel de surface important, comme en témoigne les courbes de potentiel zêta illustrées sur la figure I.9. Plus le potentiel de surface est élevé, plus la force de répulsion est grande. Une densité de charge importante du polymère permet une adsorption forte et une bonne répulsion électrostatique [80]. Uchikawa et al. [75] ont montré de cette façon que plus le nombre de groupements anioniques est élevé, plus le potentiel est important et donc plus la répulsion est forte. De même, Daimon et al. [81] ont affirmé l'importance des forces répulsives électrostatiques induites par le superplastifiant. L'addition d'un superplastifiant augmente le potentiel négatif zêta des particules de ciment, causant ainsi des forces répulsives plus importantes entre les grains de ciment.

## Chapitre I : Etude bibliographique

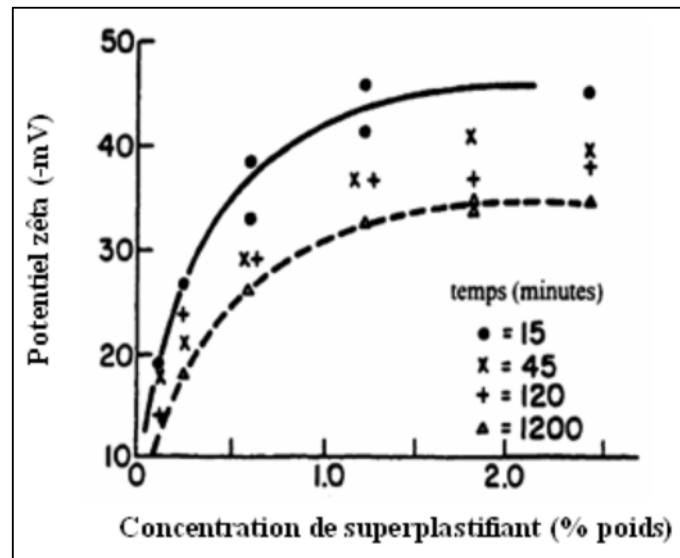


Figure I.9 Potentiel zêta des particules de ciment en présence de superplastifiant [82].

### I.3.4.2.3. Répulsion stérique

L'encombrement stérique est le type de répulsion créée par les superplastifiants de type poly carboxylate [75]. Les polymères anioniques s'adsorbent à la surface des particules et les chaînes secondaires s'étendent aux alentours en écartant les grains les uns des autres, grâce à des chaînes latérales très longues [83]. L'encombrement stérique apparaît dès que la distance entre les polymères adsorbés est inférieure à deux fois l'épaisseur des polymères [84].

Il est à noter que pour les polycarboxylates, les effets stériques sont prédominants, en particulier pour les polymères possédant de longues chaînes latérales hydrophiles. A cause de leur faible densité de charge, l'effet électrostatique de cette classe de superplastifiants est réduit par rapport à celui des polymères sulfonés [85].

### I.3.4.3. Rôle des superplastifiants

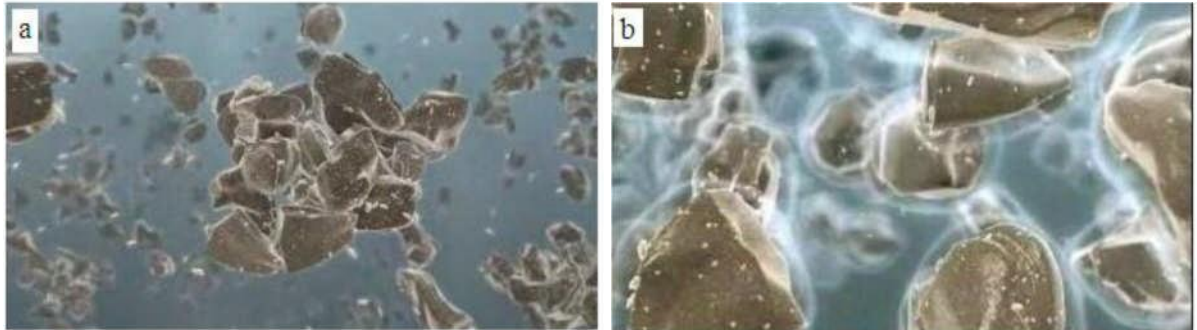
L'efficacité d'un superplastifiant dépend de sa nature chimique mais aussi de leur masse molaire [86]. Les superplastifiants constitués avec des chaînes plus longues ont des possibilités de dispersion plus élevées, alors que les polymères à chaînes plus courtes (faible poids moléculaire) ont une influence plus prononcée sur le retardement de prise [87] et une viscosité plus importante [88].

#### I.3.4.3.1. Les propriétés rhéologiques

L'action principale des superplastifiants est de défloculer les grains de ciment [85-89]. En s'adsorbant sur la surface des particules de ciment, ils en modifient leurs propriétés physiques et chimiques, d'où la dispersion et la défloculation des grains de ciment [90]. L'eau initialement piégée entre les floccs est de nouveau disponible pour l'hydratation ou pour

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

fluidifier le mélange (figure I.10). Il devient donc possible de fabriquer des bétons très fluides, même avec moins d'eau qu'il en faut pour hydrater le ciment. Ceci conduit à fabriquer des bétons à faible rapport E/C mais faciles à mettre en place [91].



*Figure I.10 Schéma de la structure d'une pâte de ciment : a) floculée (sans superplastifiant), b) dispersée (avec superplastifiant) [92].*

### **I.3.4.3.2. Propriétés mécaniques**

Puertas et al. [69] ont affirmé que l'utilisation d'un superplastifiant à base de polycarboxylate à des faibles concentrations améliore la résistance à la compression en diminuant la porosité de la pâte. La présence de ce superplastifiant favorise l'hydratation du ciment et contribue au développement des résistances mécaniques. Selon [93] la présence de la mélamine à des faibles concentrations (<1%) améliore la résistance mécanique du mortier lorsqu'il est utilisé.

### **I.3.4.3. La durabilité**

Il suffit de reconnaître que les superplastifiants en particulier, s'ils sont bien utilisés, sont des constituants essentiels pour des bétons durables. Il est possible de confectionner des bétons imperméables et résistants aux agents chimiques grâce aux superplastifiants et un rapport E/C très bas ( $\leq 0.35$ ).

### **I.3.5. Effet du rapport E/C sur les propriétés des matériaux cimentaires**

Le dosage en eau est un facteur très important de la composition du béton, il est quantifié par le rapport  $E_{eff}/C$  (masse en eau efficace par rapport à celle du ciment). L'eau sert à l'hydratation du ciment et à l'ouvrabilité (pompage, et mise en œuvre) du béton ou mortier frais. Généralement le rapport E/C contrôle la concentration des ions dans la solution de pore. Si la quantité d'eau est insuffisante, il subsiste des poches d'air entre les granulats et le béton devient poreux. Si l'eau est excédentaire, il se forme des « vides d'eau » lors de l'évaporation de l'eau. Le rapport E/C est un paramètre important, mais pas le seul à impacter la résistance en compression [94].

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***I.3.5.1. Effet d'un rapport E/C élevé***

L'augmentation du rapport E/C dans la formulation du béton conduit à une augmentation de la fluidité et parallèlement la porosité. Par exemple, avec un  $E_{\text{eff}}/C$  couramment utilisé (0,55) on estime que la moitié de l'eau de gâchage sert à l'hydratation du ciment, l'autre moitié est une eau de mouillage interstitielle qui contribue à la plasticité du béton requise pour sa mise en œuvre. Alors que le processus de durcissement du ciment est accompagné par l'évaporation de l'eau qui en excès, ceci crée des pores dans le produit final. Donc l'augmentation de la quantité d'eau implique inévitablement l'augmentation de la porosité.

### ***I.3.5.2. Effet d'un faible rapport E/C***

La diminution du rapport E/C rend le matériau cimentaire difficile à mettre en place. La surface de chaque grain de ciment contient des charges électriques libres. Les charges opposées s'attirent mutuellement. Au contact de l'eau, les grains s'agglomèrent alors en floculats. L'eau de gâchage qui se trouve entre ces floculats sera toutefois emprisonnée. A partir de ce moment, elle ne contribuera plus à la fluidité de la pâte de ciment. La nécessité de réduire la quantité d'eau de gâchage pour diminuer la porosité, pour améliorer les performances des bétons, amène à utiliser un fluidifiant.

Pour un faible rapport E/C, Chandra et Bjomstrom [95] ont montré que la surface des phases interstitielles particulièrement de C3A et C4AF est couverte par le superplastifiant adsorbé ; ce dernier devient plus petit dans la solution au niveau des pores. Mais avec une augmentation du rapport E/C, plus d'alite s'hydrate et de ce fait plus ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont produits. La saturation de chaux dans la solution de pore augmente, empoisonne le processus d'hydratation et plus tard augmente la fluidité.

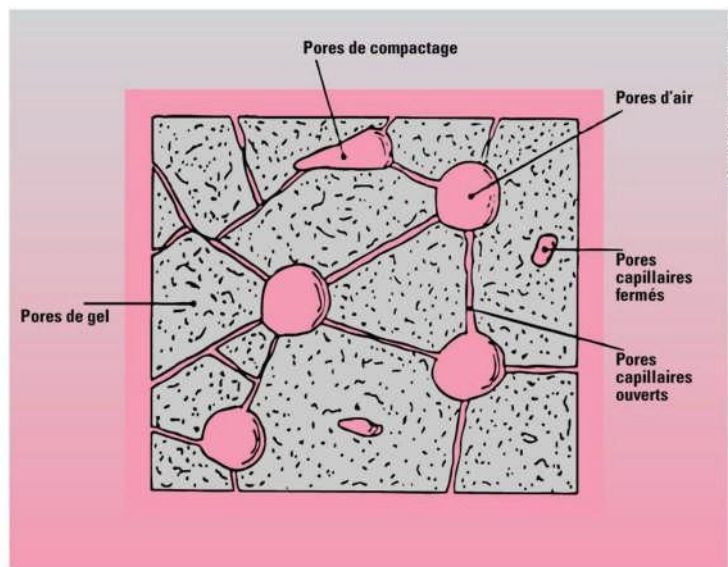
## **I.4. Propriétés de transport d'un mortier à hautes performances**

La durabilité d'une structure est en partie liée à la résistance qu'offrent les matériaux poreux constitutifs à la pénétration des agents agressifs. Si la porosité est le paramètre principal de cette résistance, deux autres grandeurs physiques sont importantes : la perméabilité et la diffusivité du matériau. Celles-ci sont considérées comme des indicateurs principaux de durabilité. Ils dépendent fortement du réseau poreux, de sa connectivité et de la teneur en eau du matériau [96]. Pour diminuer la porosité capillaire et son interconnexion il faut réduire le rapport E/C et soigner la cure [97].

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### **I.4.1. Porosité**

Le béton est un matériau composite dans lequel les granulats sont liés par une pâte de ciment hydratée. La quantité d'eau requise pour les réactions d'hydratation représente environ 25 % de la masse de ciment. Cependant, une quantité d'eau supplémentaire est nécessaire afin d'obtenir une ouvrabilité satisfaisante du béton frais lors des opérations de mise en place. A long terme, l'excès d'eau s'évapore, laissant des vides dans le béton. La structure poreuse des bétons est constituée de pores capillaires et de pores d'hydrates (figure I.11). Les pores capillaires influencent fortement les propriétés de transfert des bétons surtout lorsqu'ils sont interconnectés.



*Figure I.11 Types de pores dans la pâte de ciment durcie [97].*

#### ***1.4.1.1. Les pores du gel***

Les pores du gel se forment au cours de la réaction du ciment avec l'eau (hydratation). Pour être complète, cette réaction a besoin d'une quantité d'eau égale à 40% du poids du ciment ( $E/C = 0,40$ ). Mais seuls les 25% de cette eau sont liés chimiquement, le reste se retrouve dans les pores du gel. Le volume total diminue quand l'hydratation progresse. Ce phénomène appelé retrait chimique entraîne la formation de pores d'un diamètre de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  qu'on ne peut donc pas distinguer visuellement des pores capillaires. Après hydratation complète, leur volume est de  $6\text{cm}^3$  par 100g CP c.-à-d., suivant le facteur  $e/c$ , environ 7% du volume de la pâte de ciment ou 2% de celui du béton.

#### ***1.4.1.2. Les pores capillaires***

Les pores capillaires sont dus à la quantité d'eau excédentaire. Leur volume correspond donc à celui de l'eau de gâchage qui n'a pas été utilisée pour l'hydratation, c.-à-d. celle qui dépasse

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

40% du poids du ciment (e/c 0,40). Cette eau en excédent a été ajoutée au béton pour le rendre maniable si on n'a pas voulu atteindre ce but par l'utilisation d'adjuvants. Ainsi, par exemple, un béton CP 300 de e/c 0,60 a un excédent d'eau de  $0,20 \times 300 \text{ kg} = 60 \text{ kg}$ , c.-à-d. qu'il peut s'y former des pores capillaires d'un volume de  $60 \text{ l/m}^3$  (6%). En pratique ce volume est encore plus grand car le ciment n'est jamais complètement hydraté.

### ***I.4.1.3. Les macropores***

Les pores les plus gros (macropores) se forment par ségrégation, inclusion d'air, mauvais compactage, coffrages non étanches, etc.

### **I.4.2. Porosité ouverte à l'eau**

La capillarité de la pâte de ciment est le facteur déterminant pour le déplacement de l'eau liquide dans la masse de béton. Cette eau se meut lentement, d'autant plus lentement que les pores sont plus fins. Sa vitesse est une valeur caractéristique du matériau en ce qui concerne tous les phénomènes dans lesquels le déplacement d'eau joue un rôle, comme la compacité, la résistance au gel, la pénétration de chlorure, l'efflorescence etc [98].

### **I.4.3. Absorption d'eau par capillarité.**

Le rôle de l'eau dans le mécanisme de la détérioration des matériaux de construction poreux a été identifié depuis longtemps. Sa pénétration dans les matériaux de construction fournit un mécanisme et un chemin pour la pénétration des matériaux agressifs qui peuvent causer la corrosion du renfort en acier dans les bétons [99]. L'absorption d'eau à l'intérieur du béton sec est connue pour dépendre de deux paramètres majeurs, la porosité effective du béton et la vitesse d'absorption par remontée capillaire (absorptivité).

Si l'on peut observer un phénomène de capillarité sur un objet, c'est que ce dernier comporte un système de pores capillaires. La capillarité est mise en évidence quand le réseau de pores est ouvert à la surface et qu'il est mis en contact avec un liquide. Le liquide monte alors à l'intérieur de l'objet sans l'action de forces extérieures. Ce phénomène d'absorption (effet de succion) est caractérisé par la hauteur et la vitesse d'ascension [100].

### **I.4.4. Effet de la porosité sur la durabilité**

La porosité d'un matériau cimentaire est un paramètre de premier ordre dans la durabilité du béton. Elle est habituellement utilisée pour évaluer et prédire la durabilité du béton, et représente la part de vide contenu dans le matériau à l'état durci. La porosité est donc un facteur important de la qualité du matériau. Elle détermine notamment la résistance, la teneur en eau, la compacité et la durabilité.

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

Le béton est donc un matériau composite poreux, dont les performances varient en fonction de sa porosité capillaire et donc de l'excès d'eau nécessaire à la maniabilité du béton frais [101]. Ce qu'il faut retenir dans les ciments, c'est que la porosité augmente avec le rapport eau / liant et diminue avec l'hydraulicité, la résistance mécanique diminue avec la porosité et augmente avec l'hydraulicité.

Dans une pâte de ciment Portland, d'un rapport E/C de 0.5, la porosité totale représente entre 25 et 30 % du volume et la taille des pores varie du nanomètre à quelques millimètres [102]. A titre d'exemple, la porosité d'un béton courant est de l'ordre de 15% à 28 jours, celle d'un béton à hautes performances de 10 à 12 % et celle d'un béton à très hautes performances peut varier entre 7 et 9% [103].

Les principaux facteurs prépondérants au niveau de la formulation d'un béton pour obtenir une compacité élevée sont : un dosage en ciment adéquat ; une faible teneur en eau ; une granulométrie comportant des éléments fins, en quantité suffisante pour remplir les espaces entre les plus gros granulats ; l'optimisation de la vibration, du traitement thermique éventuel et de la cure.

### **I.5. Action de l'eau de mer sur les matériaux cimentaires**

#### **I.5.1. Définition**

L'attaque des matrices cimentaires par l'eau de mer combine des agressions de nature différentes menées par les chlorures, les sulfates et le gaz carbonique. A ces agressions d'origines chimiques, l'eau de mer est source d'agressions physiques et mécaniques. La houle et les vagues sont des sollicitations mécaniques qui peuvent abraser la surface de la structure en béton. L'alternance des marées provoque, dans la zone de marnage, des cycles de mouillage/séchage. A l'agression physico-chimique que subit la matrice s'ajoutent, en outre, les dommages liés à la corrosion des armatures (figure I.12).

Dans la zone immergée, le béton est constamment saturé. L'agression chimique due à l'eau de mer y est prépondérante. Cette zone se caractérise par une évolution importante de la microstructure de la pâte de ciment. En particulier, il se forme à la surface du matériau des couches de carbonates de calcium (calcite et aragonite) et d'hydroxyde de magnésium, qui ont tendance à imperméabiliser la paroi. Plus en profondeur, sur une épaisseur plus ou moins importante le matériau subit une attaque sulfatique.

Dans la zone de marnage, puisque le matériau est partiellement soumis à l'eau de mer, les couches protectrices de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium ont une épaisseur plus faible. Le matériau est soumis à une agression mécanique provoquée par les vagues, et

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

par des cycles de mouillage/séchage, ce qui se traduit par l'apparition de fissures et par une abrasion de la surface.

En partie totalement émergée, le matériau est soumis aux embruns et par conséquent à une alternance de cycles de séchage/humidification, initiant la corrosion des armatures en béton armé qui induisent une fissuration du matériau [102].



*Figure I.12 Photographie des Dalots utilisés au large de la mer au niveau de la commune de Tipaza.*

La salinité moyenne de l'eau de mer est 35g/l et son pH est proche de 8,2. Les gaz dissous comprennent principalement : 64% d'azotes, 34% d'oxygène ; 1,8% de dioxyde de carbone (soit 60 fois la proportion de ce gaz dans l'atmosphère terrestre) [103]. La salinité peut varier de 10g.l<sup>-1</sup> dans la mer Baltique, à 40 g.l<sup>-1</sup> dans la mer Rouge, voire pratiquement 400 g.l<sup>-1</sup> dans les mers Caspienne et Morte. L'océan Atlantique a une salinité proche de 35g.l<sup>-1</sup> et la mer Méditerranée 40 g.l<sup>-1</sup>. Suivant les régions du monde, l'eau de mer peut avoir des compositions chimiques différentes (tableau I.2).

*Tableau I.2 Composition chimique standard des eaux de mer [103]*

Espèce ionique	Méditerranée	Atlantique	Concentration [g/l]
Cl <sup>-</sup>	21,4	17,8	20,06
Br <sup>-</sup>	0,07	0,2	/
SO <sub>4</sub> <sup>z-</sup>	3,06	2,5	2,81
CO <sub>3</sub> <sup>z-</sup>	/	/	0,14
Na <sup>+</sup>	11,6	10	11,16
K <sup>+</sup>	0,4	0,3	0,41
Ca <sup>2+</sup>	0,47	0,4	0,42
Mg <sup>2+</sup>	1,8	1,5	1,34



## Chapitre I : Etude bibliographique

### I.5.2. Agressions par l'eau de mer

La composition d'une eau de mer est très différente de la solution interstitielle d'une pâte de ciment Portland. Comme pour la lixiviation à l'eau pure, à cause de ces différences de composition, des échanges ioniques vont se mettre en place. L'arrivée dans la matrice cimentaire d'ions étrangers tels que les ions magnésium ou carbonates conduit à la formation de nouvelles espèces, tandis que l'augmentation de la concentration d'ions déjà présents tend à sursaturer la solution interstitielle et par conséquent à précipiter des espèces solides dans un milieu rigide. Les différentes zones et les processus d'attaque du béton par l'eau de mer, sont illustrés dans la figure I.13.

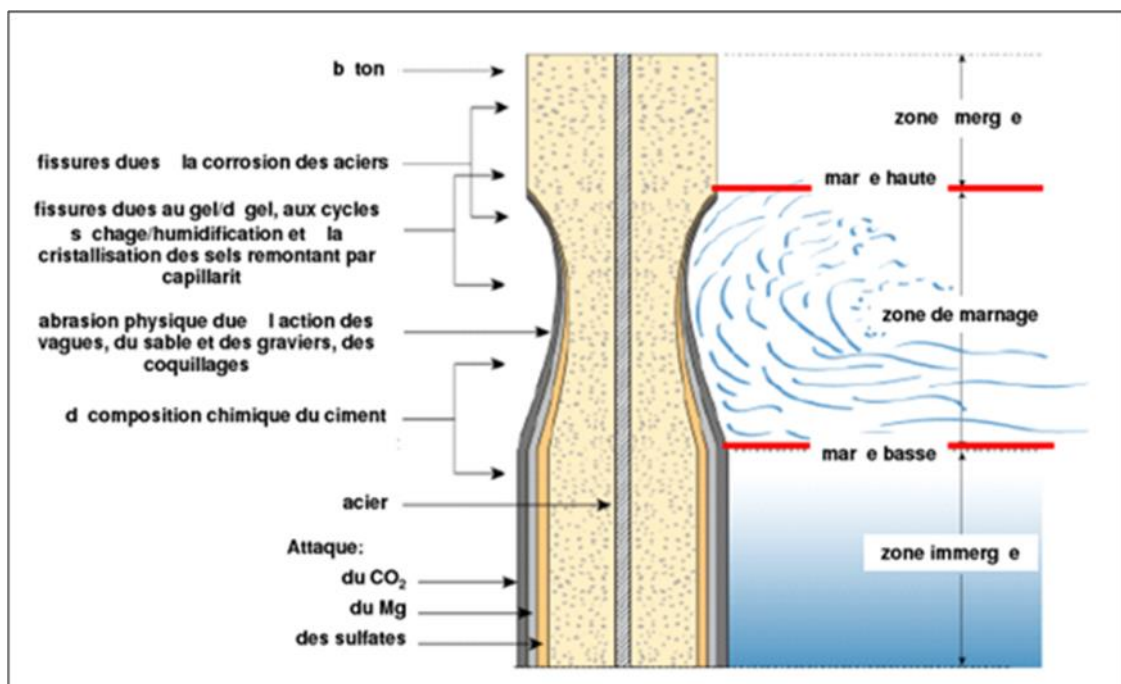


Figure I.13 Représentation schématique des différents processus d'attaque du béton par l'eau de mer d'après Mehta [104].

Pour évaluer la durabilité d'un matériau cimentaire dans un milieu marin, il est nécessaire de connaître les mécanismes susceptibles de conduire à sa dégradation, et la résistance du matériau vis-à-vis de ces dégradations.

### I.5.3. Agression chimique des matériaux cimentaires par l'eau de mer

L'attaque des matériaux cimentaires par l'eau de mer résulte de plusieurs mécanismes physicochimiques complexes plus ou moins simultanés et interdépendants [104] résumés par la Figure I-14. Mais, Il s'est avéré que les sels de magnésium ( $MgSO_4$  et  $MgCl_2$ ) sont considérés comme les éléments les plus agressifs [105]. Néanmoins, l'effet global n'est ni la somme des effets individuels, ni proportionnel à une action isolée donnée. Les principaux mécanismes d'une agression chimique mis en jeu sont les suivants :

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

1. dissolution de la portlandite et lixiviation de la chaux des C-S-H ;
2. La substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  avec précipitation de brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , insoluble, et transformation progressive des C-S-H en C-M-S-H, sans propriétés liantes ;
3. formation de monochloroaluminates de calcium  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Précipitation de gypse secondaire  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;
4. formation d'ettringite  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  expansive par réaction des sulfates avec les aluminates du ciment et par transformation des chloroaluminates ; cristallisation de calcite ou d'aragonite  $\text{CaCO}_3$  ;
5. formation de thaumasite  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

L'ensemble de ces réactions se traduit par un accroissement de la porosité du béton, par des gonflements et des fissurations, fortement aggravés par les cycles climatiques, les effets mécaniques des vagues et éventuellement par la corrosion des armatures.



*Figure I.14 Béton dégradé en zone de marnage (© Hervé Barreda, CEREMA) [106].*

### ***1.5.3.1. Attaques par les chlorures***

Les ions chlorures présents dans les ouvrages en environnement marin constituent un facteur important de risque pour le béton armé : ils pénètrent, en effet, dans le béton et peuvent provoquer la corrosion des armatures. Suivant le type d'exposition, différents mécanismes de transports des ions chlorures sont considérés. On distingue les zones submergées, pour lesquelles le béton est saturé, ce qui conduit à un transport des chlorures uniquement par diffusion, de celles où le transport se fait par diffusion et convection lorsque le béton n'est que partiellement saturée (zone de marnage) [106].

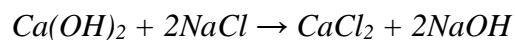
## **Chapitre I : Etude bibliographique**

Lorsque les ions  $\text{Cl}^-$  pénètrent dans la solution interstitielle, ils réagissent dans un premier temps avec le C3A non hydraté pour former des monochloroaluminates ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), ce qui représente une modification positive de la microstructure du béton [91]. Cette réaction, qui consomme des chlorures permet de réduire le taux d'ions libres, ce qui retarde le risque de corrosion des aciers. Mais cette protection peut être déstabilisée par une action sulfatique associée qui, réagissant avec le monochloroaluminate de calcium, peut produire de l'ettringite ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) susceptible de produire une expansion. Lorsque les ions chlore atteignent les armatures de béton armé, il y a un risque de corrosion de ces armatures et par conséquent de fissuration du béton.

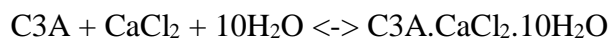
### ***1.5.3.1.1. Chlorure de sodium***

L'action du chlorure de sodium sur la matrice cimentaire est double :

1- Consommation des ions calcium de la portlandite et des C-S-H par formation de chlorure de calcium soluble :

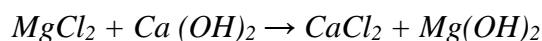


2- Formation de monochloroaluminate de calcium  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , par réaction des chlorures avec l'aluminate tricalcique C3A.

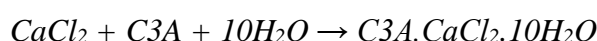


### ***1.5.3.1.2. Chlorure de magnésium***

Comme le chlorure de sodium, ce sel exerce une action dissolvante sur la chaux. Mais le gel alors en solution conduit à la formation de brucite [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] qui, précipitée à la surface du béton, peut ralentir la pénétration des ions agressifs dans le béton (figure I.15). La formation de brucite et de calcite à la surface du béton peut avoir un effet atténuateur [107].



Comme pour le chlorure de sodium, la réaction du chlorure de magnésium avec les aluminates provoque la formation de monochloroaluminate de calcium.



## Chapitre I : Etude bibliographique

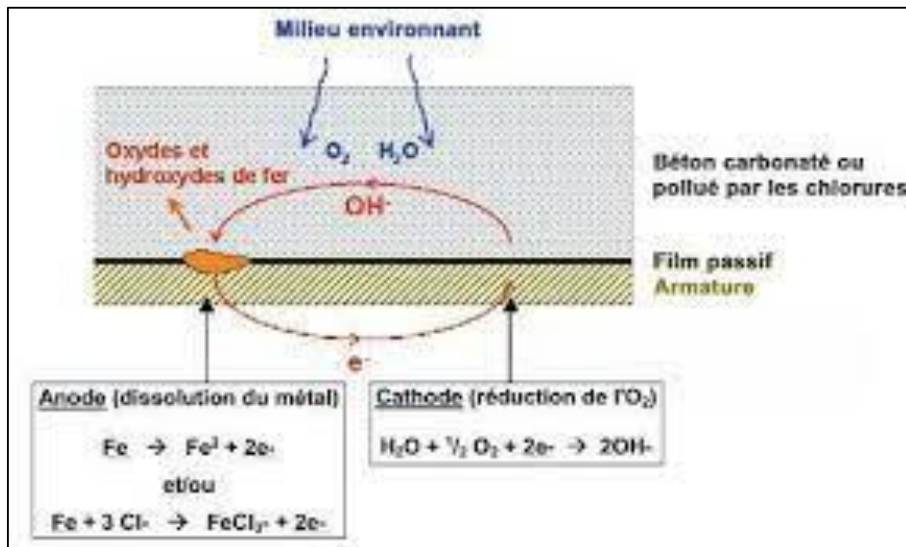


Figure I.15 Actions des chlorures contenus dans l'eau de mer sur le béton.

### I.5.3.2 Attaques par les sulfates

Les dégâts par gonflement dû aux sulfates comptent parmi les dégâts du béton les plus connus. En dépit de longues années de recherche, les causes de ce gonflement ne sont pas encore complètement élucidées. On peut cependant tenir pour certain que la formation d'ettringite est la cause principale des dégâts dus aux sulfates (figure I.16).

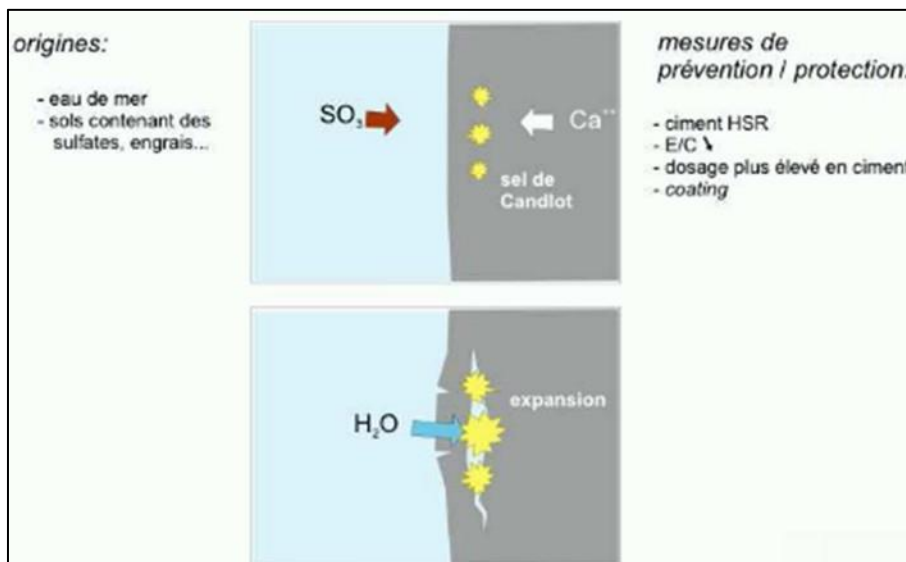


Figure I.16 Actions des sulfates contenus dans l'eau de mer sur le béton.

### I.5.4. Paramètres contrôlant la durabilité du béton en milieu marin

Des dégradations peuvent apparaître très rapidement (5 à 10 ans) dans le cas d'ouvrages mal conçus (mauvais recouvrement des armatures) ou fabriqués avec un béton de mauvaise qualité [109]. Par contre, un béton bien formulé, mis en place correctement et suivi d'une cure adéquate possède généralement une très bonne durabilité face à l'eau de mer.

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### ***1.5.4.1. Type de ciment***

L'objectif est la formulation d'un béton très peu poreux /imperméables pour être très résistant à la pénétration des chlorures, principal enjeu en milieu marin, mais également résistant à la carbonatation, et permettant des travaux à la mer (béton rapidement immergé). Par ailleurs, l'utilisation de ciments renfermant des teneurs significatives en additions minérales, tels que les CEM III ou CEM V, permet d'accroître la résistance chimique des bétons, car leur hydratation forme peu de portlandite.

Dans le cas des ciments PM (pour travaux à la mer), on cherchera à avoir des teneurs en  $\text{C}_3\text{S}$  et en  $\text{C}_3\text{A}$  limitées car ce sont principalement eux qui réagissent et cristallisent avec les sels de mers ou forment l'ettringite conduisant à la fissuration ou l'éclatement du béton. De même, on essaiera de limiter la teneur en  $\text{C}_3\text{S}$  afin de réduire la production de portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), sensible à la carbonatation et favorisant les pores du béton. Le rapport  $\text{C}_3\text{A} / \text{SO}_3$  doit être inférieur à 3 ( $\text{C}_3\text{A} / \text{SO}_3 < 3$ ) [110].

### ***1.5.4.2. Addition minérale***

Pour améliorer les caractéristiques globales des ciments dans le cadre des ouvrages maritimes, des additions minérales spécifiques sont recommandées. Une forte diminution de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peut diminuer le pH. L'utilisation intensive de ces additions permet la création des bétons de bas pH. Un pH trop bas protège cependant beaucoup moins bien les armatures par effet de passivation. L'expérience européenne montre que les liants contenant une forte teneur en laitiers (> 60 %) ont un bon comportement en eau de mer.

Chaid et al. (2008) [111] ont étudié l'effet du calcaire finement broyé ( $\text{SSB} = 16\ 000\ \text{cm}^2/\text{g}$ ) sur la durabilité d'un béton ordinaire ( $\text{E}/\text{C} = 0.5$ ) conservés une année dans l'eau de mer. Il a noté que l'eau de mer agit sur les éprouvettes de béton sans fines, en donnant naissance à des "CSH" d'aspect très largement modifié. En ce qui concerne le béton de fines calcaires, l'ettringite secondaire est quasi inexistante, suite à la densification de la matrice et l'obturation des pores. Ils ont aussi observé de la portlandite qui s'est carbonatée sur la surface du béton, la taille est plus réduite pour le béton avec fines. Tandis que, la surface est assez dégradée dans le cas du béton sans fines laissant apparaître une partie des CSH.

## Chapitre I : Etude bibliographique

### I.5.4.3. Rapport E/C

Un rapport E/C faible diminue la porosité, la perméabilité et retarde la pénétration des ions agressifs. Un superplastifiant réducteur d'eau est souvent utilisé dans les bétons à haute performance, et permet la diminution du rapport Eau/liant (de 10 à 30%) en facilitant l'hydratation du ciment, et une augmentation très importante de l'ouvrabilité du béton. Ceci est une caractéristique souvent recherchée pour les ouvrages maritimes dont les conditions de mise en œuvre, comme le coulage de pièce volumineuses et complexes, nécessitent des bétons avec une bonne ouvrabilité.

## I.6. Lixiviation des matériaux cimentaires

### I.6.1. Définition

Le phénomène de lixiviation des bétons correspond à un lessivage des hydrates de la pâte de ciment (portlandite, ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté, C-S-H) au contact de milieux fluides.

La lixiviation se produit dès que le béton est en contact avec une eau dont le pH est inférieur au pH de la solution interstitielle (figure I.17). Les constituants hydratés de la pâte de ciment forment un milieu basique, le pH de la solution interstitielle est de l'ordre de 13. Dans ces conditions, la majorité des milieux fluides présentent un caractère acide vis-à-vis du béton, entraînant ainsi des déséquilibres chimiques susceptibles d'aboutir notamment à une mise en solution des hydrates. Le pouvoir lixiviant d'un milieu est proportionnel à son acidité vis-à-vis du béton.

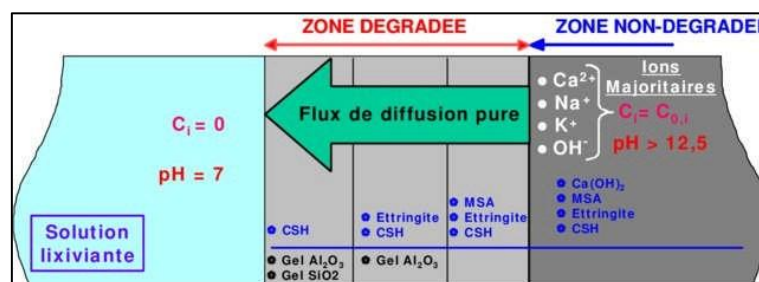


Figure I.17 Modèle de dégradation des matrices cimentaires lixiviées par l'eau [112].

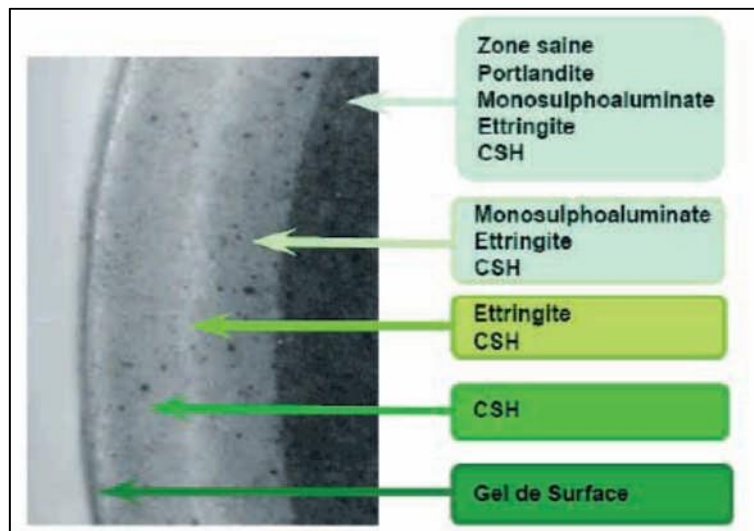
### I.6.2. Mécanisme de dégradation par lixiviation

Le phénomène de lixiviation ne constitue qu'une composante de la dégradation des bétons par les milieux fluides. Il apparaît néanmoins délicat de dissocier de la lixiviation, la précipitation éventuelle de composés potentiellement expansifs ; ces derniers constituent souvent une conséquence de la lixiviation. Ajoutons à ceci, les phénomènes mécaniques liés à l'action érosive de leur circulation sur le béton, et aussi les phénomènes physiques permettant le

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

transport des espèces ioniques sous l'effet de gradients de concentration (diffusion) ou de pression (perméation) [113]. A cause des gradients de concentration, les ions présents dans la solution interstitielle de la pâte de ciment se déplacent par diffusion vers la solution agressive, créant ainsi des déséquilibres entre la phase liquide et la phase solide du matériau. Des réactions chimiques de dissolution/précipitation provoquées par les variations de concentrations se produisent alors.

La lixiviation des bétons sous l'action de milieux fluides à caractère acide, conduit à une dissolution progressive des constituants de la pâte de ciment (figure I.18). La portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$  est préférentiellement mise en solution car, parmi les différents constituants hydratés de la pâte de ciment, c'est elle qui présente la solubilité la plus importante aux températures ordinaires. Après dissolution de la portlandite, les autres hydrates tels que les aluminates de calcium, le monosulfo-aluminate de calcium hydraté, l'ettringite et les silicates de calcium hydratés (C-S-H) font l'objet, à leur tour, d'une dissolution progressive. Ceci entraîne la formation de zones à minéralogies constantes délimitées par des fronts de dissolution [113].



*Figure I.18 Zones à minéralogie constante d'un matériau cimentaire attaqué par un fluide acide [113].*

Dans son travail de thèse, Guillon (2007) [114] a étudié la lixiviation des pâtes de ciment durcies par de l'eau pure. Des études précédentes [112, 115] ont mis en évidence une dissolution progressive des principaux hydrates : d'abord la portlandite, qui est l'hydrate le plus soluble, puis le monosulfoaluminate de calcium, et enfin l'ettringite. Après que la portlandite soit totalement dissoute, les C-S-H se décalcifient jusqu'à former, dans l'état ultime de dégradation un gel de silice. Dans un autre travail, Rosière (2007) [116] a étudié

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

l'effet de l'acide nitrique sur la lixiviation d'un béton ordinaire par l'essai de lixiviation à pH constant.

### **I.6.3. Lixiviation par l'eau de mer**

La pâte de ciment durcie étant d'une composition complexe, elle peut engendrer de multiples réactions. Rappelons que la pâte de ciment durcie résulte de la réaction du ciment Portland avec l'eau. Au cours de cette réaction, les composants principaux, le C3S et C2S, se transforment en silicate de calcium hydraté (CSH) et en hydroxyde de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>). Une partie de l'hydroxyde de calcium est nécessaire pour l'hydratation de C3A et C4AF, le reste se trouvant en solution dans l'eau interstitielle, ou sous forme solide dans la pâte de ciment durcie. L'hydroxyde de calcium est associé à de nombreuses réactions de la pâte de ciment durcie, et il est souvent responsable des dégâts constatés sur le béton.

Les sels dissous dans l'eau de mer, particulièrement les sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{MgSO}_4$  et les chlorures  $\text{Cl}^-$  et  $\text{MgCl}_2$  réagissent avec les constituants du ciment. On distinguera l'action des sulfates et l'action des chlorures, mais les effets sont équivalents :

- Réaction de lixiviation du  $\text{MgCl}_2$  et du  $\text{MgSO}_4$  avec la portlandite du ciment:  $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Cela entraîne la lixiviation, c'est-à-dire la dissolution de la portlandite. En outre, cela conduit à la formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

- Réaction de précipitation du  $\text{MgSO}_4$  avec la partie d'aluminate tricalcique  $\text{C}_3\text{A}$  du clinker:  $\text{MgSO}_4 + \text{C}_3\text{A}$ . Cela entraîne la formation d'un gel appelé gel de Friedel qui par apport des sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{MgSO}_4$  produit de l'ettringite ayant la particularité d'être expansif et pouvant donc conduire au gonflement voire l'éclatement du béton.

Le phénomène de lixiviation ne constitue qu'une composante de la dégradation des bétons par le milieu marin. Il est délicat de dissocier la lixiviation de la précipitation éventuelle de composés potentiellement expansifs [117].

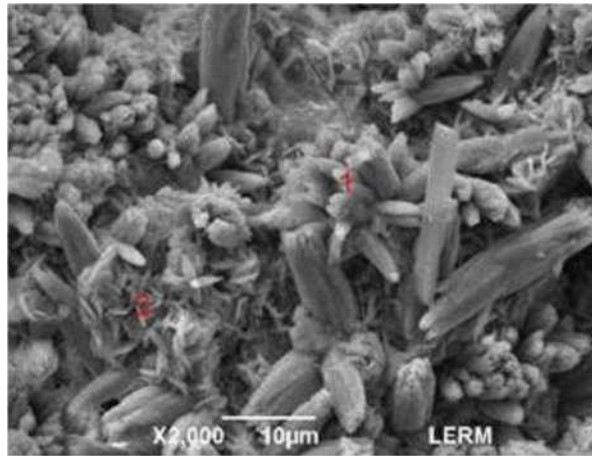
#### ***I.6.3.1. Lixiviation par les chlorures de sodium***

La fixation des chlorures par le C3A donne le monochloroaluminate de calcium (C3A.CaCl<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O) qui réduit le taux d'ions libres de chlorure, ce qui retarde le risque de corrosion des aciers. Mais cette protection peut être déstabilisée par une action sulfatique associée qui peut produire de l'ettringite susceptible de produire une expansion. Dans les zones d'aspersion et de marnage, à côté de l'action chimique sur la matrice cimentaire, les cycles de dissolution-cristallisation du chlorure de sodium, peuvent mener à des pressions de



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

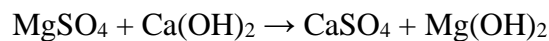
cristallisation qui provoquent un écaillage de surface (figure I.19). Il s'agit d'un phénomène de lixiviation de la chaux qui accroît la porosité du béton.



*Figure I.19* Néoformation de carbonate de calcium dans la fissure : (1) carbonate de calcium, (2) MSH [Setec lerm].

### **I.6.3.2. Lixiviation par les sulfates de magnésium**

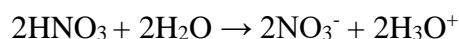
Le sulfate de magnésium peut réagir avec la portlandite pour donner naissance au gypse et à l'hydroxyde de magnésium. D'autre part, le gypse secondaire peut réagir avec le C3A pour former l'ettringite qui est un produit expansif. Vu que le sulfate de calcium est un produit facilement soluble dans l'eau, il peut être facilement lixivié selon la réaction suivante :



### **I.6.4. Lixiviation par la solution d'acide nitrique**

Les milieux acides susceptibles d'être agressifs pour le béton et provoquer une lixiviation débutent aux eaux pures, s'étendent aux eaux douces, peu ou beaucoup chargées en dioxyde de carbone, puis aux pluies acides, pour s'achever aux acides minéraux et organiques, en y incluant les eaux résiduaires.

L'acide nitrique est un composé chimique de formule  $\text{HNO}_3$  (figure I.20); un acide fort incolore lorsqu'il est pur, trouvé dans la nature sous forme de sels (nitrates). Cet acide minéral fort (de  $\text{p}K_a = -1,37$ ) est en pratique utilisé en solution aqueuse concentrée. Il était autrefois appelé *acide azotique* par les chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle, mais aussi jadis *esprit de nitre*. Par sa capacité à séparer l'or de l'argent par dissolution de ce-dernier, il était auparavant appelé "eau-forte". La dissolution de l'acide nitrique dans la solution aqueuse est comme suite :



## Chapitre I : Etude bibliographique

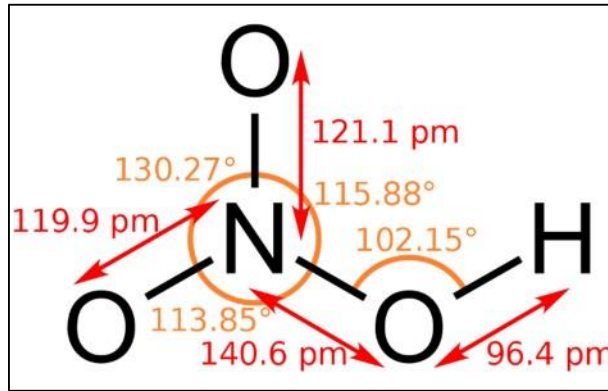
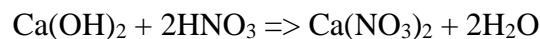


Figure I.20 Longueurs et angles de liaison de la molécule d'acide nitrique, déterminés à partir de spectres micro-ondes (spectroscopie rotationnelle) [118].

Pour un même béton et un même ciment, la cinétique de dégradation par les phénomènes de lixiviation peut être extrêmement variable en fonction de la nature du milieu fluide considéré, et en particulier du pH (la cinétique étant d'autant plus rapide que le pH est faible). Cette cinétique, gouvernée par des lois de diffusion, évolue en racine carrée du temps [119]. En l'occurrence, l'acide nitrique forme avec la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) contenu dans la pâte de ciment durcie des composés facilement solubles selon la réaction suivante:



Un travail expérimental a été mené par Barbhuiya et Kumala (2017) [120], ils ont étudié le comportement du béton dans un environnement contenant 3 % d'acide sulfurique et 1,5 % d'acide nitrique dans lequel le ciment a été substitué par les cendres volantes, l'affaissement du béton est gardé constant ( $\text{Aff} = 100 \text{ mm}$ ) par utilisation d'un superplastifiant. Un autre travail est réalisé par Omrane et al. (2015) ; il porte sur l'effet des acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ ) à 3 % sur la perte de masse des mortiers cimentaires ( $\text{E/C} = 0.5$ ) [121]. Belbachir et al. (2018) ont mené une étude expérimentale sur l'effet de la FS à 5% sur la durabilité d'un mortier de réparation ( $\text{E/C} = 0.5$ ) exposés à une solution d'acide  $\text{HNO}_3$  3 à 8% [122].

### I.6.5. Conséquence de la lixiviation

Les conséquences de l'attaque des bétons par des solutions acides, peuvent conduire à une augmentation de la porosité due à la lixiviation des hydrates de la pâte de ciment, éventuellement associée au développement d'une microfissuration en relation, le cas échéant, avec la formation de composés expansifs tels que l'ettringite secondaire par exemple. Cette modification de la microstructure des bétons entraîne donc une modification des performances mécaniques dans la zone d'interaction entre le milieu agressif et le béton, par rapport aux

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

caractéristiques d'origine du matériau : diminution des résistances à la compression et à la traction, diminution du module de Young, augmentation du fluage [119].

A titre d'exemple, des essais réalisés au laboratoire sur des pâtes de ciment, des mortiers ou des bétons, au cours de différents travaux de doctorat, montrent, pour des mélanges à base de ciment de type CEM I, des pertes de résistances à la compression de l'ordre de 70 à 80 %, associées à une diminution du module de Young de l'ordre de 60 à 70 % et une augmentation de la porosité d'environ 50 % en relatif. Dans le cas de mélanges à base de ciments renfermant des additions minérales, la diminution des performances mécaniques et l'augmentation de la porosité, bien que significatives, sont plus limitées. Cette différence met en évidence l'importance de la quantité de portlandite dans le matériau, cette dernière correspondant à l'hydrate le plus soluble dont la lixiviation crée une porosité de dimension plus importante que celle liée à la décalcification des C-S-H [119].

### **I.6. Conclusion**

Dans cette revue bibliographique, notre objectif était de définir les différents constituants des mortiers à hautes performances, les mécanismes d'action. Elle montre l'intérêt de l'incorporation des additions minérales et des additifs organiques dans les matrices cimentaires, il importe de passer en revue les connaissances actuelles les plus pertinentes sur leurs actions dans les matériaux cimentaires afin d'éclaircir en particulier comment elles contribuent à l'amélioration des propriétés de durabilité.

Notre recherche bibliographique s'appuie sur les études les plus récentes dans le domaine de la durabilité des matériaux cimentaires ainsi que sur la normalisation. La lecture critique a permis de dégager les principaux arguments sur lesquels nous appuyons notre approche méthodologique pour la formulation des mortiers à hautes performances incorporant des additions minérales actives et des superplastifiants. Alors que la formulation des bétons durables reste actuellement une des difficultés majeures à son développement et utilisation.

En considérant le grand littoral de notre pays, le développement d'infrastructure en plein essor et le développement du tourisme maritime, il est d'une importance considérable d'investir dans l'axe de recherche qui traite de la durabilité des matériaux cimentaires dans le milieu maritime. L'eau de mer est considérée chimiquement agressive pour les matériaux cimentaires. Le lessivage des hydrates de la pâte cimentaire par les chlorures et les sulfates constitue un facteur qui contribue d'une façon non négligeable à la détérioration des bétons et mortiers. Ce phénomène affecte la durabilité et conjointement la durée de vie fonctionnelle du

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

matériau. Cependant, l'influence de l'eau de mer sur les propriétés des matériaux cimentaire se passe sur plusieurs années.

L'acide nitrique constitue un agent efficace pour provoquer un lessivage des matériaux cimentaire dans un temps minime. En effet, les acides inorganiques forment avec le l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) contenu dans la pâte de ciment durcie, des composés facilement solubles dans l'eau. Les acides minérales ne réagissent pas uniquement avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ; ils attaquent également les autres composants de la pâte de ciment durcie, en formant des sels calciques, aluminiques ou ferriques, ainsi que des acides siliciques colloïdaux (gels de silice).

Cette synthèse bibliographique a montré que les produits pouzzolaniques peuvent être utilisés dans le MHP pour améliorer certaines de ces propriétés ou pour lui conférer des propriétés nouvelles.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre recherche qui a pour objectif d'établir une base de données expérimentale sur l'utilisation de différentes additions minérales dans le mortier en vue d'améliorer la durabilité dans un milieu agressif. Nous envisageons dans cette recherche de travailler sur la durabilité des MHP dans l'eau de mer. Nous abordons le problème dans le contexte du laboratoire en accélérant la dégradation par l'utilisation d'une solution agressive d'acide nitrique.

## **Chapitre II**

### **Matériaux et techniques**

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

### **II.1. Introduction**

Pour améliorer les performances d'un béton et d'un mortier, il convient d'en réduire la porosité en agissant sur le squelette granulaire. L'utilisation des superplastifiants/haut réducteurs d'eau et l'ajout de particules ultrafines dans le mélange cimentaire est une exigence qui permet d'assurer un minimum de porosité et une résistance élevée. L'étude expérimentale est menée sur un mortier d'un rapport eau/ciment égale à 0.35 ( $E/C = 0.35$ ) et d'un rapport ciment/sable égale à 1/3 ( $C:S = 1:3$ ). L'utilisation d'un faible rapport E/C et un superplastifiant permet d'améliorer les performances mécaniques du mortier.

La résistance de ces matériaux est supérieure à 50/60 MPa et qui correspond à une résistance caractéristique de 50 MPa sur cylindre et 60 MPa sur cube. Le rapport eau/ciment (E/C) est ainsi de 0,30 à 0,40 alors qu'il est habituellement de 0,45 à 0,60 pour un béton ordinaire (BO). De même, la masse volumique apparente d'un BHP est de 2400 à 2500 Kg/m<sup>3</sup> alors qu'elle est de 2350 à 2400 Kg/m<sup>3</sup> pour un BO [14].

Un programme expérimental a été établi pour obtenir des informations sur la lixiviation accélérée sur les MHP conservés dans une solution d'acide nitrique. Ainsi nous nous sommes intéressés uniquement à l'étude de la lixiviation, ses effets sur les caractéristiques physiques, mécaniques et de durabilité. La durabilité des MHP immergés dans la solution d'acide nitrique, est quantifiée par des essais physico-mécaniques de résistance en compression, de densité et de perte de masse, de plus, des analyses minéralogiques sur différentes pâtes de liants ont été établies. En outre, l'étude de la durabilité par la mesure des propriétés de transport en l'occurrence la porosité ouverte et l'absorption d'eau par immersion et par capillarité à l'eau ont été mises en évidence.

Ce deuxième chapitre a pour objectif d'identifier les différents matériaux utilisés, et les principales techniques et méthodes mises en œuvre pour étudier la performance des mortiers à hautes performances (MHP) vis-à-vis des agressions chimiques.

Dans ce qui suit, la première partie est consacrée à l'étude des matériaux ; les caractéristiques du ciment, du sable, des additions minérales et des superplastifiants sont présentées. Puis, dans la deuxième partie, sont présentés les modes de préparation des pâtes et mortiers cimentaires ainsi que les milieux de conservation de ces échantillons. Le mode d'introduction des matières premières et le temps de malaxage sont pris en considération. Dans la dernière partie, les différentes techniques et protocoles expérimentaux qui ont servi à la caractérisation des propriétés minéralogiques, physico-mécaniques, physico-chimiques sont étalées.

### II.2. Identification des matériaux utilisés

#### II.2.1. Ciment

Le ciment utilisé est un ciment Portland artificiel CEM I 52.5 N (CPA) conforme à la norme européenne NF EN 197 - 1 [19], et provient de la cimenterie de LAFARG (Mascara). Sa composition minéralogique calculée à partir des formules de Bogue est : C3S = 53.10%, C2S = 22.60 %, C3A = 10.10% et C4AF = 8.29 %.

La surface spécifique des grains de CPA, exprimée en (cm<sup>2</sup>/g) est de l'ordre de 3000 à 3500 cm<sup>2</sup>/g. Plus la finesse de mouture est grande, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée et plus la résistance mécanique du ciment, à un âge jeune, est grande ; par contre, plus le ciment est fin, plus son retrait hydraulique est important. Les propriétés physiques et mécaniques sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Propriétés physiques et mécaniques du ciment.

Type de ciment	Résistance à la compression, [MPa]		Prise de ciment, [min]		Consistance [%]
	2 jours	28 jours	Initiale	Finale	
CEM I 52.5 N	≥ 20	≥ 52.5	2 : 30	3 : 40	26.8

La distribution granulométrique et la courbe de granulométrie du CEM I 52.5 sont présentées sur la Figure II.1. Ces paramètres ont été déterminés à l'aide d'un granulomètre laser malvern mastersizer 2000.

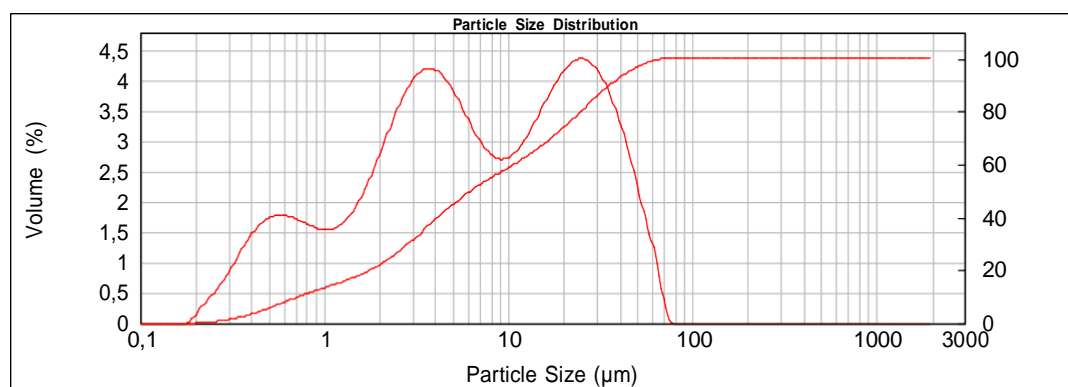


Figure II.1 distribution granulométrique du ciment.

#### II.2.2. Sable de carrière

Dans ce travail, un sable de carrière de la région de Keddara (Boumerdès) a été utilisé. Ce sable est caractérisé par une grande propreté (ESV = 88 %) et un module de finesse élevé (Mf = 2.8) ; Les masses volumiques apparente et absolue sont respectivement 1640 kg/m<sup>3</sup> et 2600 kg/m<sup>3</sup>.

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

### **II.2.3. Additions minérales**

#### **II.2.3.1. Laitier de haut-fourneau**

Le laitier granulé de haut-fourneau moulu (LHF) utilisé dans ce travail (figure II.2), de son nom technique ECOCEM, est produit par la société ECOCEM FRANCE. Il est obtenu par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau. Ce produit répond à la norme européenne NF EN 15167-1 [58]. Selon cette norme, les valeurs qui caractérisent la qualité d'un laitier moulu sont principalement l'indice d'activité (réactivité avec le ciment) et la finesse de mouture.



*Figure II.2 Photographie du laitier de haut-fourneau.*

Le LHF est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie du haut-fourneau. Son mode d'obtention lui permet de posséder un caractère pouzzolanique hydraulique latent. Ce qui augmente ces performances et le rend plus intéressant comme ajout cimentaire [123, 124]. Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90%. Sa composition chimique est proche de celle de ciment portland artificiel, ce qui permet d'envisager son emploi en qualité de liant comme ajout cimentaire.

Le LHF utilisé dans notre l'étude expérimentale est un silico-aluminate de calcium et de magnésium, il est constitué essentiellement de quatre oxydes qui sont :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ ). C'est un liant hydraulique, constitué des mêmes éléments chimiques majeurs que le clinker des ciments Portland CEM I, mais dans des proportions légèrement différentes. Sa composition chimique est donnée dans le tableau II.2.

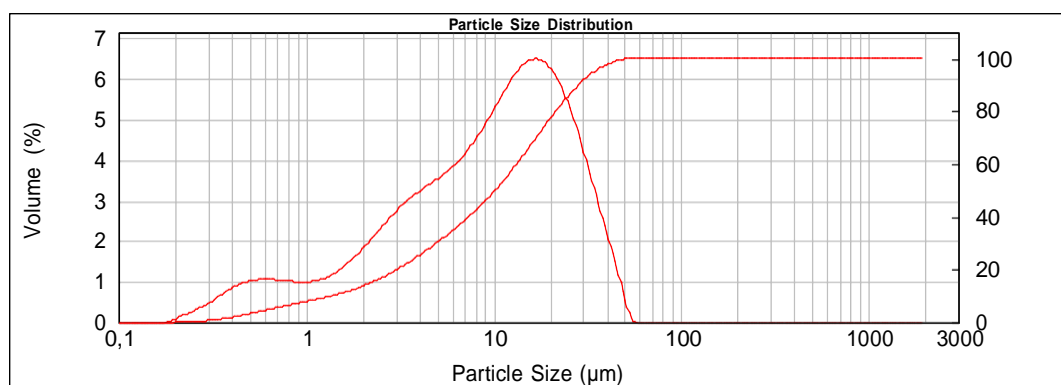
La distribution granulométrique et la courbe de granulométrie du LHF sont présentées sur la Figure II.3. Les paramètres granulométriques ont été déterminés à l'aide d'un granulomètre laser malvern mastersizer 2000.



## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

*Tableau II. 2 Composition Chimique du Ciment Portland et du Laitier de Haut-fourneau.*

Constituants	Ciment portland artificiel	Laitier de Haut-fourneau
SiO <sub>2</sub>	21.14	36.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2	11.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.01	0.6
CaO	66.02	42.7
MnO	/	7.0
TiO <sub>2</sub>	/	0.3
SO <sub>3</sub>	/	0.2
Cl <sup>-</sup>	/	0.01
S <sup>2-</sup>	/	1.0
Na <sub>2</sub> O éq.	/	0.7



*Figure II.3 Distribution granulométrique du laitier de haut-fourneau.*

### **II.2.3.2. La fumée de silice**

La fumée de silice utilisée dans ce travail est de classe A conformément à la norme NF EN 13263-1 [124], destinée principalement pour fabriquer des BHP. Les caractéristiques physiques et chimiques de la FS sont données dans le tableau II.3.

*Tableau II. 3 Les caractéristiques de la fumée de silice selon la société SIKA.*

Caractéristiques	Valeurs (SIKA)	Valeurs (NF EN 13263-1)
Couleur	Grise	/
Densité apparente	0.65 +ou- 0.1	/
Densité réelle	2.24	/
Dosage habituel	5 à 10 % du poids de ciment	
Teneur en SiO <sub>2</sub>	95%	≥ 92%
Teneur en Na <sub>2</sub> Oéq.	0.60%	≤ 1%
Teneur en SiC	1.50%	≤ 3.0%
Teneur en C libre	1.50%	≤ 3.0%
Teneur en S total	0.10%	≤ 0.20%
Surface spécifique BET [m <sup>2</sup> /g]	23	20 à 26
Teneur en oxydes (Fe, Al, Mg, Ca)	1.00%	≤ 1.50%
Teneur en Cl <sup>-</sup>	0.06%	≤ 0.20%

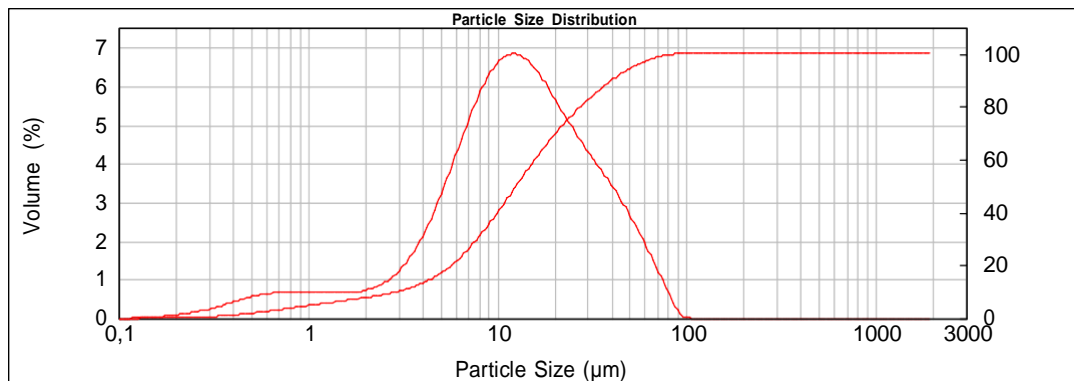
## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

La fumée de silice, CONDENSIL S95 DP comme nom commercial, est une micro-silice issue de l'industrie de la fabrication du silicium ou des alliages à base de silicium (figure II.4).



**Figure II.4** Photographie de la fumée de silice.

La distribution granulométrique et la courbe de granulométrie de la FS sont présentées sur la Figure II.5. Ces paramètres ont été déterminés à l'aide d'un granulomètre laser malvern mastersizer 2000.



**Figure II.5** Distribution granulométrique de la fumée de silice.

### ***II.2.3.3. La nano silice***

La nano-silice utilisée dans notre étude, portant le nom de AEROSIL \* 200, est une silice pyrogénée hydrophile sous forme de poudre blanche ultra fine (figure II.6). Les propriétés physico-chimiques de la nS sont données dans le tableau II.4.

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**



*Figure II.6 Photographie de la nano-silice.*

*Tableau II. 4 Les propriétés physico-chimiques de la nS.*

Propriété	Valeur
Surface spécifique(BET)	$200 \pm 25$ [m <sup>2</sup> /g]
Teneur en humidité	$\leq 1.5$ [%] en masse
pH	3.7 – 4.7
Teneur en SiO <sub>2</sub>	99.8 [%] en masse
Densité après tassement	Environ 50 [g/l]

### **II.2.4. Les superplastifiants**

Deux types de superplastifiants à base de polycarboxylate, conformes à la norme NF EN 934-2 [125], ont été utilisés (figure II.7) dans ce travail. Ils sont fournis par l'entreprise SIKA (France) et commercialisés sous les noms : SIKA VISCOCRETE TEMPO 12 noté PA, et SIKA VISCOCRETE 3045 noté PC.



*Figure II.7 Photographie des superplastifiants : (à gauche) SIKA VISCOCRETE TEMPO 12 et (à droite) SIKA VISCOCRETE 3045.*

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

Le superplastifiant à base de copolymère acrylique (PA) est un superfluidifiant/haut-réducteur d'eau, polyvalent de nouvelle génération et non chloré. L'additif organique à base de polycarboxylates modifiés (PC) est un autre superplastifiant réducteur d'eau non chloré. Le tableau II.5 présente les caractéristiques de ces produits.

*Tableau II. 5 Caractéristiques des Superplastifiants.*

Caractéristique	Copolymère acrylique (PA)	Polycarboxylate modifié (PC)
Forme	Liquide	Liquide
Couleur	Brun clair	Marron
Densité	1.19±0.01	1.11 ± 0.01
PH	8-9	5 ± 1
Teneur en ions Cl-	< 0.1 %	< 0.1 %
Notation	Tempo 12	3045
Extrait sec	30.2 ± 1.3 %	36.4 ± 1.8 %
Dosage recommandé	0,2% à 3,0%	0,25% à 2,5%
Mode d'action	effet stérique et électrostatique	effet stérique et électrostatique

### **II.2.5. Eau de gâchage**

L'eau de gâchage est un élément essentiel pour la fabrication du béton. Elle est ajoutée lors du mélange afin d'hydrater le ciment et permet de lier les constituants du béton entre eux. L'eau rend également le mélange maniable, ce qui facilite l'application du béton. Cependant, l'eau utilisée doit absolument être propre et ne doit pas être ajoutée avec excès.

Dans cette étude, l'eau potable du robinet est utilisée pour la confection des MHP. Cette eau est potable et propre à la consommation et renferme toutes les prescriptions de la norme P18-303 [126].

## **II.3. Préparation des échantillons et milieux de conservation**

### **II.3.1. Préparation des échantillons pour les essais rhéologiques**

#### ***II.3.1.1. Essai réalisé sur le rhéomètre AR2000***

L'essai rhéologique sur le rhéomètre AR2000 est effectué sur les pâtes cimentaires après 10 minutes d'hydratation. La réalisation de ce test importe en premier lieu de préparer des pâtes cimentaires avec différents teneurs en superplastifiants dans l'objectif de trouver les dosages de saturation en superplastifiant PA et PC, le rapport E/C est fixé à 0,35. En second lieu, il est question de faire des compositions binaires (ciment et addition minérale) en utilisant les mêmes dosages de saturation en superplastifiant, et en gardant le même rapport E/C. Dans les deux cas de figure le malaxage est d'une durée de 4 min suivi d'un repos de 6 min.

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

### ***II.3.1.2. Essai réalisé sur le mini-cône***

L'essai d'étalement au mini-cône est réalisé sur un mortier d'un rapport eau/ciment égale à 0.35 ( $E/C = 0.35$ ) et d'un rapport ciment/sable égale à 1/3 ( $C:S = 1:3$ ). Les mortiers ont été préparé selon la norme NF P 15 – 403 [127]. Dans ce test, un seul type de superplastifiant sera utilisé. Le gâchage est réalisé à l'aide d'un malaxeur à axe verticale d'une capacité de 5 litres. Le principe consiste à augmenter la teneur en additif organique jusqu'à son dosage de saturation selon la nature et la quantité en ajout minéral actif.

### **II.3.2. Echantillons pour les essais mécaniques et physiques**

Les mélanges destinés à estimer la résistance mécanique sont confectionnés sous une température constante de 20°C. Les dosages de saturation en superplastifiant sont déterminés selon la nature et la teneur en ajout minéral. La quantité d'eau contenue dans le superplastifiant est prise en considération pour garder un rapport E/C constant ( $E/C = 0.35$ ).

#### ***II.3.2.1. Malaxage***

Les mortiers ont été préparé selon la norme NF P 15 - 403 [127]. Le gâchage est réalisé à l'aide d'un malaxeur à axe verticale d'une capacité de 5 litres (figure II.8) spécifié par la norme NF P 15 - 411 [128].



*Figure II.8 Photographie du malaxeur utilisé pour la préparation des mortiers.*

Le principe consiste à introduire l'eau en premier dans la cuve du malaxeur ; y verser ensuite le ciment ; aussitôt après, mettre le malaxeur en marche à vitesse lente. Après 30 s de malaxage, introduire régulièrement le sable pendant les 30 s suivantes. Mettre alors le malaxeur à sa vitesse rapide et continuer le malaxage pendant 30 s supplémentaires. Ensuite,

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

arrêter le malaxeur pendant 1 min 30 s. Pendant les 15 premières secondes enlever au moyen d'une raclette tout le mortier adhérent aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci. Enfin, reprendre le malaxage à grande vitesse pendant 60 s.

### ***II.3.2.2. Remplissage des éprouvettes***

Les échantillons d'essai ont été confectionnés selon la norme NF 15 403 [127] dans des moules prismatiques ( $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ) (figure II.9) et compactés en deux couches à l'aide d'une table à choc. Une fois arasés, les moules contenant les échantillons sont conservés 24 heures dans les conditions de la cure normalisée selon la norme NF EN 196-1 [129].



*Figure II.9 Moules prismatique 4\*4\*16 cm.*

### ***II.3.2.3. La cure***

Les éprouvettes ont été démoulées au bout de 24 h, et sont conservées dans un environnement humide ( $20^\circ\text{C}$  et 100% HR) et ce jusqu'à l'âge de l'essai de flexion et de compression à 3, 7 et 28 jours selon la norme NF EN 196-1 [129]. Trois échantillons pour chaque mortier ont été testés.

### **II.3.3. Echantillon pour l'essai de durabilité**

Les échantillons destinés pour les essais de durabilité comme pour les essais physico-mécaniques sont composés de trois parts de sable et d'une part de ciment ( $S:C = 3:1$ ), le rapport  $E/C$  est égale à 0.35 ( $E/C = 0.5$ ). Hadj Sadok et al. (2011) ont travaillé sur la durabilité d'un mortier d'une même composition ( $S:C = 3:1$ ) mais le rapport  $E/C$  est égale à 0.5 [130].

Les échantillons destinés pour déterminer les propriétés de transport sont séchés jusqu'à leur masse constante. L'opération de séchage est effectuée à  $50^\circ\text{C}$  dans une étuve (figure II.10) pendant une durée de 7 jours. Les essais ont été réalisés sur les demi-prismes obtenus lors de l'essai de flexion et qui ne sont pas soumis à l'essai de compression.

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**



*Figure II.10 Photographie de l'étuve utilisée pour le séchage.*

### **II.3.4. Milieux de conservation des éprouvettes**

Après démoulage, les éprouvettes sont conservées dans l'eau à 20 °C pendant 28 jours avant d'être soumises à l'immersion dans deux environnements agressifs (eau de mer et une solution d'acide nitrique).

#### ***II.3.4.1. Eau du robinet***

La conservation des éprouvettes dans de l'eau potable (SEP), en vue de leur caractérisation physique et mécanique, est considérée comme un milieu non agressif. En effet, dans ce travail de recherche, l'eau du robinet sert de référence pour pouvoir analyser l'influence des solutions agressives sur les propriétés des MHP.

#### ***II.3.4.2. Eau de mer***

Les échantillons sous forme de demi-prismes sont mis dans l'eau de mer (SEM), surélevées sur un lit de billes plastiques avec une agitation manuelle périodique et avec renouvellement de solution chaque semaine. La solution est homogénéisée tous les deux jours. La mesure de la résistance à la compression est prise à 12 mois. La norme NF EN 206/CN (2014) [14] définit l'environnement marin dont le béton est immergé en permanence par la classe d'exposition XS2. Selon cette même norme, les zones de marnage (ou les zones soumises à des projections ou à des embruns) sont définies par la classe d'exposition XS3.

## Chapitre II : Matériaux et techniques



Figure II.11 Lieu de la prise de l'eau de mer, commune de Zéralda.

L'eau de mer utilisée est celle de la côte de la commune de Zéralda (mer méditerranée). L'analyse chimique de l'eau de mer est donnée par le tableau II.6.

Tableau II. 6 Analyse chimique de l'eau de mer (ADE Ain Defla)

Paramètres physicochimiques	résultats	Minéralisation globale	résultats (mg/l)
pH	8,39	Calcium	436
µs/cm	47800	Magnésium	1317,6
Turbidité [uTN]	0,746	Sodium	/
Température [°C]	15,6	Potassium	/
Oxygène	/	chlorure	28584,6
Chlore	/	sulfates	4435,9
MES	/	bicarbonate	134,2
MVS	/	carbonate	6
TDS	23,9	/	/
Salinité [%]	35,1	/	/

### III.3.4.3. Solution d'acide nitrique

Dans cette étude, une solution d'acide nitrique (SAN) d'une concentration de 3.9 g/l a été utilisée. La solution mère utilisée est d'une concentration de 52 % et d'une densité de 1.33 (figure II.12). Le travail est réalisé selon l'essai de lixiviation à pH constant ; le pH est réglé chaque semaine (pH = 2) [120]. Cet environnement est défini par la norme NF EN 206/CN (2014) [14] comme étant un milieu fortement agressif (XA3).

L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) est considéré comme un acide fort qui peut provoquer une attaque chimique à court terme. La résistance des MHP à l'attaque par l'acide est évaluée par la mesure de la perte de masse. Les échantillons ont été surélevés sur un lit de billes plastiques avec une agitation manuelle périodique et avec renouvellement de solution chaque semaine : la solution est renouvelée chaque semaine et le potentiel d'hydrogène est réglé à 2 (pH = 2).



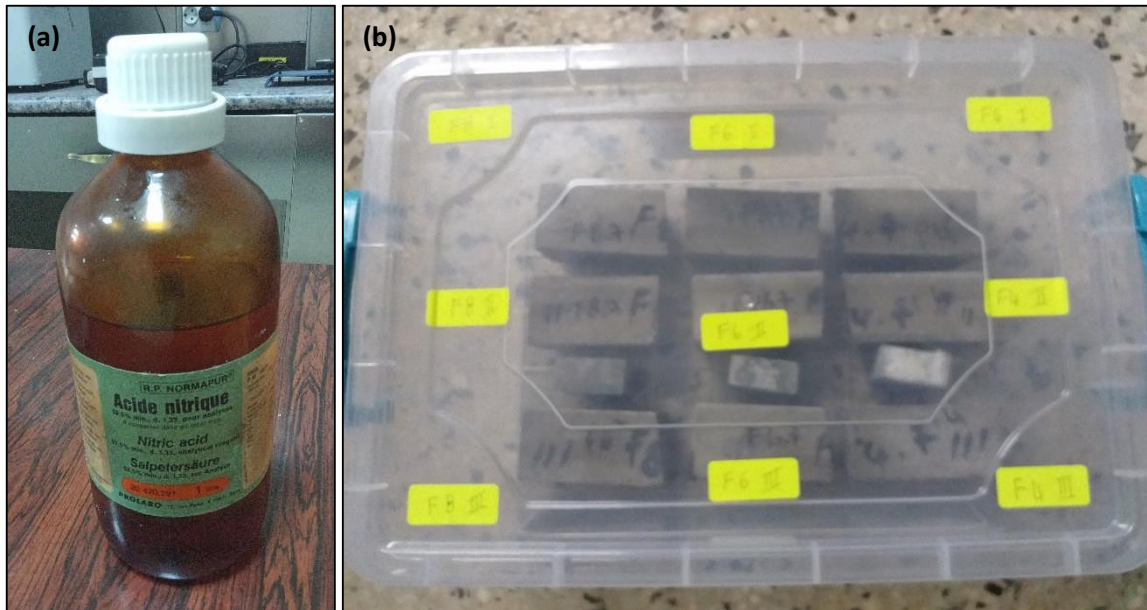


Figure II.12 Photographies : (a) la solution d'acide nitrique concentrée et (b) le bac de conservation.

### II.4. Protocoles expérimentaux

#### II.4.1. Essais rhéologiques

##### II.4.1.1. Essai au rhéomètre AR 2000

Des essais rhéologiques en vitesses imposées sont réalisés sur chacune des suspensions de pâte cimentaire. Le rhéomètre AR 2000 de type Couette (figure II.13), a été utilisé pour effectuer les essais rhéologiques sur les pâtes de ciment. Les surfaces des deux cylindres, mobile et fixe, sont lisses. Les entrefers qui ont été retenus sont de 2,05 mm pour les pâtes de cimentaires.



Figure II.13 Photographie du rhéomètre AR200 avec géométrie couette.

Toutes les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide du rhéomètre AR 2000 à une vitesse de cisaillement imposée et à une température maintenue constante à 20°C selon le

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

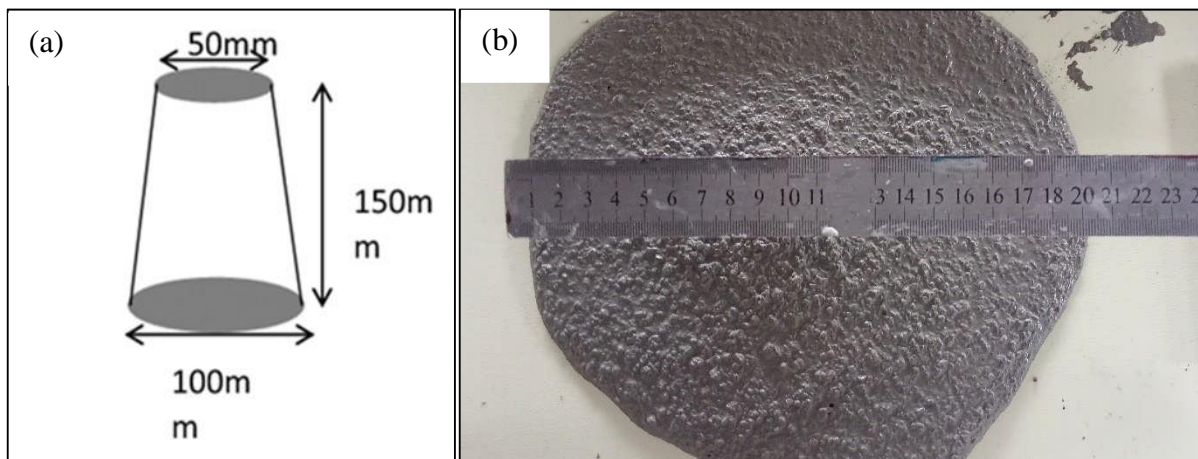
protocole suivant : précisaillement à  $50 \text{ s}^{-1}$  pendant 60 s suivi d'une période de repos de 10 s ; ensuite, une rampe linéaire croissante de vitesse de 0-500  $\text{s}^{-1}$ . Les courbes d'écoulement ont été analysées et modélisées par le logiciel TRIOS. Ce précisaillement est effectué dans le but de mettre la structure de la pâte dans un état de rupture irréversible [131].

L'étude bibliographique montre qu'il est recommandé de précisaillement la pâte de ciment avant d'enregistrer les données de cisaillement afin de pouvoir effectuer des mesures reproductibles en rhéologie [132] ; éliminer toute influence de l'historique de l'échantillon ou tout autre effet secondaire (agglomération des grains de ciment, sédimentation,...). Par contre certains auteurs [133] ont montré qu'il n'y a pas d'influence de la vitesse de précisaillement sur la fluidité.

### **II.4.1.2. Essai d'étalement au mini-cône**

L'essai d'étalement consiste à placer le mini-cône sur une surface horizontale lisse. L'échantillon de mortier est placé dans le cône et piqué 10 fois puis l'excès de mortier en surface est enlevé. Une fois le mini-cône est soulevé, le diamètre d'étalement du mortier est mesuré suivant deux directions perpendiculaires pour retenir la moyenne. Le diamètre de la galette du mortier doit être compris entre 260 et 280 mm pour avoir un mortier fluide.

Le mini-cône utilisé est présenté dans la figure II.14 ; il a les dimensions suivantes : 150 mm de hauteur, 100 mm de diamètre à la base et 50 mm de diamètre en partie supérieure, il permet de déterminer l'étalement des mortiers.



*Figure II.14 Essai au mini-cône : mini-cône (à gauche) et galette de mortier (à droite).*

### **II.4.2. Essais physico-mécaniques**

Les résistances mécaniques ont été déterminées sur des éprouvettes prismatiques  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ . Chaque valeur de résistance en compression (ou en traction) représente la moyenne des résultats correspondant à 3 échantillons testés.

## Chapitre II : Matériaux et techniques

### II.4.2.1. Essai de traction par flexion

Les essais de flexion à trois points ont été réalisés selon la norme NF EN 12390-5 [134]. La vitesse de montée en charge est de 50 N/s. Les essais de flexion 3 points ont été réalisés sur une presse hydraulique (Electromechanical Universal Testing Machine), d'une capacité maximale de 100 kN, asservie en force. Le pilotage, l'asservissement et l'acquisition des données se font à l'aide de l'outil informatique. Nous avons testé les éprouvettes de  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ , la distance « L » entre appuis est égale aux 3/4 de la longueur de l'éprouvette soit 12 cm (figure II.15). Nous avons appliqué le chargement sur les faces latérales de l'éprouvette.



Figure II.15 (a) Presse de flexion 3 points et (b) le système d'acquisition des données.

Pour les essais de flexion 3 points, la théorie de l'élasticité des poutres permet de définir l'expression analytique de la contrainte de traction maximale ( $\sigma_{cf}$ ) sur la face inférieure de l'éprouvette:

$$\sigma_{cf} = \frac{F L}{b d^2} \quad (\text{Eq. II.1})$$

où F est l'effort appliqué, L est la distance entre les rouleaux inférieurs ( $L = 120 \text{ mm}$ ), b est la largeur de l'éprouvette ( $b = 40 \text{ mm}$ ), d est la hauteur de l'éprouvette ( $d = 40 \text{ mm}$ ).

### II.4.2.2. Essai de compression

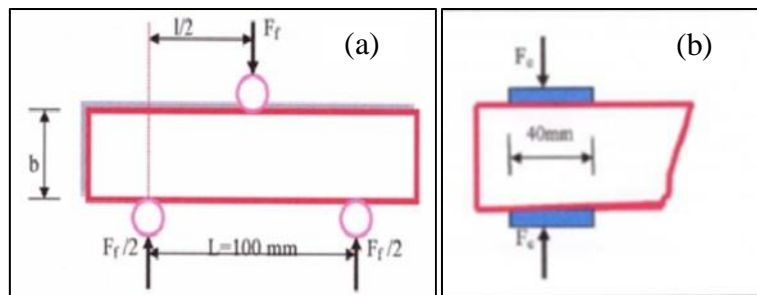
L'essai de compression a été réalisé sur les demi-éprouvettes issues des essais de flexion trois points comme indiqué sur la figure II.17, la vitesse de chargement est de 1.2 kN/s. Les essais de compression ont été réalisés sur une presse hydraulique. La résistance en compression a été évaluée selon la norme NF EN 12390-3 [135].

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq. II.2})$$

## Chapitre II : Matériaux et techniques



*Figure II.16 Presse de compression avec le système d'acquisition des données.*



*Figure II.17 Dispositifs (a) de flexion par trois points et (b) de compression.*

### **II.4.2.3. Mesure de la masse volumique apparente à l'état sec**

Conjointement avec la détermination de l'absorption d'eau par immersion, il peut être utile de déterminer la masse volumique sèche de l'éprouvette selon la norme NF P18-459 (2010) [136]. Le volume de l'échantillon est déterminé par la mesure du déplacement d'eau (méthode de référence). La masse volumique apparente sèche ( $\text{kg/m}^3$ ) est calculée en utilisant l'équation II.2:

$$\rho_{\text{sec}} = \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \rho_{\text{eau}} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où  $M_{\text{sec}}$  est la masse volumique apparente sèche,  $M_{\text{air}}$  est la masse dans l'air et  $M_{\text{eau}}$  est la masse dans l'eau.

### **II.4.3. Les propriétés de transport**

#### **II.4.3.1. Porosité accessible à l'eau**

La porosité accessible à l'eau (porosité ouverte) mesure le pourcentage volumique des vides connectés avec la surface, à l'intérieur de la masse du mortier. L'essai est réalisé suivant la norme NF EN 18-459 [136] à 28 jours de cure des MHP. La mesure de la porosité accessible

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

à l'eau a été effectuée par pesée hydrostatique et déterminée selon le mode opératoire décrit dans AFREM AFPC [137] et dans GranDuBé d'une façon plus détaillée [138]. L'essai se déroule en trois phases : séchage des échantillons, saturation sous vide et pesées hydrostatiques. Avant d'être disposés dans le dessiccateur figure II.18, les échantillons ont été séchés pendant une semaine dans une étuve à 50°C. Cette température ne conduit pas à un séchage complet de l'échantillon mais évite toute dégradation de la microstructure. La porosité à l'eau a été calculée en utilisant l'équation II.1:

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{sat}} - M_{\text{sec}}}{\rho_{\text{eau}} V_{\text{ech}}} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Où  $M_{\text{sat}}$  est la masse de l'échantillon saturé [kg],  $M_{\text{sec}}$  est la masse de l'échantillon sec [kg],  $V_{\text{ech}}$  est le volume apparent de l'échantillon [m<sup>3</sup>] et  $\rho_{\text{eau}}$  est la masse volumique de l'eau (kg/m<sup>3</sup>).



*Figure II.18 Dispositif expérimental pour la porosité ouverte à l'eau.*

### **II.4.3.2. Absorption d'eau par immersion**

L'absorption d'eau par immersion (Abs) d'un béton est déterminée selon les directives de la norme NBN B 15-215 [139]. Les opérations sont effectuées dans l'ordre suivant :

1. immersion dans un bac à eau à  $20 \pm 2$  °C durant un minimum de 48 h et jusqu'à masse humide constante (figure II.19) ; avant la pesée, l'éprouvette est essuyée avec une peau de chamois humide de manière à la débarrasser de son eau superficielle ;
2. dessiccation durant un minimum de 72 h et jusqu'à masse sèche constante dans une étuve ventilée dont la température est maintenue à  $105 \pm 3$  °C.

La masse est considérée constante lorsque deux pesées successives à 24 h d'intervalle ne donnent pas une différence supérieure à 0,1 %. L'absorption d'eau par immersion est exprimée en pourcent de la masse sèche et est calculée par la relation suivante:

$$\text{Abs} = \frac{M_{\text{sat}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \times 100 \quad (\text{Eq. II.5})$$

## Chapitre II : Matériaux et techniques

où  $m_{\text{humide}}$  est la masse humide constante de l'éprouvette après immersion et  $m_{\text{sèche}}$ , la masse sèche constante de l'éprouvette après séchage à l'étuve.



Figure II.19 Principe de l'essai d'absorption d'eau par immersion.

### II.4.3.3. Absorption d'eau par capillarité

La méthode d'imbibition capillaire consiste à observer la pénétration naturelle de l'eau dans le réseau poreux d'un échantillon sec. L'absorption capillaire a été réalisée conformément au mode opératoire de la norme européenne NF EN 480-5 [140].

L'essai consiste à mesurer la masse d'eau absorbée par les éprouvettes du MHP préalablement séchées à une température de 50°C pendant sept jours (jusqu'à sa masse constante). Les éprouvettes sont posées sur de petits supports de telle manière que seuls les 2 à 3 premiers millimètres du bas de l'éprouvette soient immergés. Le suivi de l'évolution de masse des éprouvettes a été fait aux échéances suivantes : 10 min, 90 min, 4 h, 1 J, 4 J, 7 J et 14 J. La masse d'eau absorbée par unité de surface en contact avec l'eau ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ), à une certaine échéance, est calculée en utilisant la relation II.4 :

$$M_x = \frac{M_x - M_0}{A} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Où  $M_x$  est la masse de l'éprouvette à une échéance donnée (kg),  $M_0$  est la masse initiale de l'éprouvette (kg) et  $A$  est la section de l'éprouvette par unité de surface ( $\text{m}^2$ ).

La masse d'eau absorbée peut être exprimée en fonction de la racine carrée du temps par l'équation suivante [141]:

$$M_x = C_a \sqrt{t} \quad (\text{Eq. II.7})$$

Où  $C_a$  est le coefficient d'absorption capillaire ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ ) et  $t$  est la durée de l'imbibition (s). Le coefficient d'absorption capillaire est obtenu par régression linéaire de la courbe d'absorption capillaire.

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**



*Figure II.20 Principe de l'essai d'absorption d'eau par capillarité.*

Le coefficient d'absorption d'eau par capillarité a été calculé à partir de la formule suivante :

$$A_w = \frac{Q}{A\sqrt{t}} \quad (\text{Eq. II.8})$$

$Q/A = S\sqrt{t}$ , où  $Q / A$  est la quantité d'eau absorbée par unité de surface ( $\text{kg/m}^2$ ),  $A$  est la surface de l'échantillon en contact avec l'eau en ( $\text{m}^2$ ),  $t$  est le temps écoulé;  $S$  est le coefficient d'absorption d'eau par capillarité ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{Min}^{0,5}$ ).

### **II.4.3.4. Perte de masse**

La résistance des MHP à l'agression chimique par la SAN est évaluée selon la norme ASTM C 267-01 [142]. Après 28 jours de cure sous l'eau, les éprouvettes sont pesées pour déterminer  $m_i$  puis elles sont immergées dans la solution agressive. Les éprouvettes sont nettoyées 3 fois avec de l'eau douce pour éliminer le mortier altéré et puis on les laisse sécher pendant ½ heure. Ensuite, on procède à la pesée de ces dernières. Cette opération est effectuée après 7, 14, 21, 28, 56, et 90 jours après l'immersion [120]. Le degré de l'attaque est évalué par la perte de masse (PM) donnée par l'équation Eq.II.7, où  $M_1$ ,  $M_2$  sont les masses des éprouvettes avant et après immersion, respectivement.

$$\Delta m = \frac{M_1 - M_2}{M_1} * 100 \quad (\text{Eq. II.9})$$

### **II.4.4. Analyse microstructurale**

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un microscope Philips Quanta 200 ESEM/FEG, fonctionnant à 20 kV en Mode Environnemental (sous pression de vapeur d'eau, autour de 1 mbar dans la chambre contenant l'échantillon). En plus de l'imagerie, la technique EDS (« Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») a été utilisée pour l'analyse chimique locale à l'état solide.

## **Chapitre II : Matériaux et techniques**

Les observations ont été réalisées en mode électron secondaire et en mode électron rétrodiffusé. Les analyses effectuées en mode électron secondaire permettent de nous renseigner sur la topographie des surfaces ainsi que sur la microstructure des constituants.

En revanche, le contraste dans l'image nous indique les variations chimiques locales. Les régions où le poids atomique est plus élevé apparaissent plus claires et celles constituées par des éléments plus légers apparaissent sombres. Pour ce faire, le MEB est équipé d'un système d'analyse chimique élémentaire par rayonnement X caractéristique (Energy Dispersive Spectroscopy : EDS) de la marque EDAX. Cette technique est capable de détecter la plupart des éléments chimiques du tableau périodique à l'exception des 5 plus légers (hydrogène, hélium, lithium, béryllium et bore).

### **5.6. Conclusion**

L'identification et la caractérisation des différents matériaux utilisés dans notre recherche ont été présentées pour mieux comprendre leurs intérêts dans la formulation des mortiers à hautes performances (MHP). Le rapport eau-sur-lient est fixé à 0.35 ( $E/L = 0.35$ ). Ainsi, dans la formulation des différents mélanges de pâte cimentaire et de MHP, la nature et la teneur en ajout minérale, est prise en considération. Cependant, l'utilisation de deux types de produit organique permettra le choix d'un meilleur superplastifiant.

Le choix de trois milieux de conservation a été maintenu : Eau potable (SEP), eau de mer (SEM) et une solution d'acide nitrique (SAN). L'eau du robinet sert de cure pour assurer une hydratation jusqu'à 28 jours et les deux derniers milieux sont considérés comme des milieux agressifs. En l'occurrence, l'acide nitrique est un produit chimique fort qui peut provoquer une agression chimique à court terme (90 jours).

Le programme expérimental retenu et la méthodologie suivie dans cette recherche consiste, préalablement, à étudier la rhéologie des pâtes cimentaires entrant dans la composition des MHP. En second lieu, il importe d'analyser l'influence des ajouts minéraux à différentes teneurs sur les propriétés physiques et mécaniques des MHP. En dernier point, il est question de présenter les essais pris en compte dans l'étude de durabilité.



## **Chapitre III**

# **Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP**

### III.1. Introduction

La détermination des propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires est essentielle pour leur bonne utilisation. Etant donné que le béton et le mortier ne comprennent plus uniquement des granulats, du ciment et de l'eau mais aussi des adjuvants et des additions minérales, il est nécessaire de tester une composition envisagée dans un système simple et en laboratoire.

Les additions minérales affectent de manière significative la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais, qui est directement relié avec le développement de la résistance et la durabilité des matériaux durcis. Tandis que, l'utilisation des adjuvants organiques dans la formulation des matériaux cimentaires à hautes performances est une nécessité. Cependant, certains superplastifiants utilisés dans la confection des mortiers et bétons à base d'ajouts minéraux peuvent parfois présenter des phénomènes d'incompatibilité liant-superplastifiant provoquent une modification de certaines propriétés du matériau : irrégularité des temps de prise, perte rapide de maniabilité après fabrication. Ce problème d'incompatibilité prend de l'envergure lors de l'utilisation d'un faible rapport E/C notamment dans l'élaboration d'un mortier à hautes performances (MHP).

Les superplastifiants permettent la fluidification des MHP en dispersant les particules du ciment et d'addition. Les molécules de superplastifiant se fixent par adsorption sur l'interface entre les grains du liant et l'eau de gâchage [143]. Une fois adsorbés, les superplastifiants à base de polycarboxylate agissent par répulsion électrostatique combinée à un effet stérique [144-145]. Néanmoins, pour profiter pleinement des avantages de ces superplastifiants et ainsi choisir le meilleur dosage permettant d'optimiser la formulation, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de ces superplastifiants et additions, et leurs actions sur les propriétés rhéologiques des pâtes cimentaires.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier expérimentalement l'effet des additions minérales sur les propriétés rhéologiques d'un coulis à base de ciment portland artificiel (CPA) en présence de deux (2) types de superplastifiants à base de polycarboxylates d'éther. En outre, cette étude permet d'évaluer la compatibilité et l'efficacité des systèmes liants/superplastifiants.

Comme étude préliminaire, il consiste à déterminer le dosage de saturation en superplastifiant du CPA en utilisant le rhéomètre AR 2000, le rapport eau/ciment (E/C) sera fixé à 0.35. Ensuite, une étude du phénomène d'incompatibilité liant/superplastifiant est réalisée, des courbes d'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement sont obtenues. Il importe de voir l'influence du laitier de haut-fourneau sur les propriétés rhéologiques, ensuite d'étudier l'effet de la fumée de silice et de la nano-silice sur l'écoulement des pâtes cimentaires en

## Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

utilisant le même rhéomètre. Enfin, l'effet des ajouts minéraux sur le dosage de saturation en superplastifiant sera étudié sur mortier en utilisant le mini-cône.

### III.2. Dosage de saturation en superplastifiants

Le point de saturation est le dosage au-delà duquel le superplastifiant n'a plus d'effet sur les propriétés rhéologiques de la pâte cimentaire. Le principe de cet essai est de faire varier le dosage en superplastifiant jusqu'à atteindre un coulis à une viscosité apparente constante en fonction du gradient de vitesse. Dans cette étude, le rapport eau/ciment est fixé à 0.35 ( $E/C=0,35$ ). Il faut noter que les additifs organiques sont utilisés sous forme liquide avec des teneurs en solides de 30 et de 36.4% en masse pour l'additif PA et PC respectivement.

#### III.2.1. Modèle d'Herschel-Bulkley

Selon les travaux de Schwartzentruber et al., (2006) [146]; Jayasree and Gettu, (2008) [147] à partir des courbes d'écoulement modélisées par la loi d'Herschel-Bulkley, observent un comportement rhéofluidifiant sur les pâtes de ciment. Les fluides rhéofluidifiants voient leur viscosité diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente ( $n < 1$ ). Ce comportement est souvent observé dans le cas des pâtes de ciment. Les travaux réalisés par Cyr et al. [148] et Zongjin et Zhu [149] indiquent que l'utilisation d'un superplastifiant dans les pâtes cimentaires à des teneurs optimales fait apparaître un comportement rhéofluidifiant.

Le modèle à trois constantes de Herschel-Bulkley est une simple généralisation du modèle plastique de Bingham pour suivre une courbe d'écoulement non linéaire. Le modèle de Herschel-Bulkley est écrit comme suit:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.1})$$

où  $\tau$  [Pa] est la contrainte de cisaillement,  $\tau_0$  [Pa] est la contrainte de seuil,  $k$  est la consistance du fluide,  $n$  est l'indice de comportement,  $\dot{\gamma}$  [ $s^{-1}$ ] est la vitesse de cisaillement.

#### III.2.2. Dosage de saturation en superplastifiant à base de copolymère acrylique

Les coulis de ciment ont un seuil d'écoulement et un comportement rhéofluidifiant. En présence de superplastifiants, le seuil d'écoulement devient très faible (quasi nul). Cependant, la viscosité apparente dépend de la contrainte appliquée et elle diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. Le tableau III.1 montre les différentes compositions utilisées pour déterminer le dosage de saturation du superplastifiant à base du polyacrylique modifié (PA).

### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

Tableau III.1 Composition des pâtes cimentaires à base CPA.

Echantillons	Abréviations	Ciment (g)	Eau (g)	PA (%)	PC (%)
C1/PA	CEM I - 1,4% PA	100	35	1,4	0
C2/PA	CEM I - 1,6% PA			1,6	0
C3/PA	CEM I - 1,8% PA			1,8	0
C4/PA	CEM I - 2,0% PA			2,0	0
C5/PA	CEM I - 2,2% PA			2,2	0
C6/PA	CEM I - 2,4% PA			2,4	0

La figure III.1 représente la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour six pâtes de ciment contenant différents dosages en superplastifiant PA (1,4%, 1,6% ; 1,8% ; 2,0% ; 2,2% et 2,4%).

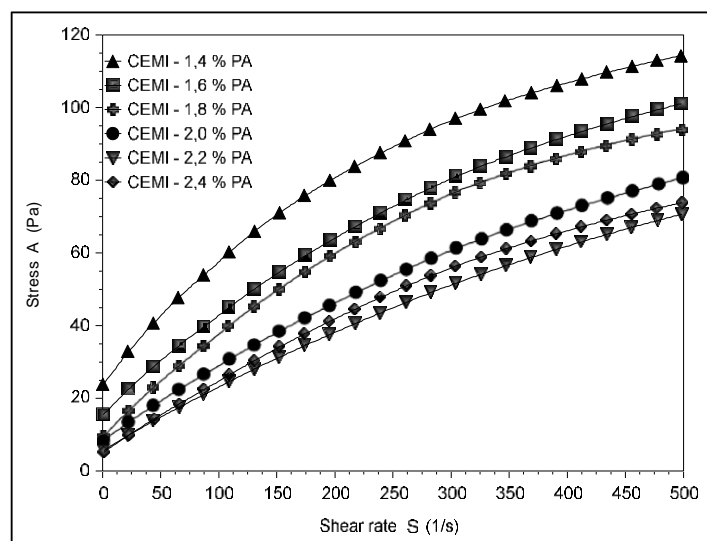


Figure III.1 Effet de la teneur en superplastifiant PA sur la contrainte de cisaillement du CPA.

La modélisation des courbes rhéologiques par la loi d'Herschel-Bulckly a permis d'évaluer trois paramètres : la contrainte seuil, la consistance et l'indice de structure. Nous pouvons observer que la valeur de la contrainte seuil diminue avec l'ajout de polymère PA.

Tableau III. 2 Les paramètres rhéologiques des pâtes cimentaire à base du PA selon le modèle Herschel-Bulckly.

Echantillons	Contrainte seuil [Pa]	Consistance [Pa.s]	Indice d'écoulement	R <sup>2</sup>
C1/PA	24	8,79	0,41	0,993
C2/PA	15	4,08	0,51	0,995
C3/PA	9	2,39	0,56	0,994
C4/PA	3	1,42	0,62	0,997
C5/PA	4	1,21	0,66	0,998
C6/PA	4	1,02	0,68	0,998

Le dosage de saturation en superplastifiant PA est de 2% en considérant la contrainte seuil et la consistance de la pâte : plus la teneur en superplastifiant augmente plus la consistance et la contrainte seuil diminuent jusqu'à ce qu'ils soient constants (écoulement presque newtonien).

### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

Ceci est dû à l'effet dispersant des superplastifiants qui s'adsorbent à l'interface des grains de ciment créant ainsi des forces répulsives et un effet stériques, ce qui provoque l'éloignement des particules les unes des autres, réduisant ou éliminant carrément l'adhésion entre les particules voisines. A partir du point de saturation (2%), il est considéré inutile et même néfaste du point de vue technique et économique d'utiliser davantage de superplastifiant.

#### III.2.3. Dosage de saturation en superplastifiant à base de polycarboxylates modifiés

Le tableau III.3 indique les différentes compositions utilisées pour déterminer le point de saturation du superplastifiant à base de polycarboxylate modifié (PC). Il faut noter que cet additif organique est utilisé sous forme liquide avec une teneur en solide de 36.4 %.

Tableau III. 3 Composition des pâtes cimentaires à base CPA.

Echantillons	Abréviations	Ciment (g)	Eau (g)	PC (%)
C1/PC	CEM I - 1,4% PC	100	35	1,4
C2/PC	CEM I - 1,6% PC			1,6
C3/PC	CEM I - 1,8% PC			1,8
C4/PC	CEM I - 2,0% PC			2,0
C5/PC	CEM I - 2,2% PC			2,2
C6/PC	CEM I - 2,4% PC			2,4

La figure III.2 représente la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation pour six pâtes de ciment contenant différents dosages en superplastifiant PC (1,4%, 1,6% ; 1,8% ; 2,0% ; 2,2% et 2,4%).

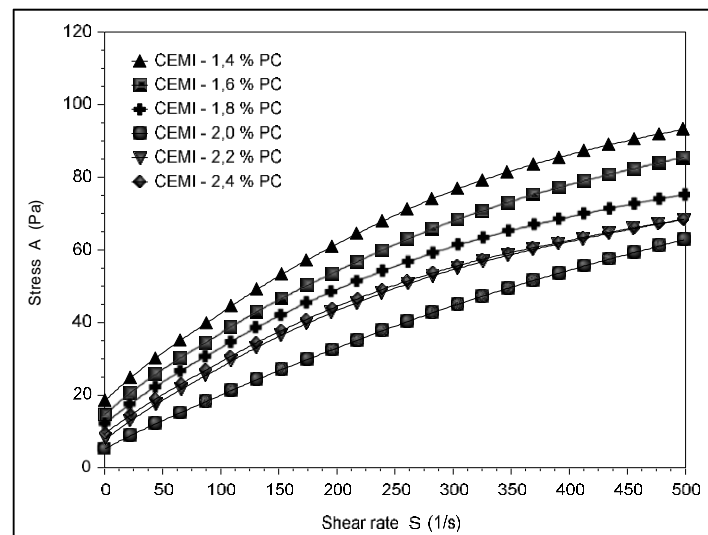


Figure III.2 Effet de la teneur en superplastifiant PC sur la contrainte de cisaillement du CPA.

La modélisation des courbes rhéologiques par la loi d'Herschel-Bulckly a permis de définir trois paramètres cités précédemment. Il est évident que la valeur de la consistance et de la contrainte seuil diminuent avec l'ajout de polymère PC.

## Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

*Tableau III. 4 Les paramètres rhéologiques des pâtes cimentaire à base du PC selon le modèle Herschel-Bulckly*

Echantillons	Contrainte seuil [Pa]	Consistance [Pa.s]	Indice d'écoulement	R <sup>2</sup>
C1/PC	19	5,14	0,46	0,991
C2/PC	16	3,74	0,50	0,994
C3/PC	12	3,47	0,49	0,994
C4/PC	5	0,82	0,70	0,998
C5/PC	9	2,32	0,54	0,995
C6/PC	10	2,82	0,51	0,995

On remarque que lorsque la teneur en superplastifiant PC augmente jusque à 2%, la contrainte de cisaillement de la pâte cimentaire diminue ; ce qui se traduit par la diminution de la consistance de la pâte. Cela peut être expliqué par l'effet dispersant de l'additif PC qui provoque une répulsion stérique entre les particules de ciment, en réduisant leur agglomération, et cela grâce à la longueur de la chaîne principale ainsi que son greffage par des chaînes latérales non adsorbantes et qui se prolongent dans la solution lorsque le polymère s'adsorbe. Au-delà de 2% en superplastifiant PC, la contrainte de cisaillement augmente.

On remarque aussi que le superplastifiant PC possède un effet dispersant plus efficace que le superplastifiant PA. Zingg et al. [150] ont prouvé que des superplastifiants constitués de polymère avec de courtes chaînes moléculaires et de masse moléculaire élevée ont des possibilités de dispersion plus élevée. Ainsi, Shin et al. [151] ont affirmé que les polycarboxylates retardent la réaction d'hydratation lorsque la longueur de chaîne diminue et la masse moléculaire augmente.

### III.3. Effet du LHF sur les propriétés rhéologiques

#### III.3.1. Effet du LHF sur le comportement rhéologique

Le choix d'un superplastifiant adéquat avec le liant est fait par l'évaluation de son effet sur les propriétés rhéologiques. Dans cette partie de travail, une étude rhéologique sur l'effet du LHF sur la contrainte de cisaillement et la viscosité apparente a été réalisée en utilisant deux types de superplastifiant en vue d'étudier la compatibilité et l'efficacité du mélange liants-superplastifiants.

Afin d'étudier l'effet du taux de remplacement du laitier de haut fourneau, dix (10) mélanges ont été confectionnés ayant un rapport E/L constant de 0.35. Les deux échantillons témoins L1 et L6 contiennent 100% de ciment avec chacun 2% en SP1 et en SP2 respectivement, tandis que les mélanges restant ont été préparés avec des dosages de 10, 20, 30 et 40% de substitution de laitier de haut fourneau. La nomenclature et la composition des mélanges des coulis est donnée dans le tableau suivant (tableau III.5) :

## Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

Tableau III. 5 Compositions des Mélanges des pâtes cimentaires à base du laitier de haut-fourneau..

Notations	Abréviations	Ciment [g]	LHF (g)	E/L	PA (%)	PC (%)
L0-PA	CEM I - 2% PA	100	0	0.35	2	0
L10-PA	CEM I - 10% LHF - 2% PA	90	10		2	0
L20-PA	CEM I - 20% LHF - 2% PA	80	20		2	0
L30-PA	CEM I - 30% LHF - 2% PA	70	30		2	0
L40-PA	CEM I - 40% LHF - 2% PA	60	40		2	0
L0-PC	CEM I - 2% PC	100	0		0	2
L10-PC	CEM I - 10% LHF - 2% PC	90	10		0	2
L20-PC	CEM I - 20% LHF - 2% PC	80	20		0	2
L30-PC	CEM I - 30% LHF - 2% PC	70	30		0	2
L40-PC	CEM I - 40% LHF - 2% PC	60	40		0	2

### III.3.1.1. Effet du LHF sur la contrainte de cisaillement

Les courbes de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes teneurs en LHF sont présentées dans la figure III.3. Les résultats présentés montrent qu'on peut substituer le ciment par le LHF avec des quantités très importantes, jusqu'à 40 % avec le superplastifiant PA (Figure III.3-a). Cependant, la contrainte de cisaillement augmente considérablement en présence du superplastifiant PC (Figure III.3-b).

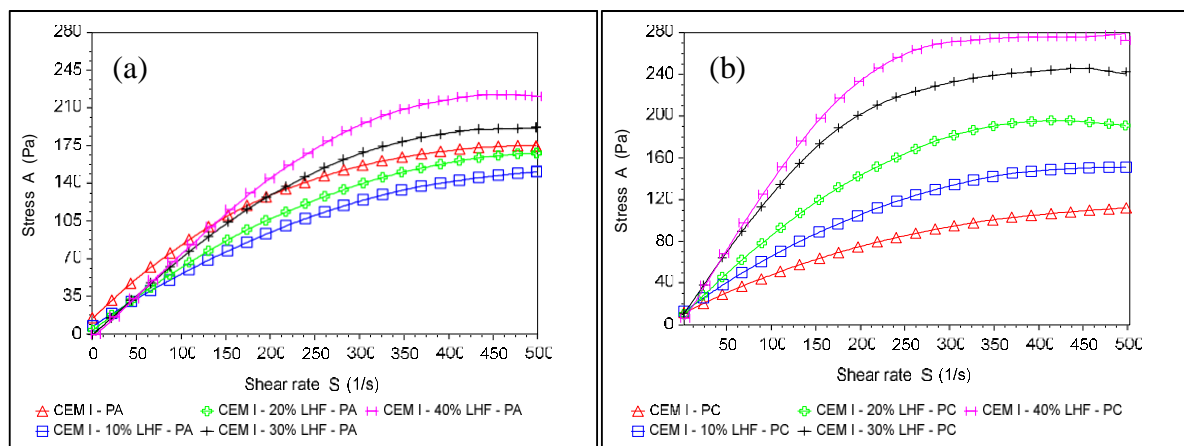


Figure III.3 Effet du LHF sur la contrainte de cisaillement de la pâte cimentaire : (a) superplastifiant à base de copolymère acrylique et (b) superplastifiant à base du polycarboxylates modifiés.

### III.3.1.2. Effet du LHF sur la viscosité apparente

Un fluide en écoulement est caractérisé par une grandeur rhéologique, la viscosité, définie par le rapport entre la contrainte appliquée et la vitesse de cisaillement. Elle reflète la résistance du fluide à l'écoulement [145]. Les courbes de la viscosité apparente en fonction de la vitesse

### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

de cisaillement à différentes teneurs en LHF et en présence de deux types de superplastifiants sont présentées dans la figure III.4.

L'étude rhéologique de la pâte cimentaire sans LHF montre que l'utilisation de l'additif PC est plus efficace que l'utilisation du PA. L'action des superplastifiants sur la viscosité est due à leur quantité adsorbée sur les grains de ciment, qui acquièrent alors une charge électrostatique. Ceci mène à la dispersion des grains de ciment et par conséquent à l'augmentation de la fluidité. La structure des superplastifiants de types polycarboxylates de longues chaînes secondaires conduisent à une fluidité plus grande et à une diminution de la viscosité plastique et de seuil d'écoulement. Par contre, un allongement de la chaîne principale a un effet négatif sur la fluidité. Ces effets s'expriment surtout dans le cas d'un E/C faible.

La figure IV.4 illustre clairement deux comportements différents pour les systèmes CPA-LHF en fonction du type de superplastifiant utilisé (PA ou PC). L'utilisation du LHF dans la pâte cimentaire à base du CPA, à une teneur de 10 à 40% en présence du superplastifiant PA, améliore la fluidité en diminuant la viscosité apparente  $\tau_a$  (figure IV.4-a). Contrairement aux mélanges avec l'additif PA, la présence de l'additif PC joue un rôle néfaste sur la fluidité des pâtes cimentaires à base du LHF en augmentant considérablement la viscosité apparente (figure IV.4-b) ; le mélange liant-superplastifiant devient incompatible.

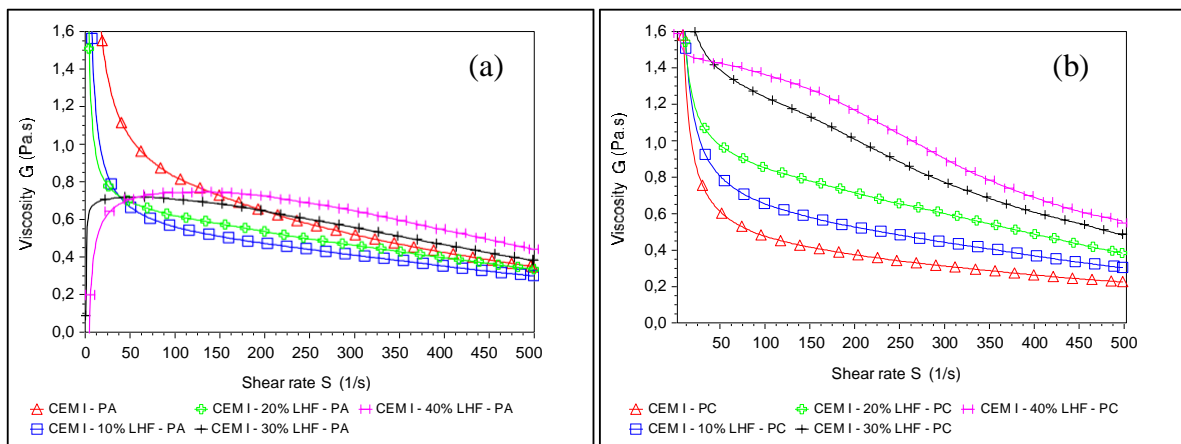


Figure III.4 Effet du LHF sur la viscosité apparente des pâtes cimentaires : (a) superplastifiant à base de copolymère acrylique et (b) superplastifiant à base de polycarboxylates modifiés.

#### III.3.1.3. Application du modèle d'Ostwald de Waals

La loi d'Ostwald-de Waele (loi de puissance) est un modèle mathématique simple permettant de modéliser facilement un fluide non-newtonien sans seuil en reliant la contrainte de cisaillement  $\tau$  (tau) au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (gamma point).



### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

La loi d'Ostwald de Waele est donnée par la formule suivante :

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.2})$$

Dans la relation, (K) représente la consistance du fluide (en Pa.s) et (n) est l'indice de structure (indice d'écoulement). Cependant il est important de remarquer que le paramètre K n'a pas de réelle correspondance physique car sa dimension est directement liée à la valeur de l'exposant n.

Les paramètres rhéologiques déterminés selon le modèle rhéologique d'Ostwald de Waals, la consistance (K) et l'indice d'écoulement (n), sont donnés dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III. 6 Caractéristiques rhéologiques des mélanges CPA-LHF-PA selon le modèle d'Ostwald-de Waele.

Caractéristiques	Notation	L0-PA	L10-PA	L20-PA	L30-PA	L40-PA
Consistance [Pa.s]	K	10.45	3.89	4.12	4.91	4.11
Indice d'écoulement	n	0.46	0.60	0.61	0.64	0.66
Coefficient de corrélation	R <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.98	0.96	0.95

Tableau III. 7 Caractéristiques rhéologiques des mélanges CPA-LHF-PC selon le modèle d'Ostwald-de Waele.

Caractéristiques	Notation	L0-PC	L10-PC	L20-PC	L30-PC	L40-PC
Consistance [Pa.s]	K	4.75	6.7	8.7	15.9	16.9
Indice d'écoulement	n	0.51	0.52	0.51	0.45	0.47
Coefficient de corrélation	R <sup>2</sup>	0.98	0.97	0.94	0.93	0.90

Le LHF, de par sa structure amorphe et son caractère hydraulique latent, une amélioration des propriétés rhéologiques des pâtes cimentaires a été constatée en présence du superplastifiant PA (figure III.4-a) ; la consistance diminue et l'indice d'écoulement augmente lorsque la teneur en LHF augmente. Le même constat est fait par Oudjit et al. [152] en étudiant le comportement rhéologique d'un mortier à base d'un ciment résistant au sulfate (CEM I 42.5 SR<3) substitué jusqu'à 25% en LHF.

Le raidissement des mélanges cimentaires peut mettre en jeu soit un défaut de l'adsorption des superplastifiants soit une neutralisation de la force répulsive. Dans les deux cas, le pouvoir fluidifiant disparaît et les systèmes voient se détériorer leurs propriétés rhéologiques. Pour un faible rapport E/C, Chandra et Bjomstrom [153] ont montré que la surface des phases interstitielles particulièrement de C3A et C4AF est couverte par le superplastifiant adsorbé qui devient plus faible dans la solution de pore. Mais avec une augmentation du rapport E/C,

### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

plus d'alite s'hydrate et de ce fait plus d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont produits. La saturation en chaux de la solution de pore augmente, empoisonne le processus d'hydratation et plus tard augmente la viscosité [11].

L'effet de dispersion des superplastifiants est lié à l'adsorption qui dépend de plusieurs facteurs tels que la quantité des C3A et les alcalins dans le clinker, la finesse du ciment ainsi que le type et le dosage de sulfate de calcium utilisé pour régulariser la prise [154-155]. En effet, certains travaux [156] ont prouvé, à partir de l'analyse d'eau interstitielle, que les ciments riches en C3A consomment un grand nombre des polymères supplémentaires de superplastifiant dans les premières minutes d'hydratation.

#### III.4. Effet de la fumée de silice et de la nano-silice

Plusieurs auteurs [157-158] soulignent que la fumée de silice ne possède une réactivité pouzzolanique élevée que si elle est correctement dispersée dans le liant. Sous forme d'agglomérats, sa réaction est beaucoup plus lente et une fraction importante peut rester non consommée. Tandis que la nano-silice, du faite de sa grande surface spécifique, absorbe une grande quantité d'eau. La nomenclature et la composition des mélanges des pâtes cimentaires avec la FS et la nS sont données consécutivement dans le tableau III.8 et le tableau III.9.

*Tableau III. 8 Compositions des mélanges des pâtes cimentaires à base de la fumée de silice.*

Notations	Abréviations	Ciment [g]	FS [g]	E/L	PA [%]	PC [%]
F0-PA	CEM I - 2% PA	100	0	0.35	2	0
F4-PA	CEM I - 4% FS - 2% PA	96	4		2	0
F6-PA	CEM I - 6% FS - 2% PA	94	6		2	0
F8-PA	CEM I - 8% FS - 2% PA	92	8		2	0
F10-PA	CEM I - 10% FS - 2% PA	90	10		2	0
F0-PC	CEM I - 2% PC	100	0		0	2
F4-PC	CEM I - 4% FS - 2% PC	96	4		0	2
F6-PC	CEM I - 6% FS - 2% PC	94	6		0	2
F8-PC	CEM I - 8% FS - 2% PC	92	8		0	2
F10-PC	CEM I - 10% FS - 2% PC	90	10		0	2

## Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

Tableau III. 9 Compositions des Mélanges des pâtes cimentaires à base de la nano-silice.

Notations	Abréviations	Ciment [g]	nS (g)	E/L	PA (%)	PC (%)
N0-PA	CEM I - 2% PA	100	0	0.35	2	0
N0.5-PA	CEM I - 0.5% N - 2% PA	99.5	0.5		2	0
N0.8-PA	CEM I - 0.8% N - 2% PA	99.2	0.8		2	0
N1.1-PA	CEM I - 1.1% N - 2% PA	98.9	1.1		2	0
N0-PC	CEM I - 2% PC	100	0		0	2
N0.5-PC	CEM I - 0.5% N - 2% PC	99.5	0.5		0	2
N0.5-PC	CEM I - 0.8% N - 2% PC	99.2	0.8		0	2
N0.5-PC	CEM I - 1.1% N - 2% PC	98.9	1.1		0	2

### III.4.1. Effet de la fumée de silice

#### III.4.1.1. Comportement rhéologique

Les coulis de ciment sont réalisés à partir des mélanges comportant des teneurs variables en fumée de silice (0, 2, 4, 6, 8 et 10%) et en présence de deux types de superplastifiants (PA, PC) utilisés avec des dosages de saturation de 2% du poids de ciment pour chaque type. La fumée de silice est ajoutée en substitution du ciment à un rapport E/C=0.35. La figure III.5 représente la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation : une pâte de référence sans ajout et cinq pâtes contenant différents dosages en fumée de silice pour chaque type de superplastifiant. D'après les rhéogrammes obtenus, il est évident que l'augmentation de la teneur en FS augmente la contrainte de cisaillement.

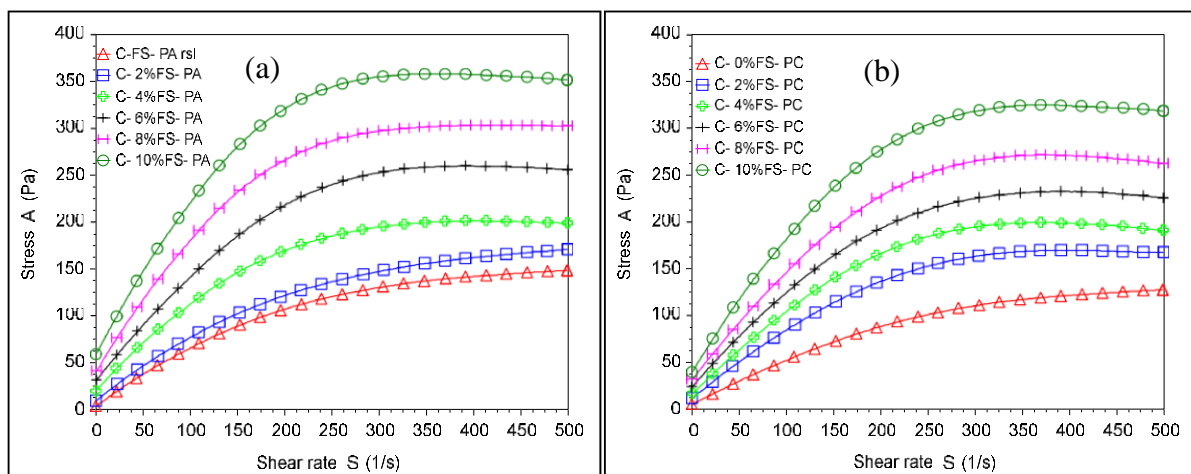


Figure III.5 Effet de la FS sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires : (a) superplastifiant à base de copolymère acrylique et (b) superplastifiant à base du polycarboxylates modifiés.

Les courbes de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes teneurs en fumée de silice et en présence de deux types de superplastifiants sont présentées dans la figure III.6. Il est clair que l'augmentation de la teneur en FS dans la pâte cimentaire, et en présence

### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

de superplastifiant, augmente la viscosité apparente d'une manière significative. Néanmoins, l'additif PC présente une meilleure efficacité dans le système C-FS.

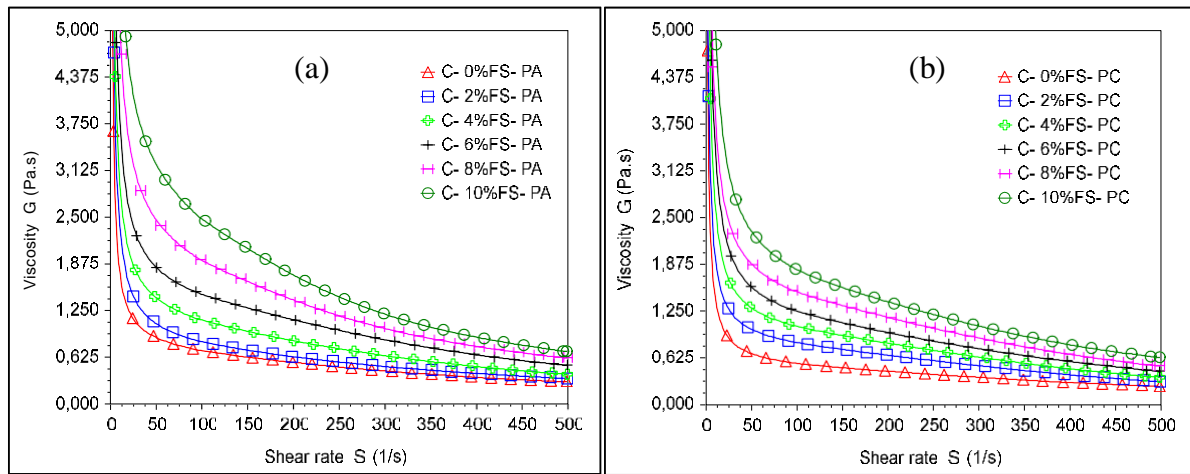


Figure III.6 Effet de la FS sur la viscosité apparente des pâtes cimentaires : (a) superplastifiant à base de copolymère acrylique et (b) superplastifiant à base du polycarboxylates modifiés.

#### III.4.1.2. Application du modèle de Herschel-Bulckly

Le comportement rhéologique a été modélisé par la loi d'Herschel-Bulckly. Les paramètres rhéologiques des pâtes cimentaires déterminés selon ce modèle et dans le cas des deux types de superplastifiant sont, la contrainte seuil, la consistance (K) et l'indice d'écoulement (n). Les données sont portées dans les tableaux III.10 et le tableau III.11.

Tableau III. 10 Les paramètres rhéologiques des mélanges ciment-FS-PA selon le modèle de Herschel-Bulckly.

Echantillons	Notation	F0-PA	F2-PA	F4-PA	F6-PA	F8-PA	F10-PA
Contrainte seuil [Pa]	$\tau$	4	9	15	22	26	32
Consistance [Pa.s]	K	10,45	10,92	20,43	29,18	37,89	59,27
Indice d'écoulement	n	0,46	0,43	0,38	0,37	0,33	0,30
Coefficient de corrélation	R <sup>2</sup>	0,97	0,98	0,98	0,98	0,96	0,95

Tableau III. 11 Les paramètres rhéologiques des mélanges ciment-FS-PC selon le modèle de Herschel-Bulckly.

Echantillons	Notation	F0-PC	F2-PC	F4-PC	F6-PC	F8-PC	F10-PC
Contrainte seuil [Pa]	$\tau$	5	12	15	23	28	36
Consistance [Pa.s]	K	4,75	11,63	17,34	19,56	26,13	31,34
Indice d'écoulement	n	0,51	0,44	0,41	0,40	0,39	0,38
Coefficient de corrélation	R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,97	0,94	0,93	0,90

D'après les résultats obtenus par la modélisation du comportement rhéologique des systèmes C-FS, et dans le cas des deux types de superplastifiant, la contrainte seuil et la consistance augmentent avec l'augmentation de la teneur en FS. L'additif PC utilisé dans le ciment

## Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

composé à la fumée de silice présente une meilleure fluidité que l'utilisation de l'additif PA dans le même ciment. Selon les résultats d'Aitcin et al. [159-160], la viscosité des pâtes cimentaires, sans l'utilisation de superplastifiant, augmente rapidement en fonction de l'augmentation de la teneur en FS. Cependant, lorsque le superplastifiant étant dosé à saturation, l'introduction de la FS n'augmente que légèrement la viscosité. Park et al. [161] ont montré, en étudiant les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires en utilisant le rhéomètre, que dans les mélanges ciment-FS, le seuil de cisaillement et la viscosité plastique augmentent en fonction de l'augmentation du taux de substitution du ciment par la FS. Par contre, Kwan [162] et De Larard et al [163], ont montré que l'ouvrabilité d'un béton augmente avec le pourcentage de fumée de silice pour un rapport E/L constant.

Le seuil de cisaillement est une manifestation soit des interactions particulières de type Van der Waals entre grains colloïdaux de tailles voisines du micromètre, soit du frottement solide entre grains de tailles voisines du millimètre [164]. Des études sur des suspensions de tailles diverses dans un fluide suspendant ont montré que le seuil de cisaillement de ce fluide dépend principalement de la compacité des particules solides, de leur fraction volumique, de leur taille et forme ainsi que du seuil de cisaillement du fluide suspendant [165-166].

### III.4.2. Effet de la nano-silice

#### III.4.2.1. Comportement rhéologique

La figure III.7 représente la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation pour quatre pâtes de ciment de rapport E/C=0,35 : la pâte de référence sans ajout et trois pâtes contenant différents dosages en nano-silice (0,5%, 0,8% et 1.1%).

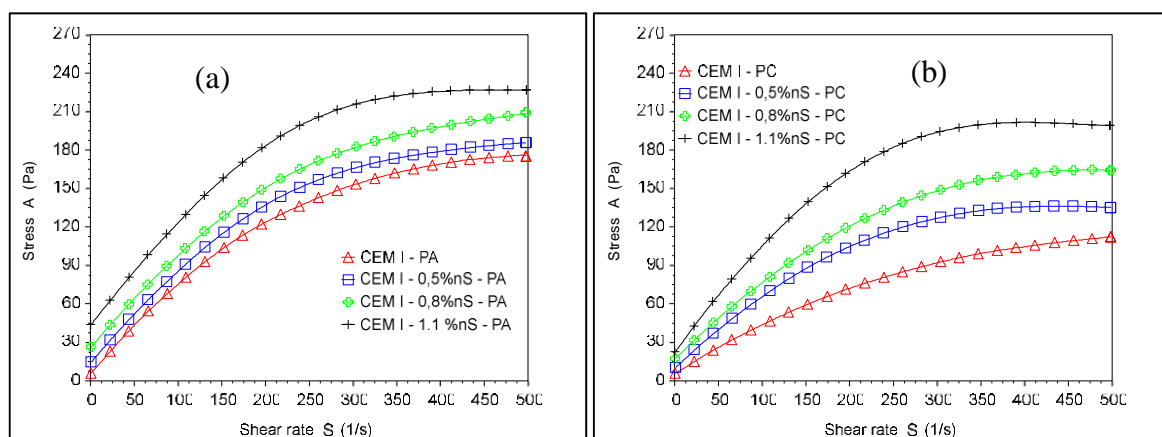


Figure III.7 Effet de la nS sur le comportement rhéologique de la pâte cimentaire : (a) superplastifiant à base de copolymère acrylique et (b) superplastifiant à base du polycarboxylates modifiés.

### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

Les courbes de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes teneurs en nano-silice, et en présence de deux types de superplastifiants, sont présentées dans la figure III.8. On note une augmentation considérable de la viscosité apparente en fonction de la teneur en nS ; l'ajout de nano-silice réduit la fluidité. La nS dans le béton absorbe une partie de l'eau de gâchage en raison de sa réactivité et surface spécifique élevées en induisant une réduction de l'ouvrabilité. Dans un autre sens, l'ajout de la nS dans la pâte cimentaire nécessite plus d'eau pour maintenir sa maniabilité [55]. L'une des études indique que l'effet de la nS sur la pâte de ciment induit une réaction instantanée entre le segment liquide du ciment et la nS pour former le gel avec une capacité de rétention d'eau élevée [167].

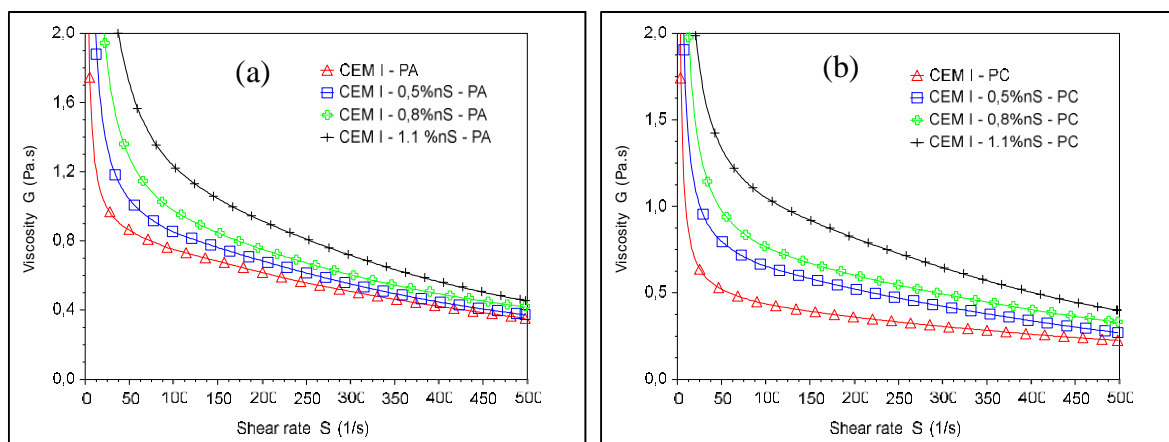


Figure III.8 Effet de la nS sur la viscosité apparente de la pâte cimentaire : (a) superplastifiant à base de copolymère acrylique et (b) superplastifiant à base de polycarboxylates modifiés.

#### III.4.2.2. Application du modèle de Herschel-Bulckly

La loi de type Herschel-Bulkley (Eq. III.3) correspond parfaitement au comportement rhéofluidifiant avec contrainte seuil notamment dans un domaine de large variation du gradient de cisaillement. Les paramètres rhéologiques déterminés selon le modèle rhéologique d'Herschel-Bulkley ; la contrainte seuil ( $\tau$ ), la consistance (K) et l'indice d'écoulement (n), sont donnés dans les tableaux III.12 et III.13. Il est clair que l'utilisation de la nS dans le mélange ciment-PA augmente la contrainte seuil d'une manière drastique.

Tableau III. 12 Paramètres rhéologique du système ciment-nS-PA selon la loi d'Herschel-Bulkley.

Echantillon	Notation	N0-PA	N0.5-PA	N0.8-PA	N1.1-PA
Contrainte seuil [Pa]	$\tau$	4	16	24	31
Consistance [Pa.s]	K	10,45	14,92	20,43	29,18
Indice de comportement	n	0.46	0,43	0,38	0,33
Coefficient de corrélation	R <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.98	0.98

## Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

Tableau III.13 Paramètres rhéologique du système ciment-nS-PC selon le modèle Herschel-Bulckly.

Echantillon	Notation	N0-PC	N0.5-PC	N0.8-PC	N1.1-PC
Contrainte seuil [Pa]	$\tau$	4	9	15	27
Consistence [Pa.s]	K	4,75	9,53	13,56	17,18
Indice de comportement	n	0.51	0,46	0,44	0,42
Coefficient de corrélation	R <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.98	0.98

### III.5. Effet des additions minérales sur la demande en superplastifiant

Dans le cas général, l'augmentation du besoin en eau ou la diminution de la fluidité engendrée par l'introduction des additions minérales dans les mélanges cimentaires est maîtrisée par l'utilisation des adjuvants fluidifiants qui permettent de réduire les frictions entre les composants solides du mélange et rompre la floculation des particules fines en limitant la quantité d'eau piégée dans les vides interstitiels et augmentent l'ouvrabilité du matériau cimentaire [168-169]. L'utilisation des adjuvants fluidifiants est courante dans les matériaux à hautes performances, la maîtrise du besoin en eau et de la fluidité des formulations avec des additions restent basée sur l'expérience et on ne dispose pas encore de relation entre l'effet granulaire des additions et le besoin en superplastifiant. Dans la suite des travaux, le choix s'est porté sur l'utilisation du superplastifiant à base de polyacrylique modifié (PA). La composition des mortiers étudiés pour déterminer les dosages de saturation en fonction du type et de la teneur en addition minérales sont données dans le tableau III.14.

Tableau III. 14 Composition des mortiers avec différente teneur en superplastifiant PA.

Abréviations	Notations	Ciment [g]	LHF [g]	Sable [g]	Eau/Ciment	PA [g]
CEM I - PA	L0-PA	450	0	1350	0.35	8 à 10
C - 10% LHF - PA	L10-PA	405	4			8 à 10
C - 20% LHF - PA	L20-PA	360	6			8 à 10
C - 30% LHF - PA	L30-PA	315	8			8 à 10
Abréviations	Notations	Ciment [g]	FS [g]	Sable	Eau/Ciment	PA [g]
C - PA	F0-PA	100	0	1350	0.35	9 à 11
C - 4% FS - PA	F4-PA	96	4			9 à 11
C - 6% FS - PA	F6-PA	94	6			9 à 11
C - 8% FS - PA	F8-PA	92	8			9 à 11
Abréviations		Ciment [g]	nS [g]	Sable	Eau/Ciment	PA [g]
CEM I - PA		100	0	1350	0.35	9 à 14
CEM I - 0.5% nS - PA		96	4			9 à 14
CEM I - 0.8% nS - PA		94	6			9 à 14
CEM I - 1.1% nS - PA		92	8			9 à 14

## Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

### III.5.1. Etalement du mortier sans additions minérales

En fixant la quantité d'eau, l'effet réducteur d'eau de certaines additions n'est pas mis à profit mais cette approche permet de réduire le nombre de paramètres variant simultanément. C'est la raison pour laquelle nous avons travaillé à quantité d'eau constante. La maniabilité est vérifiée par l'essai d'étalement au mini-cône en déterminant le dosage de saturation (diamètre de la galette  $\approx 27$  cm) en superplastifiant à base de polyacrylique modifié (PA).



*Figure III.9 Essai au mini-cône : (à gauche) galette du MHP et (à droite) mini-cône.*

### III.5.2. Effet du laitier de haut-fourneau sur la demande en superplastifiant

Selon les résultats présentés dans la figure III.10, il est clair que l'ajout du LHF diminue la demande en superplastifiant du mortier à l'état frais. En prenant le mortier sans LHF comme référence, le besoin en superplastifiant diminue de 4,55%, 7,78% et 10,00% pour consécutivement 10%, 20% et 30% en LHF.

Selon le travail effectué par [170] les additions fines dont la dimension des particules est micronique et la surface spécifique limitée à  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , permettent une diminution du besoin en adjuvant. Les travaux de Swamy et coll. [171] concluent qu'il est possible de réduire la quantité du superplastifiant en incorporant du LHF dans le ciment, tel qu'une substitution du ciment par 70% de laitier qui réduit de 10% la quantité de superplastifiant nécessaire pour avoir la même ouvrabilité.

La demande en eau des ciments composés au laitier est plus faible que celle des ciments purs due à son activité hydraulique latente [172]. Contrairement au clinker dont la propriété hydraulique est relativement rapide, le LHF présente une cinétique d'hydratation plus lente qui nécessite une activation par la chaux. En outre, l'addition d'un laitier, moins réactif que le ciment, réduit la quantité d'ettringite formée au jeune âge d'hydratation causant ainsi une amélioration de l'ouvrabilité du mortier [173] et un retardement de l'hydratation du laitier.



### Chapitre III Effet des additions minérales sur le comportement rhéologique du MHP

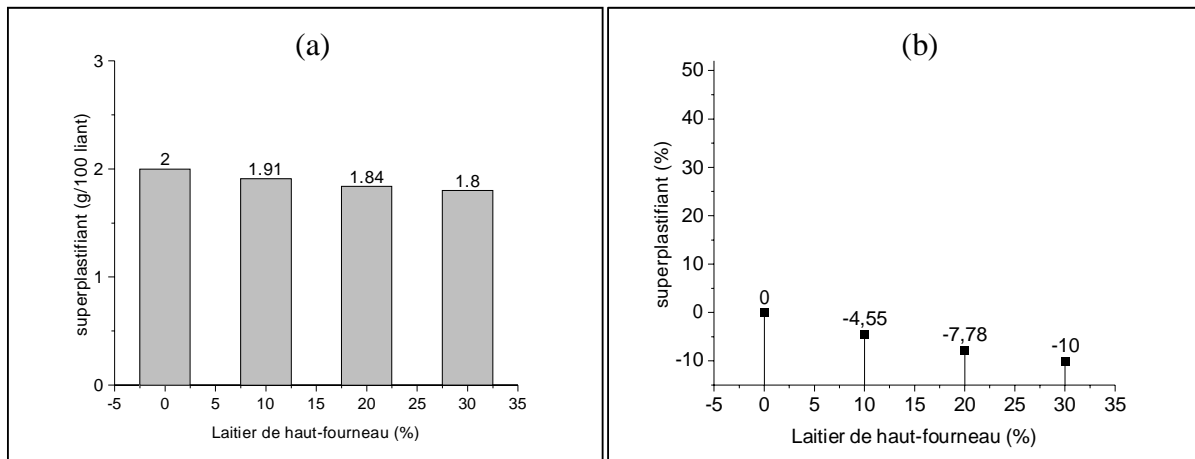


Figure III.10 Effet du LHF sur (a) la demande en superplastifiant et sur (b) le gain en superplastifiant.

#### III.5.2. Effet de la fumée de silice sur la demande en superplastifiant

Selon la figure III.11, l'utilisation de la FS augmente légèrement la demande en superplastifiant. Un rajout en superplastifiant de 5,55% pour F4, de 11,11% pour F6 et de 16,66% pour F8 par rapport au mortier sans FS ont été effectués.

Bessa [170] a montré en étudiant l'effet des additions minérales, que le besoin en adjuvant des mortiers nécessaire pour s'affranchir de l'effet granulaire des additions minérales dépend en premier lieu de la quantité et de la finesse, de l'addition incorporée, indépendamment du type de ciment. Selon son travail, les additions ultrafines augmentent le besoin en adjuvant. Dans le même sens, Ferraris et al. [174], montrent que l'utilisation de la fumée de silice augmente la demande en eau et en superplastifiant que ce soit pour des pâtes de ciment ou bien pour des bétons.

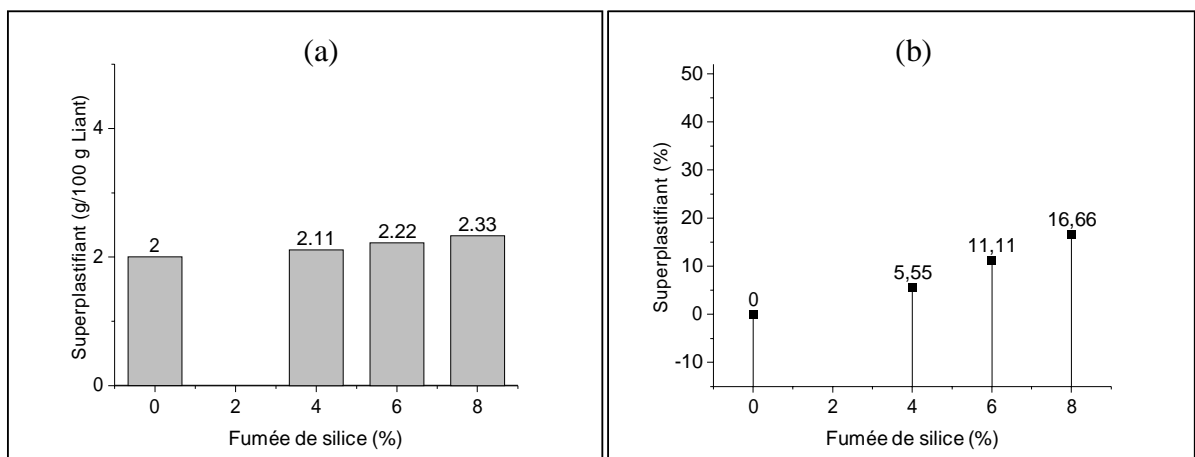


Figure III.11 Effet de la FS sur (a) la demande en superplastifiant et sur (b) le gain en superplastifiant.

### III.5.3. Effet de la nano-silice sur la demande en superplastifiant

L'ajout de nano-silice dans le coulis (ou mortier) réduit le ressuage et la ségrégation et contribue à augmenter la cohésion. Par contre, la présence de la nS augmente considérablement la viscosité du mélange. Pour augmenter l'aptitude au travail, un superplastifiant doit être ajouté [175]

Les résultats présentés dans la figure III.12 montrent que l'ajout de la nS augmente considérablement la demande en superplastifiant du mortier à l'état frais. En prenant le mortier sans nS comme référence, le besoin en superplastifiant augmente de 16,66%, 27,77% et 50,00% pour les mortiers avec nS 0,5%, 0,8% et 1,1% respectivement.

L'absorption d'eau par la nano-silice est pratiquement inévitable et affecte le comportement rhéologique des pâtes cimentaires. Pour s'affranchir de ce problème, une quantité de superplastifiant supplémentaire est indispensable pour garder une fluidité similaire. Il a été également conclu que la nS présente une tendance plus forte à l'adsorption d'espèces ioniques dans le milieu aqueux et la formation d'agglomérats est attendue d'où la nécessité d'utiliser un superplastifiant. Selon le travail effectué par Bessa-Badreddine [170], les additions ultrafines augmentent le besoin en superplastifiant. L'ajout de nano-silice dans le matériau cimentaire exigeait un pourcentage plus élevé de superplastifiant pour conserver la quantité optimale d'eau pour l'ouvrabilité requise [176].

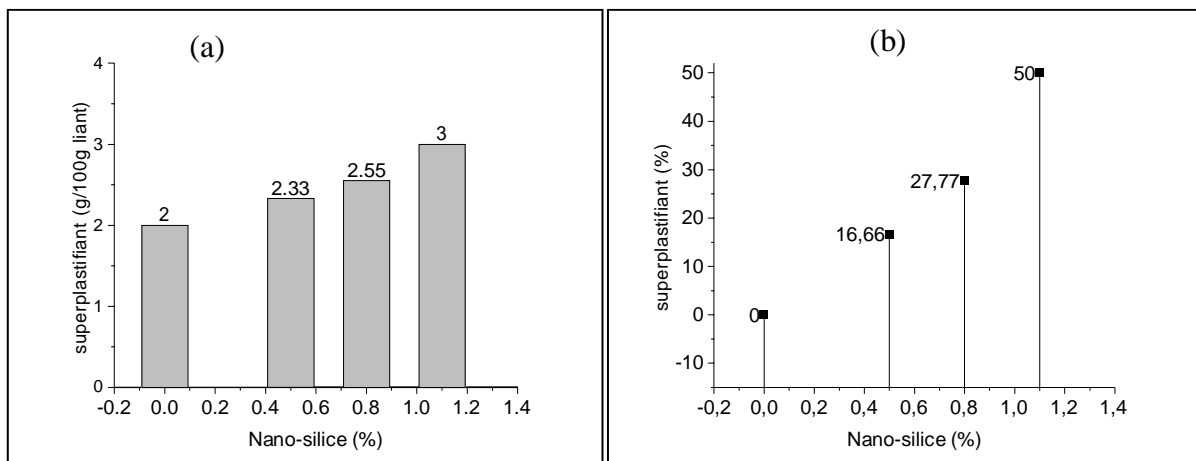


Figure III.12 Effet de la nS sur (a) la demande en superplastifiant et sur (b) le gain en superplastifiant.

### III.6. Conclusion

Le dosage de saturation est déterminé par l'essai rhéologique au moyen d'un rhéomètre AR 2000. Une teneur optimale de 2% a été retenue pour chaque fluidifiant, le superplastifiant à base de polycarboxylate d'éther (PC) et le superplastifiant à base polyacrylique modifié (PA). Dans le cas de l'utilisation du LHF avec le CPA, de par la structure amorphe et le caractère hydraulique latent de cet ajout, une amélioration du comportement rhéologique a été constatée en présence du superplastifiant à base du polyacrylique modifié. Cependant le système CPA-LHF manifeste une incompatibilité avec le superplastifiant à base du polycarboxylate éther.

Les résultats des tests rhéologiques ont montré que l'utilisation de la FS dans la pâte de ciment augmente la consistance et la contrainte seuil. L'utilisation de deux types de superplastifiant dans les mélanges C-FS ne montre pas d'incompatibilité. De la même façon, les résultats des tests rhéologiques ont montré que l'utilisation de la nS dans la pâte de ciment augmente considérablement la consistance et la contrainte seuil, et rend le mélange inutilisable sans pour autant montrer d'incompatibilité avec les deux superplastifiants utilisés. Il a été conclu que l'utilisation du LHF dans la pâte cimentaire permet un gain en superplastifiant. Tandis que, le dosage de saturation du mortier en superplastifiant dépend de façon importante de la teneur en micro-silice et en nano-silice : lors de l'incorporation de la micro ou de la nano-silice dans le MHP, il en résulte sur le plan rhéologique des pertes d'ouvrabilité. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser davantage de superplastifiant pour maintenir la même fluidité.

Il a été noté que le dosage de saturation en superplastifiant des mortiers avec FS est plus élevé par rapport à celui utilisé dans le mortier sans FS. De ce fait, une quantité supplémentaire en superplastifiant de 5.55%, 11.11% et 16.66% en masse a été utilisée dans les mélanges F4-PA, F6-PA et F8-PA respectivement. De même, Il a été également noté que le point de saturation en superplastifiant des mortiers avec nS est très élevé ; un rajout en additif organique exprimé en masse, est de 16.16% pour N0.5-PA, de 27.77% pour N0.8-PA et de 50.00% pour N1.1-PA par rapport à la teneur utilisée dans le mortier sans nS.

## **Chapitre IV**

# **Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

### **IV.1. Introduction**

L'incorporation d'ajouts minéraux pouzzolaniques dans la matrice cimentaire permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques des mortiers et des bétons à hautes performances (BHP) [177]. En effet, la plupart des ajouts minéraux ont en commun de contenir une forme de silice vitreuse réactive qui, en présence d'eau, peut se combiner à la chaux libérée par l'hydratation de C2S et de C3S pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H) supplémentaires du même type que ceux formés durant l'hydratation du ciment Portland seul. Comparativement à la réaction d'hydratation du ciment, la réaction pouzzolanique de ces ajouts est lente et peut se développer sur plusieurs semaines, tout en consommant la chaux.

Un mortier à hautes performances (MHP), comme le BHP, est caractérisé par une résistance élevée à la compression [16-18]. A cet effet, et afin d'améliorer les performances du mortier, le LHF et la FS sont introduits comme ajouts minéraux. Tandis que la nano-silice (nS) est utilisée comme additif. Beaucoup de travaux scientifiques ont été réalisés sur l'influence du LHF l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux cimentaire en fonction de l'âge d'hydratation [30, 12] [178-180]. Par ailleurs, beaucoup de chercheurs ont analysé l'effet de la FS sur les propriétés mécaniques des bétons et mortiers [6], [181-189].

Dans ce chapitre, l'effet du LHF, de la FS et de la nS sur les propriétés mécaniques et physiques d'un MHP a été étudié. Les éprouvettes sont conservées dans trois milieux différents : l'eau potable (SEP), l'eau de mer (SEM) et une solution d'acide nitrique (SAN). Pour la réalisation de ce travail, dix (10) combinaisons ont été préparées et 90 spécimens ont été testés à partir des différents pourcentages d'ajout suivants : le LHF de 10 à 30%, la FS de 4 à 8% et la nano-silice 0.5 à 1.1% CFS7. Les différents mélanges de MHP sont notés MX, M étant le type d'ajout et X étant le taux massique de substitution de l'ajout au ciment exprimé en pourcentage. L'essai de compression et les essais de densité et d'absorption par immersion ont été réalisés sur les demi-prismes obtenus lors de l'essai de flexion.

Dans la première partie nous avons étudié l'effet de l'utilisation du LHF en substitution dans le ciment sur l'évolution des résistances mécaniques des MHP dans les trois milieux déjà cités. L'effet de la fumée de silice et de la nano-silice sur l'évolution des résistances à la compression et à la flexion a été présenté dans la deuxième partie en suivant la même méthodologie utilisée précédemment. L'effet de l'eau de mer et de l'attaque chimique par  $\text{HNO}_3$  est également étudié. En troisième point, il s'agit de montrer l'effet des additions minérales sur les propriétés physiques, plus précisément la densité apparente à l'état durci et la capacité d'absorption d'eau.

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

### **IV.2. Effet du LHF sur les propriétés mécaniques**

#### **IV.2.1. Milieu non agressif**

L'effet de l'utilisation du LHF, en substitution dans le ciment, sur les propriétés mécaniques des MHP a été étudié. Quatre mélanges ont été confectionnés à un rapport E/L constant de 0.35. Le mortier témoin est composé de 100% ciment, tandis que les trois mélanges restant ont été préparés avec des dosages de 10, 20 et 40% de substitution en LHF. Dans le souci de travailler avec le moins possible de paramètre, la fluidité est gardée constante, l'étalement sur le mini-cône est fixé à  $27 \pm 1$  cm. Par ailleurs, les échantillons ont été conservés dans l'eau potable. Les dosages en constituants des différents MHP sont portés dans le tableau IV.1.

*Tableau IV. 1 Compositions des MHP à base de ciment ciment-LHF.*

Formulation	Abréviation	Composition [g]					Paramètres de formulation		
		Sable	Ciment	LHF	Eau	PA	S:C	E/C	Etalement [cm]
C-L0-PA	L0	1350	450	0	175	9.0	3 : 1	0.35	27
C-L10-PA	L10		405	45		8.6			
C-L20-PA	L20		360	90		8.3			
C-L30-PA	L30		315	135		8.1			

L'effet du LHF sur les propriétés mécaniques du MHP témoin (L0) a été étudié à court et à long terme sur des éprouvettes prismatiques (4x4x16 cm). Les résultats des résistances à la compression et à la flexion sont présentés dans le tableau IV.2.

*Tableau IV. 2 Résultats des essais de compression et de flexion des MHP à base de ciment -LHF.*

Formulation	Résistance à la compression [MPa]			Résistance à la flexion [MPa]		
	3 jours	7 jours	28 jours	3 jours	7 jours	28 jours
L0	50,80	60,73	72,12	10,81	11,49	12,26
L10	46,86	57,80	74,26	10,31	10,92	12,41
L20	40,28	55,67	78,17	9,96	10,71	12,73
L30	34,81	51,49	80,06	9,00	10,29	13,14

La comparaison des évolutions de la résistance à la compression des quatre (4) formulations à base du LHF est illustrée par la Figure IV.1. Celle-ci donne les résultats de la résistance en compression obtenus sur les MHP L0, L10, L20 et L30 qui correspondent aux dosages en LHF de 0%, 10%, 20% et 30% respectivement.

## Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP

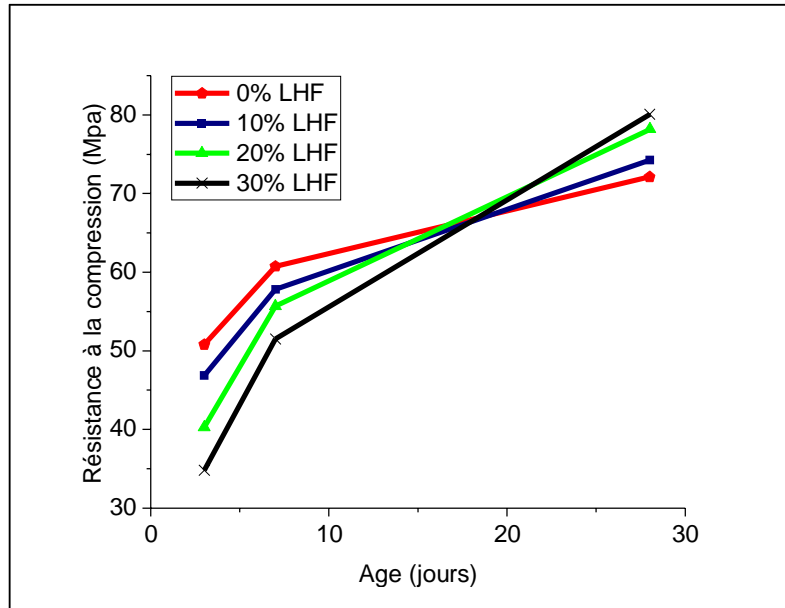


Figure IV.1 Résistances à la compression en fonction de l'âge d'hydratation des MHP contenant différentes teneurs en LHF.

La résistance à la traction par flexion sur MHP a été déterminée aux mêmes échéances d'âges de 3, 7, et 28 jours d'hydratation de façon à observer l'évolution progressive des performances enregistrées (figure IV.2).

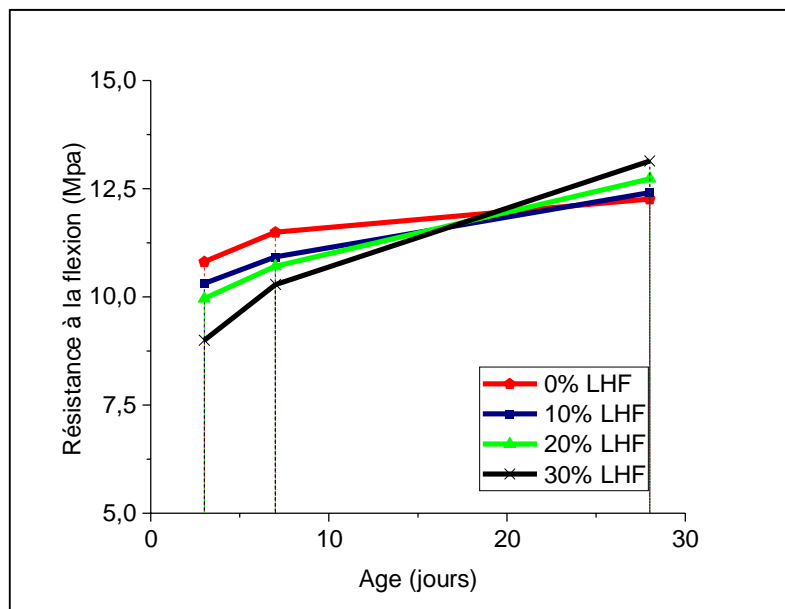


Figure IV.2 Effet du LHF sur la résistance à la flexion des MHP en fonction de l'âge d'hydratation.

Selon les figures IV.1-2, les résistances à la compression et à la flexion de tous les MHP augmentent en fonction de l'âge d'hydratation. L'évolution de la résistance est liée au phénomène de l'hydratation : plus la quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libérée par le ciment est grande, plus la quantité des produits d'hydratation (CSH) est élevée et la structure est plus dense. Il

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

est clair que les courbes de résistance à la compression des MHP avec LHF restent inférieures à la courbe du mortier témoin(L0) à court et à moyen terme (3 et 7 jours) et que c'est seulement au-delà de 28 jours que ces courbes dépassent la courbe L0. En effet, la substitution du CPA par du LHF a donné des résistances à la compression faibles au jeune âge (2 à 7 jours). Le même constat a été fait sur l'effet du LHF sur la résistance à la flexion des MHP.

Des études [12, 30] sur des pâtes contenant du LHF ont montrées que la substitution du ciment par du LHF a donnée des résistances à la compression faibles à jeune âge (3 et 7 jours). Cependant, la résistance des ciments composés au laitier se rapproche de celle du CPA à 90 jours, particulièrement pour les ciments avec 20 % et 30 % de LHF. Selon le travail effectué par Hadj Sadok et al. [178], la présence du LHF d'El Hadjar dans le mortier cimentaire a conduit à de faibles résistances en compression à jeune et à moyen terme (2, 7 jours). Néanmoins, après 90 et 360 jours, les résistances des mortiers avec LHF sont comparables à celles du mortier sans LHF. Une autre étude a été effectuée dans le même sens par Boubekeur et Boulekbache [190], ils ont constatés que la substitution du CPA par du LHF a donné de faibles résistances au jeune âge (2 à 7 jours). Cependant, à 90 jours, la résistance à la compression de ciments avec 20 et 30% dépasse celle du CPA de 3 et 4% respectivement. Tandis que Demirboga (2003) [179] avait noté que l'incorporation du LHF engendrait une diminution de la résistance en compression à 28 jours et une amélioration à 120 jours.

Le tableau IV.3 montre l'évaluation en gain/ou en perte de résistance en fonction de la teneur en LHF aux échéances de 3, 7 et 28 jours d'hydratation. La résistance du MHP sans LHF (L0) est considérée comme une valeur de référence (0%).

*Tableau IV. 3 Gain (ou perte) en résistance à la compression des MHP à base de ciment composé au LHF.*

MHP	Gain/ou perte en résistance à la compression [%]			Gain/ou perte en résistance à la flexion [%]		
	3 jours	7 jours	28 jours	3 jours	7 jours	28 jours
L0	0	0	0	0	0	0
L10	- 7,87	- 4,82	+2,96	-4.62	-4.96	+1.22
L20	- 20,70	- 8,33	+8,38	-7.86	-6.78	+3.83
L30	- 31,47	- 15,21	+11,00	-16.74	-10.44	+7.17

Pour rendre plus visible l'évolution relative des résistances à la compression et à la flexion des différents MHP à base du LHF, et permettre la comparaison avec le mortier témoin (L0), nous présentons les résultats sous forme de courbes dans la figure IV.3.



## Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP

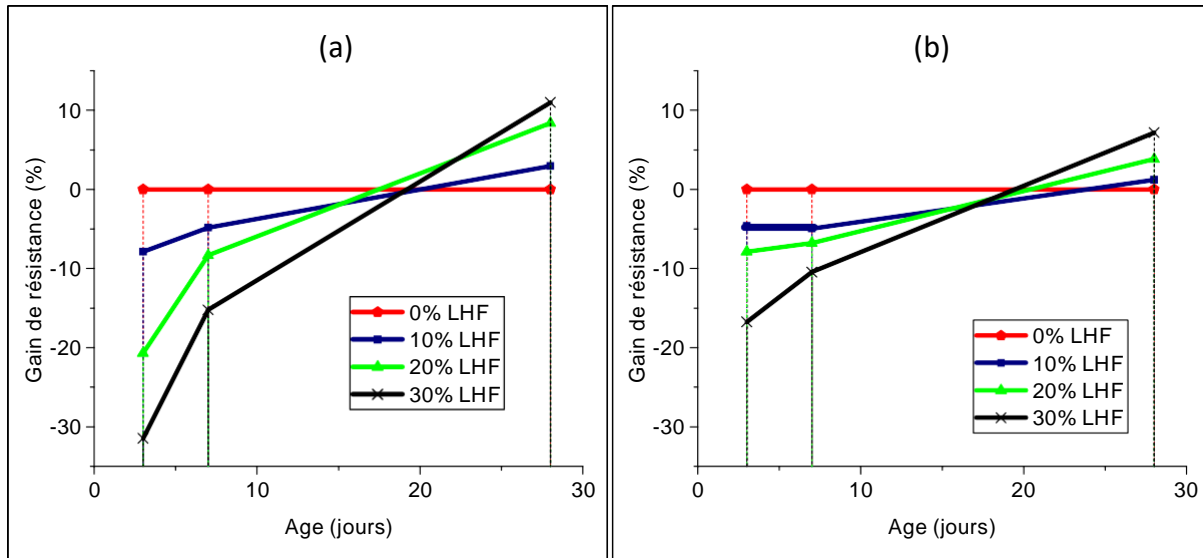


Figure IV.3 Influence de la teneur en LHF sur le gain/ou perte de la résistance à (a) la compression et à (b) la flexion en fonction de l'âge d'hydratation.

On remarque d'après cette figure que les performances mécaniques se développent dans les premiers jours, à court et à moyen terme, plus rapidement pour le mortier témoin (L0) que pour les MHP à base du LHF. Tandis que à 28 jours, on distingue que les courbes des MHP à base LHF montrent un gain en résistance mécanique par rapport à celle du MHP L0. En effet la pouzzolanité a été déterminante et a donné par conséquent de sensibles progressions de résistance aux MHP L10, L20 et L30. La résistance à la compression des MHP L10, L20 et L30 dépassent celle du mortier L0 de 2,86 %, 8,38 % et 11,00 % respectivement.

### IV.2.1.1. Résistances mécaniques à court terme

Au jeune âge (figure IV.3), les résistances du MHP sont d'autant plus faibles que le taux de LHF est plus élevé. Ce phénomène s'explique par l'activité lente de la réaction pouzzolanique, cette réaction qui se déclenche entre la silice réactive, qui se situe dans la partie vitreuse du LHF, et la portlandite libérée par l'hydratation des silicates contenues dans le CPA. La réaction pouzzolanique n'est pas prédominante au jeune âge, ceci mène à une hydratation moins intense au jeune âge en induisant de faibles résistances (effet retardateur de prise). En outre, l'incorporation du LHF dans le ciment entraîne systématiquement une réduction de la teneur en C3S qui est le principal minéral qui assure le développement des résistances à court et à moyen terme.

### IV.2.1.2. Résistances mécaniques à long terme

A l'âge de 28 jours (figure IV.3), les MHP contenant 10 à 30 % du LHF atteindront des résistances supérieures à celles d'un MHP témoin (L0). Cet effet est dû au fait qu'à long terme, la réaction pouzzolanique continue son effet en formant des CSH supplémentaires

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

( $C_4AH_{13}$ ,  $C_3ASH_6$ ) qui améliorent l'interface pâte-granulat et diminuent la porosité capillaire de la pâte cimentaire. Cette amélioration peut aussi être liée à la formation d'hydrates plus résistants du fait d'un rapport Ca/Si plus faible comme les  $CSH_{11}$  ou certains aluminates hydratés [191, 192]. Par conséquent, le degré d'hydratation augmente, donnant par la suite des résistances mécaniques plus élevées par rapport au MHP L0 après l'âge de 28 jours.

Ce résultat est confirmé par le travail effectué par Bijen (1996) [193]. Boubekeur et Boulekbache (2015) [190] en constatant qu'à long terme (90 jours), l'incorporation de 20 % jusqu'à 30 % du laitier dans le ciment contenant 10 % de calcaire contribue à l'amélioration de résistances de 4.5 % et 2.2 % respectivement, en comparaison avec le ciment de contrôle (CEM II 42.5 /A-L). Des résultats similaires ont été observés sur des pâtes de ciment au laitier [12, 181].

### **IV.2.2. Environnement marin**

Les résultats de la résistance mécanique obtenus sur les échantillons conservés dans l'eau de mer (EM) pendant 12 mois sont présentés dans le tableau IV.4. On remarque un gain de résistance à la compression des MHP à base du LHF de 21,63 % pour le mortier de référence (L0), de 20,06 % pour le MHP L10, de 18,35 % pour le mortier L20 et de 18,54 % pour le mortier L30. Il est évident que l'eau de mer a permis la poursuite du processus d'hydratation à long terme ; présence d'hydrates CSH supplémentaires issus de l'hydratation de C2S. En effet, un faible rapport (E/C = 0.35) constitue un facteur de taille dans le maintien des propriétés fonctionnelles des ouvrages. Ajoutant à ceci, la courte période de conservation des MHP dans l'eau de mer.

*Tableau IV. 4 Résistance à la compression des MHP à base du CPA-LHF conservés dans la SEM.*

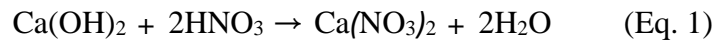
<b>Formulation</b>	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEP)	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEM)	gain de $\sigma_{c,28j}$ [%]
L0	72,12	87,72	21,63
L10	74,26	89,16	20,06
L20	78,17	92,52	18,35
L30	80,06	94,21	18,54

### **IV.2.3. Milieux chimiques fortement agressifs ( $HNO_3$ )**

Les résultats de la résistance mécanique obtenus sur les échantillons conservés dans la solution d'acide nitrique (SAN) sont présentés dans le tableau IV.5. On remarque que la perte de résistance à la compression du mortier de contrôle (L0), après 90 jours d'attaque dans la SAN, est nettement supérieure ; elle est de l'ordre de 23,12% pour le mortier témoin L0,

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

de 11.83 % pour le mortier L10, de 11,02 % pour le mortier L20 et de 11.47 % pour le mortier L30. L'action de l'acide HNO<sub>3</sub> sur les produit d'hydratation du ciment, en particulier Ca(OH)<sub>2</sub>, est présentée dans la formule chimique suivante:



On remarque que l'incorporation du LHF dans le CPA contribue d'une façon positive à l'amélioration des résistances aux attaques par l'acide nitrique [194]. Selon le travail effectué par Bakharev et al. (2003) [195] et Kerbouche et al. (2009) [183], l'utilisation du LHF dans le mortier réduit la perte de masse dans les solutions acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

*Tableau IV. 5 Résistance à la compression des MHP à base du CPA-LHF conservés dans la SAN.*

MHP	□ <sub>c, 28j</sub> [MPa] (SEP)	□ <sub>c, 28j</sub> [MPa] (SAN)	Perte de □ <sub>c, 28j</sub> [%]
L0	72,12	55,45	- 23.12
L10	74,26	66,22	- 11.83
L20	78,17	70,34	- 11.02
L30	80,06	70,88	- 11.47

### **IV.3. Effet de la micro et de la nano-silice sur les propriétés mécaniques**

#### **IV.3.1. Effet de la fumée de silice - milieu non agressif**

Afin d'étudier l'effet de la fumée de silice (FS) sur les propriétés mécaniques du MHP, on substitue une quantité de CPA par une teneur en FS. Quatre (4) combinaisons ont été préparées et dont les formulations sont notées F0, F4, F6 et F8 avec respectivement 0, 4, 6 et 8% en FS. Par ailleurs, l'utilisation du superplastifiant permet de maintenir la fluidité constante. La composition utilisée pour chaque MHP est donnée dans le tableau IV.6.

*Tableau IV. 6 Compositions des MHP à base de ciment -FS.*

MHP		Composition [g]					Paramètres de formulation		
Abréviation	Notation	Sable	Ciment	FS	Eau	PA	S :C	E/C	Etalement [cm]
C-F0-PA	F0	1350	450	0	175	9.0	3 :1	0.35	27
C-F4-PA	F4		432	18		9.5			
C-F6-PA	F6		423	27		10.0			
C-F8-PA	F8		414	36		10.5			

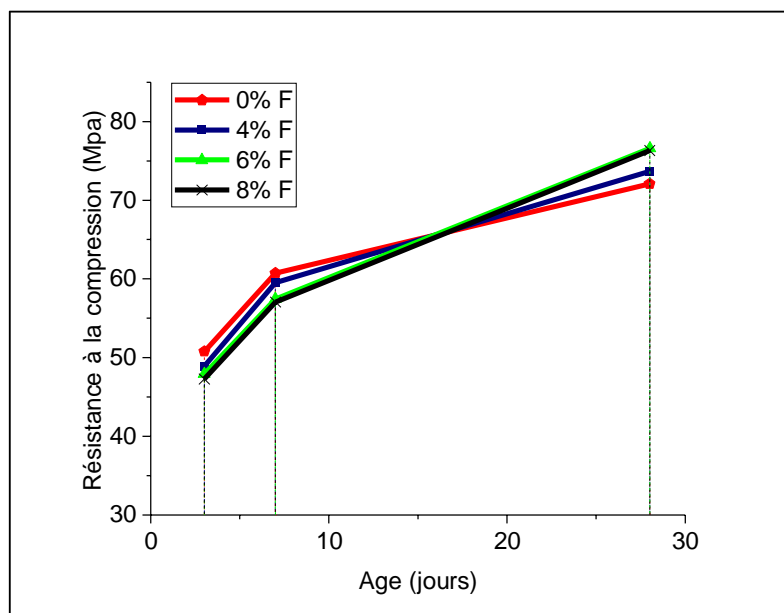
## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

Les essais mécaniques ont été effectués sur des échantillons de dimension 4x4x16 cm. L'écrasement de ces éprouvettes est effectué aux échéances de 3, 7 et 28 jours d'hydratation. Les résultats des essais de compression et de flexion obtenus sur les MHP à base de ciment composé à la FS sont présentés dans le tableau IV.7.

*Tableau IV. 7 Résultats des essais de compression et de flexion des MHP à base de ciment -FS.*

MHP	Résistance à la compression [MPa]			Résistance à la flexion [MPa]		
	3 jours	7 jours	28 jours	3 jours	7 jours	28 jours
F0	50,80	60,73	72,12	10,81	11,49	12,26
F4	48,89	59,54	73,70	10,45	11,30	12,75
F6	47,91	57,47	76,59	9,88	11,17	13,49
F8	47,27	57,07	77,33	9,68	10,89	13,76

L'évolution des résistances à la compression des quatre MHP à base de la FS, aux échéances de 3, 7 et 28 jours d'hydratation, est illustrée sous forme de courbe dans la figure IV.4. La figure IV.5 montre l'effet de la fumée de silice à différentes teneurs sur la résistance à la flexion des mortiers aux mêmes échéances de (3, 7 et 28 jours).



*Figure IV.4 Effet de la FS sur la résistance à la compression du MHP en fonction de l'âge d'hydratation.*

## Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP

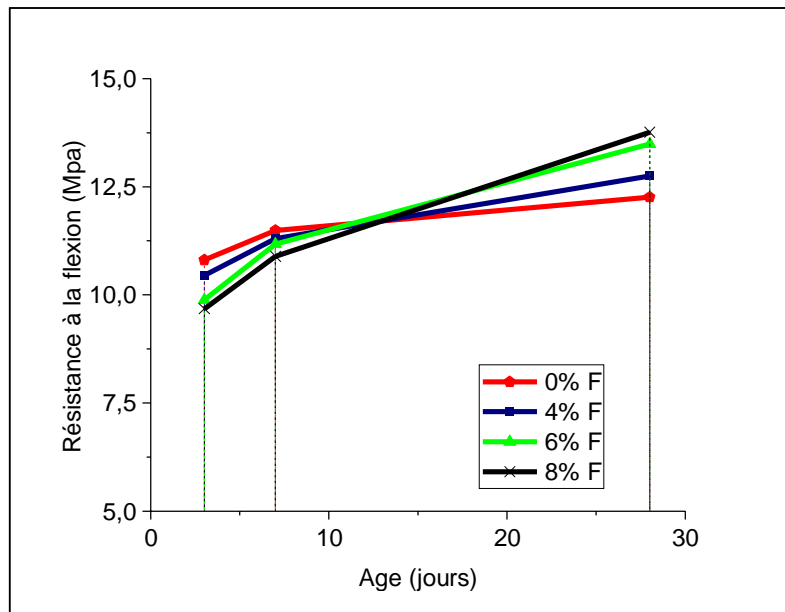


Figure IV.5 Effet de la FS sur la résistance à la flexion du MHP en fonction de l'âge d'hydratation.

Selon la figure IV.4 et la figure IV.5, on constate une évolution des résistances mécaniques en fonction du l'âge d'hydratation pour tous les MHP à base de la FS. Cependant, les courbes d'évolution de la résistance en compression F4, F6 et F8 ne présentent pas la même allure avec la courbe du MHP témoin (F0). La figure IV.5 montre clairement que les courbes F4, F6 et F8 restent inférieures à la courbe de référence (F0) à 3 jours et rejoignent de près la courbe F0 à 7 jours. Cependant, on peut observer qu'au bout de 28 jours, la résistance en compression des MHP F4, F6, F8 est supérieure à celle du MHP de référence (F0). Donc, L'augmentation de la teneur en FS diminue la résistance à la compression du MHP témoin (F0) à court et à moyen terme alors qu'à 28 jours la résistance est améliorée.

Le tableau IV.8 montre l'évaluation en gain (ou en perte) de résistance en fonction de la teneur en FS aux différents âges d'hydratation (3, 7 et 28 jours). La résistance du MHP sans FS (F0) est considérée comme une valeur de référence (0%). Les MHP contenant 4, 6 et 8% de FS développent des résistances inférieurs à celle du MHP contrôle (F0) à 3 et 7 jours d'hydratation et représentent respectivement une perte de -3.75, -5.68 et -6.94 % à 3 jours, et -1.95, -5.36 et -6.02% à 7 jours. Cette chute de résistance est due à la faible réaction pouzzolanique qui se développe à court et moyen âge (3 et 7 jours). En effet, la réaction pouzzolanique n'est pas prédominante au jeune âge, ceci mène à une hydratation moins intense en induisant de faibles résistances. Tandis qu'à 28 jours d'hydratation, on note une amélioration de 2.19, 6.19 et 7.22 % pour F4, F6 et F8 respectivement. Demirboga (2003) [181] avait noté que l'incorporation de 10% de FS, engendrait un gain de résistance en compression de 7,28 % à 120 jours de cure. Dans un autre travail effectué par Kerbouche et

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

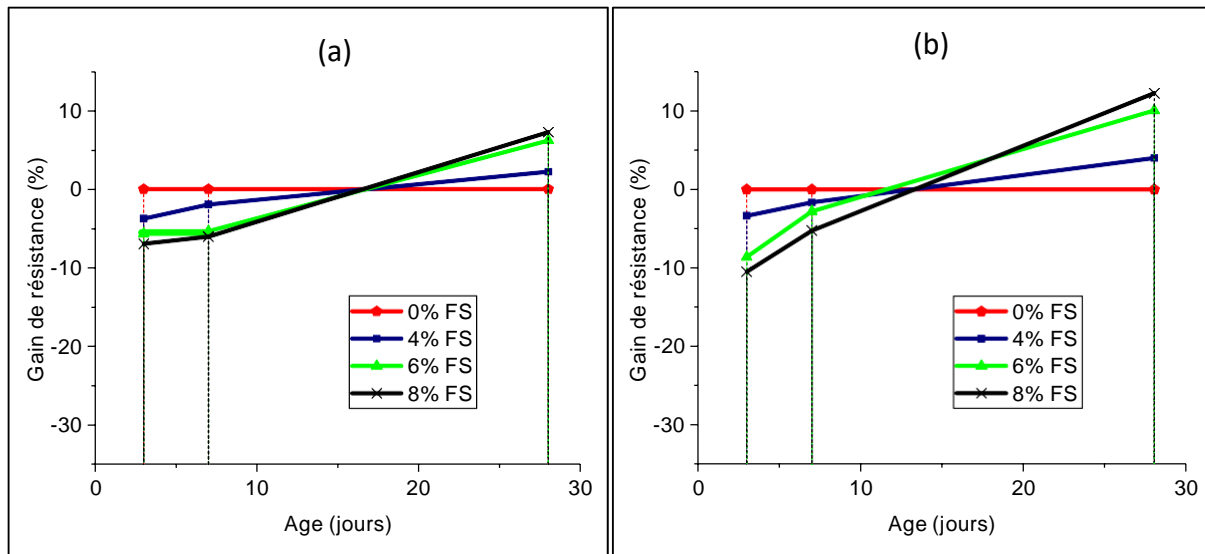
al. (2009) [183], la résistance mécanique à 28 et 90 jours dépassent celle du mortier contrôle avec un taux de 13% pour le dosage de 5% et un taux de 27% pour le dosage de 10% de FS et cela à l'âge de 90 jours de cure.

L'ajout de la FS permet d'optimiser l'empilement granulaire et d'améliorer l'adhésion des différents constituants d'un béton, ce qui a un impact direct sur ses propriétés mécaniques, en particulier sur la résistance mécanique en compression à 28 jours. Ces dernières sont directement liées à la quantité de la FS ajoutée au ciment.

*Tableau IV. 8 Gain (ou perte) de résistance des MHP à base du ciment composé à la FS.*

MHP	Gain/ou perte en résistance à la compression [%]			Gain/ou perte en résistance à la flexion [%]		
	3 jours	7 jours	28 jours	3 jours	7 jours	28 jours
F0	0	0	0	0	0	0
F10	-3.75	-1.95	+2.19	-3.33	-1.65	+3.99
F20	-5.68	-5.36	+6.19	-8.60	-2.78	+10.03
F30	-6.94	-6.02	+7.22	-10.45	-5.22	+12.23

Pour une meilleure visualisation et pour permettre la comparaison entre les MHP, les résultats inscrits dans le tableau IV.8 sont présentés sous forme de courbes dans la figure IV.8.



*Figure IV.6 Influence de la teneur en FS sur le gain (ou perte) (a) de résistance à la compression et (b) à la flexion en fonction de l'âge d'hydratation.*

### **IV.3.1.1. Résistances mécaniques à court terme**

A court terme, et notamment à 3 jour et à 7 jours d'hydratation, la résistance mécanique du MHP de référence est supérieure à celle des MHP avec FS, et ceci quel que soit la teneur en FS comme le montre la figure IV.6-a et la figure IV.6-b. Cette diminution de la résistance mécanique est attribuée principalement à l'activité pouzzolanique lente de la fumée de silice.

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

On sait que l'ajout de la FS dans le ciment produit dans les premières heures une accélération des réactions d'hydratation qu'on peut mettre en évidence par des essais calorimétriques [186]. Chaque microparticule de la FS se comporte comme un site de germination au cours de la phase de polycondensation des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  des silicates hydratés avec formation d'hydroxyde de calcium. Sur chaque site de nucléation, se produit une précipitation de petits cristaux aciculaires prismatiques d'hydroxyde de calcium qui recristallisent ensuite progressivement sous forme de lamelles hexagonales. L'effet de dilution du ciment par la FS, et la multiplication des pseudocristaux de portlandite peuvent expliquer la faible résistance mécanique initiale des MHP avec FS par rapport au mortier de référence (F0).

### ***IV.3.1.2. Résistances mécaniques à long terme***

D'après les résultats présentés dans la figure IV.6-a et la figure IV.6-b, l'introduction de la FS conduit à une croissance des résistances mécaniques des MHP à base de la FS (F4, F6 et F8) par rapport au MHP témoin (F0) à 28 jours d'hydratation. Kwan (2000) [186] a également montré en étudiant l'utilisation de la FS pour la fabrication des BHP et auto-compactants, que quelque soit le rapport eau/liant, l'incorporation de la FS dans le mortier, et dans la limite de 15% de substitution du ciment par l'addition, conduit à une augmentation des résistances en compression à 28 jours. D'autre part, Bessa-Badreddine (2004) [187] en étudiant des additions minérales de diverses natures, a confirmé l'action favorable de la FS sur la résistance en compression à 28 jours d'hydratation.

Caractérisée par sa grande surface spécifique et sa grande finesse, la FS permet d'obtenir des bétons plus denses avec une porosité très fine, plus imperméables et donc plus durables. L'amélioration des performances du béton est due au double rôle de la fumée de silice :

1. Densification de la matrice par effet filler grâce à la faible granulométrie des particules de la FS, de dimension moyenne cent fois plus faible que celle du ciment. Les microparticules contribuent à densifier la matrice cimentaire par un effet physique de type filler qui conduit à un empilement plus compact des grains solides. Les particules ultrafines s'intercalent dans les pores créés par l'hydratation du ciment et entre le granulat et les produits d'hydratation (auréole de transition).
2. Précipitation des C-S-H de deuxième génération due à l'effet pouzzolanique, résultat de l'interaction de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libéré lors des réactions d'hydratation et les composants actifs de la FS.

Selon Kazi et al (2011) [181], ce gain de résistance à 28 jours est dû à la forte pouzzolanicité de la FS qui consomme la portlandite produite par l'hydratation du ciment et à sa grande

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

surface spécifique d'où l'effet filler entre les grains de ciment, ce qui rend la pâte de ciment plus homogène et plus compact. Cependant, certaines divergences subsistent parmi les chercheurs sur la nature et la localisation de l'effet bénéfique apporté par cet ajout. Cheng- Yi and Feldman (1985) [188], Toutanji and El-Korchi (1995) [189] considèrent que la FS améliore directement la résistance de la liaison granulat/matrice de ciment.

### **IV.3.2. Effet de la nano-silice - milieu non agressif**

L'effet de la nS sur les propriétés mécaniques du MHP à base du CPA a été étudié. Le MHP témoin est composé de 100% ciment, tandis que les trois mélanges restant ont été préparés avec des dosages de 0.5, 0.8 et 1.1% nS par substitution du CPA. L'augmentation de la teneur en superplastifiant a permis de pallier à l'augmentation de la consistance des MHP contenant de la nS tout en gardant la même fluidité par référence à la fluidité du mortier témoin (N0). Les formulations des différents MHP étudiés sont portés dans le tableau IV.9.

*Tableau IV. 9 Compositions des MHP à base de ciment -nS.*

<b>MHP</b>		<b>Composition [g]</b>					<b>Paramètres de formulation</b>		
Abréviation	Notation	Sable	Ciment	nS	Eau	PA	S:C	E/C	Etalement [cm]
C-nS0-PA	N0	1350	450	0	175	9,0	3 :1	0.35	27
C-nS0.5-PA	N0.5		449.5	2.25		10,5			
C-nS0.8-PA	N0.8		449.2	3.60		11,5			
C-nS1.1-PA	N1.1		448.9	4.95		13,5			

Les résistances à la compression et à la traction par flexion ont été déterminées aux échéances d'âges de 3, 7 et 28 jours, de façon à observer l'évolution progressive des performances mécaniques (tableau IV.10).

*Tableau IV. 10 Résultats des essais de compression et de flexion des MHP à base de ciment -nS.*

<b>MHP</b>	<b>Résistance à la compression [MPa]</b>			<b>Résistance à la flexion [MPa]</b>		
	3 jours	7 jours	28 jours	3 jours	7 jours	28 jours
N0	50,80	60,73	72,12	10,81	11,49	12,26
N0,5	52,25	62,49	74,04	10,26	11,28	13,53
N0,8	50,24	64,55	75,38	9,60	11,20	13,86
N1,1	49,00	66,76	76,68	9,25	11,13	14,35

L'effet de la teneur en nS sur la résistance à la compression du MHP à 3, 7 et 28 jours est illustré sous forme de courbes (Figure IV.7). On peut voir un accroissement continu de la résistance à la compression en fonction de l'âge d'hydratation. La courbe N0.5 montre la



## Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP

même allure que la courbe de référence tandis que les courbes N0.8 et N1.1 présente des résistances inférieure à 3 jours par référence au mortier N0. Selon la même figure, on remarque que l'introduction de la nS conduit à une croissance des résistances à la compression à 7 et 28 jours.

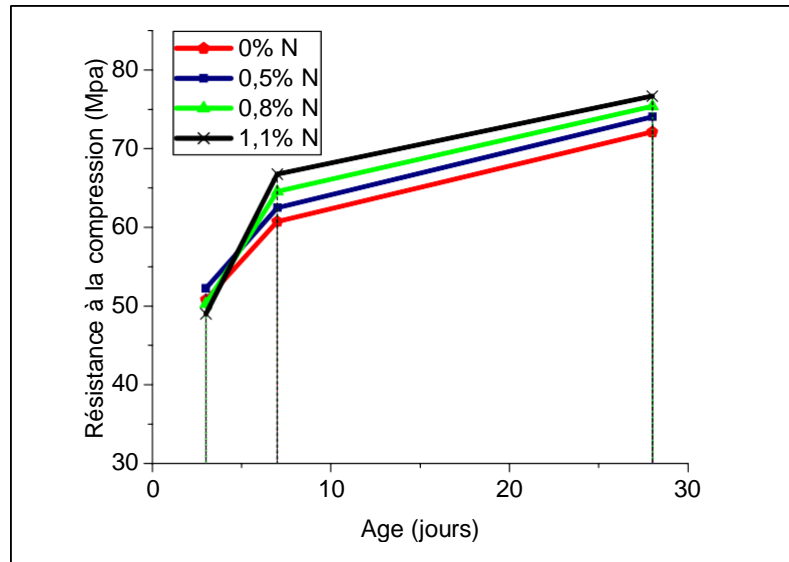


Figure IV.7 Effet de la nano-silice sur la résistance à la compression du MHP en fonction de l'âge d'hydratation.

Nous constatons, comme dans le cas de la résistance à la compression, une augmentation régulière de la résistance à la flexion de tous les MHP quelque soit la teneur en nS (Figure IV.8). Les MHP avec la nS présentent des résistances meilleures que celle du mortier de référence à 28 jours d'hydratation.

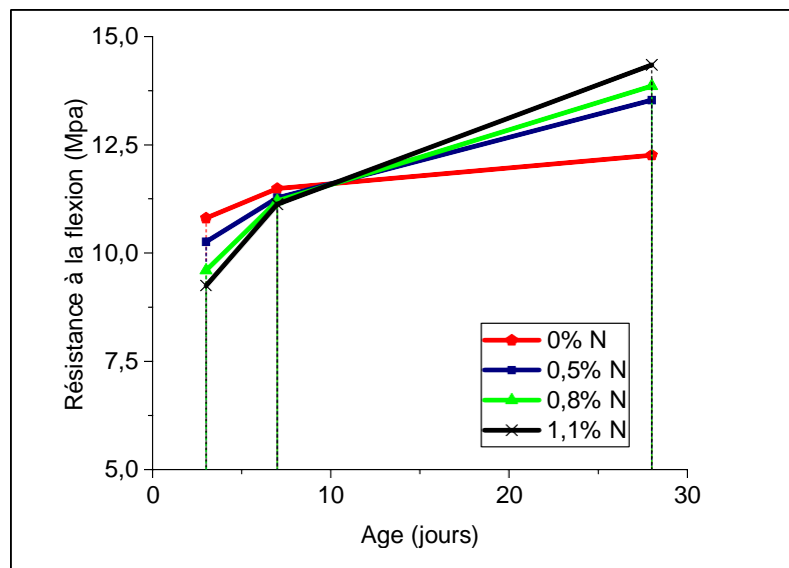


Figure IV.8 Effet de la nano-silice sur la résistance à la flexion du MHP en fonction de l'âge d'hydratation.

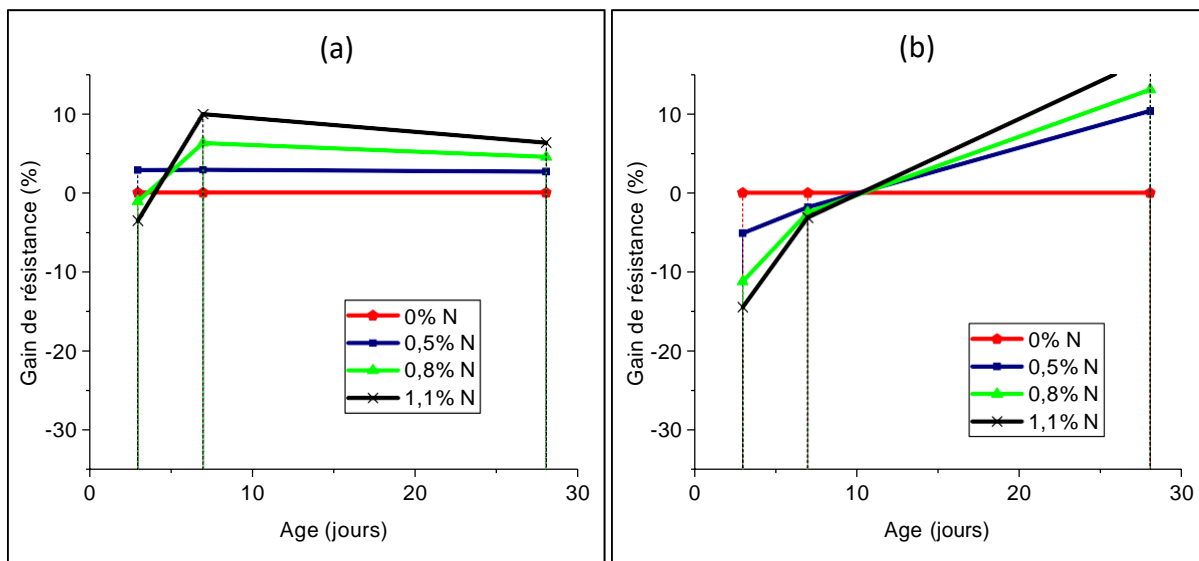
## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

Le tableau IV.11 montre l'évolution des résistances à la compression et à la flexion en pourcentage (%) en fonction de la teneur en nS à 3, 7 et 28 jours. La résistance du MHP sans nS (N0) est considérée comme une valeur de référence (0%).

*Tableau IV. 11 Gain/ou perte de résistance des MHP à base du ciment composé à la fumée de silice.*

MHP	Gain/ou perte en résistance à la compression [%]			Gain/ou perte en résistance à la flexion [%]		
	3 jours	7 jours	28 jours	3 jours	7 jours	28 jours
N0	0	0	0	0	0	0
N0.5	2.85	2.89	2.66	-5.08	-1.82	10.35
N0.8	-1.10	6.29	4.52	-11.19	-2.52	13.05
N1.1	-3.54	9.92	6.32	-14.43	-3.13	17.04

Pour saisir le sens de l'évolution relative des résistances à la compression et à traction des différents MHP avec la nS présentés dans le tableau VI.11, et permettre la comparaison avec le mortier témoin (N0), nous présentons les résultats sous forme de courbe dans la figure IV.9.



*Figure IV.9 Influence de la teneur en FS sur le gain (ou perte) (a) de résistance à la compression et (b) à la flexion en fonction de l'âge d'hydratation.*

D'après la figure IV.9, La résistance à la compression des MHP contenant de la nS, à l'exception du mortier N0.5, est inférieure à celle du mortier témoin (N0) au jeune âge (3 jours). A moyen terme (7 jours), la résistance augmente avec des taux de 2,19% pour N0.5, de 6.19% pour N0.8 et de 7,22% pour N1.1. A 28 jours, ces résistances dépassent celle du mortier contrôle (N0) avec un taux de 2,66% pour le dosage de 0,5%, un taux de 4,52% pour le dosage de 0,8% et un taux de 6,32% pour le dosage de 1,1% de nS.

L'augmentation de la résistance est attribuée à l'accélération du processus d'hydratation du ciment, à l'augmentation de l'activité pouzzolanique, à la taille réduite des pores et à

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

l'amélioration de la liaison interfaciale entre la pâte de ciment durcie et les granulats qui est associée à la diminution de la taille moyenne des particules de SiO<sub>2</sub> [196, 197].

Selon Shaikh et al (2014) [198], une amélioration de 16% et de 14% est observée dans le mortier contenant 2% en nS à 7 et 28 jours respectivement. En outre, Nazari et Riahi [199] ont montré que la résistance à la compression et à la flexion du béton à 4 % en nS est respectivement 1,7 et 1,6 fois supérieure à celle du béton équivalent sans la nS après 28 jours de durcissement.

Hanif et al. [200] ont étudié l'effet de la nS sur les propriétés de la pâte de ciment à base de la cénosphère qui varie de 0 à 30 %. La quantité de la nS a été maintenue constante (1 %) et le rapport E/L égale à 0.3. L'étude expérimentale a révélé que la nS a amélioré les propriétés mécaniques de la matrice au jeune âge. La résistance à la compression de la pâte étudiée avec nS a augmenté de 17 % après 28 jours d'hydratation. A titre comparatif, Zhang et Islam [199] et Jo et al. (2007) [52] ont rapporté une meilleure performance du béton contenant de la nS que celle contenant de la fumée de silice.

### **IV.3.3. Effet de l'environnement marin**

Les résultats de la résistance mécanique obtenus sur les MHP à base de la FS et de la nS, conservés dans l'eau de mer pendant deuze mois, sont présentés dans le tableau IV.12 et le tableau IV. 13. En considérant les résistances des MHP conservés dans l'eau potable comme valeurs de référence, le gain en résistance est de l'ordre de 21.6 % pour F0, de 22.9 % pour F4, de 20.3 % pour le mortier F6 et de 21,8 pour le mortier F8 ; en outre, elle est de l'ordre de 19.0 % pour le mortier N0.5, de 17.0 % pour le mortier N0.8 et de 9.8 pour le mortier N1.1.

*Tableau IV. 12 Résistance à la compression des MHP à base du CPA-FS conservés dans SEM.*

<b>MHP</b>	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEP)	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEM)	<b>différence en <math>\sigma_{c,1an}</math> [%]</b>
F0	72,12	87,72	21,6
F4	73,70	90,58	22,9
F6	76,59	92,15	20,3
F8	77,33	94,21	21,8

*Tableau IV. 13 Résistance à la compression des MHP à base du CPA-nS conservés dans SEM.*

<b>MHP</b>	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEP)	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEM)	<b>différence en <math>\sigma_{c,1an}</math> [%]</b>
N0	72,1	87,72	21.6
N0.5	74,0	88,12	19.0
N0.8	75,4	88,20	17.0
N1.1	76,7	84,21	9.8

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

### **IV.3.4. Effet de la solution d'acide nitrique**

#### **IV.3.4.1. Effet de la fumée de silice**

Les résultats obtenus sur la résistance mécanique des échantillons à base du CPA-FS, conservés dans la solution d'acide nitrique sont présentés dans le tableau IV.14. La perte de résistance à la compression, après 90 jours d'attaque, est de l'ordre de 23.12% pour le mortier témoin N0, de 2.24 % pour le mortier N0,5, de 0,54 pour le mortier N0,8 et de 1.48% pour le mortier N1,1. On note que la perte de masse du mortier de contrôle (F0) est nettement plus supérieure.

Les conséquences de ce phénomène sont d'ordre microstructural avec une augmentation de la porosité accompagnée d'une diminution des résistances mécaniques au cours du temps [114], et de l'augmentation d'absorption à l'eau.

*Tableau IV. 14 Résultats de la résistance à la compression des MHP à base du CPA-FS conservés dans la SAN.*

<b>MHP</b>	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEP)	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SAN)	<b>Perte de la <math>\sigma_{c,28j}</math> [%]</b>
F0	72,12	55,45	23.12
F4	73,70	72,05	2.24
F6	76,59	76,18	0.54
F8	77,33	76,19	1.48

#### **IV.3.4.2. Effet de la nano-silice**

Les résultats obtenus sur la résistance à la compression des échantillons à base du CPA-nS, conservés dans la SAN sont présentés dans le tableau V.15. La perte de la résistance à la compression, après 90 jours d'attaque, est de l'ordre de 23.12% pour le mortier témoin N0, de 2.96 % pour le mortier N0.5, de 4,33 pour le mortier N0.8 et de 0.02% pour le mortier N1.1. On remarque que la perte de masse des MHP N0.5, N0.8 et N1.1 est nettement inférieure.

*Tableau IV. 15 Résultats de la résistance à la compression des MHP à base du CPA-nS conservés dans la solution d'acide nitrique.*

<b>MHP</b>	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SEP)	$\sigma_{c,28j}$ [MPa] (SAN)	<b>Perte de la <math>\sigma_{c,28j}</math> [%]</b>
N0-7	72,12	55,45	23.12
N0.5	74,04	71,85	2.96
N0.8	75,38	72,12	4.33
N1.1	76,68	76,67	0.02

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

### **IV.4. Effet des additions minérales sur les propriétés physiques**

Dans cette section, nous avons étudié l'effet des additions minérales (le LHF, la FS et la nS) en substitution dans le ciment sur les propriétés physiques des MHP conservés dans l'eau de mer (EM) et dans la solution d'acide nitrique. Les propriétés physiques sont : la masse volumique à l'état sec et la capacité d'absorption. Les essais sur les éprouvettes conservées dans l'eau potable ont été réalisés à l'âge de 28 jours. Nous avons utilisé les quatre systèmes cités précédemment à savoir un système témoin comportant 100 % de ciment et trois autres systèmes comportant chacun un type d'ajout minéral étudié à différentes teneurs.

#### **IV.4.1. Masse volumique apparente à l'état solide des MHP**

##### *IV.4.1.1. Eprouvettes conservées dans l'eau potable*

La méthode permettant la mesure de la masse volumique apparente à l'état sec ( $\rho_d$ ) est la méthode dite sous vide, dont le mode opératoire est décrit dans la norme française NF P 18-459 [136]. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons de chaque type de MHP à l'âge de 28 jours de cure dans l'eau potable. Les résultats de la masse volumique apparente mesurée sur des éprouvettes sèches (voir Eq. II.3) sont donnés dans le tableau IV.16.

*Tableau IV. 16 Résultats de la masse volumique apparente à l'état sec des MHP conservés dans la l'eau potable.*

MHP	$\rho_d$		MHP	$\rho_d$		MHP	$\rho_d$	
	[kg/m <sup>3</sup> ]	Diff. [%]		[kg/m <sup>3</sup> ]	Diff. [%]		[kg/m <sup>3</sup> ]	Diff. [%]
L0	2310	0	F0	2310	0	N0	2310	0
L10	2258	- 2.25	F4	2290	- 0.86	N0.5	2322	+ 0.52
L20	2254	- 2.42	F6	2283	- 1.17	N0.8	2331	+ 0.91
L30	2248	- 2.67	F8	2274	- 1.55	N1.1	2330	+ 0.86

Il est à noter que l'ajout du LHF dans la composition du mortier témoin (L0) diminue fortement la masse volumique à l'état sec. Demirboga [179] a montré en étudiant l'influence des additions minérales sur la résistance en compression des mortiers, que la densité des mortiers diminuait avec l'augmentation de l'addition de LHF à l'exception de 10% de laitier. Cependant, l'influence du LHF entre 10 à 30 sur la masse volumique reste minime.

De même que le LHF, l'ajout de la FS dans la composition du mortier témoin diminue la masse volumique par référence au MHP sans FS mais d'une façon moins accentuée. Demirboga [179] a montré en étudiant l'influence des additions minérales sur la résistance mécanique en compression des mortiers, que la densité des mortiers diminuait avec l'augmentation de l'addition de la FS. Néanmoins, l'influence de la FS entre 4 à 8 sur la

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

masse volumique reste minimale. Contrairement au LHF et à la FS, l'incorporation de la nS dans la composition augmente légèrement la masse volumique à l'état sec du mortier N0.

### ***V.4.1.2. Eprouvettes conservées dans la solution d'acide nitrique***

Les résultats de masse volumique apparente à l'état sec des échantillons des MHP conservés dans l'eau potable sont donnés dans le tableau IV.17. On remarque que la masse volumique du MHP témoin diminue fortement après 3 mois de conservation dans l'acide nitrique. Cependant les MHP avec ajouts conservent mieux leur masse. En effet dans le cas du MHP sans ajout, on assiste à une perte d'élément plus accentuée dans le corps de l'échantillon.

La diminution de la masse volumique des MHP avec nS est la plus faible, après 90 jours d'attaque, est de l'ordre de 6.12% pour le mortier témoin N0, de 2.24 % pour le mortier N0,5, de 0,54 pour le mortier N0,8 et de 1.48% pour le mortier N1,1.

*Tableau IV. 17 Résultats de la masse volumique apparente à l'état sec ( $\rho_d$ ) des MHP conservés dans la solution d'acide nitrique .*

MHP	$\rho_d$ [Kg/m <sup>3</sup> ]		MHP	$\rho_d$ [Kg/m <sup>3</sup> ]		MHP	$\rho_d$ [Kg/m <sup>3</sup> ]	
	SEP	SAN		SEP	SAN		SEP	SAN
L0	2310	2275	F0	2310	2275	N0	2310	2275
L10	2268	2248	F4	2280	2274	N0,5	2322	2312
L20	2256	2244	F6	2283	2282	N0,8	2331	2312
L30	2248	2241	F8	2274	2272	N1,1	2330	2318

## **IV.4.2. Absorption d'eau par immersion**

### ***IV.4.2.1. Eprouvettes conservées dans l'eau potable***

La méthode permettant la mesure de l'absorption d'eau par immersion (Abs) est la méthode dite sous vide, dont le mode opératoire est décrit dans la norme NBN B 15-215 [139]. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons de chaque type de MHP. L'absorption s'exprime en pourcentage du rapport d'eau par masse du béton sec (voir Eq. II.5).

*Tableau IV.18 Résultats d'absorption d'eau par immersion des MEP conservés dans la SEP.*

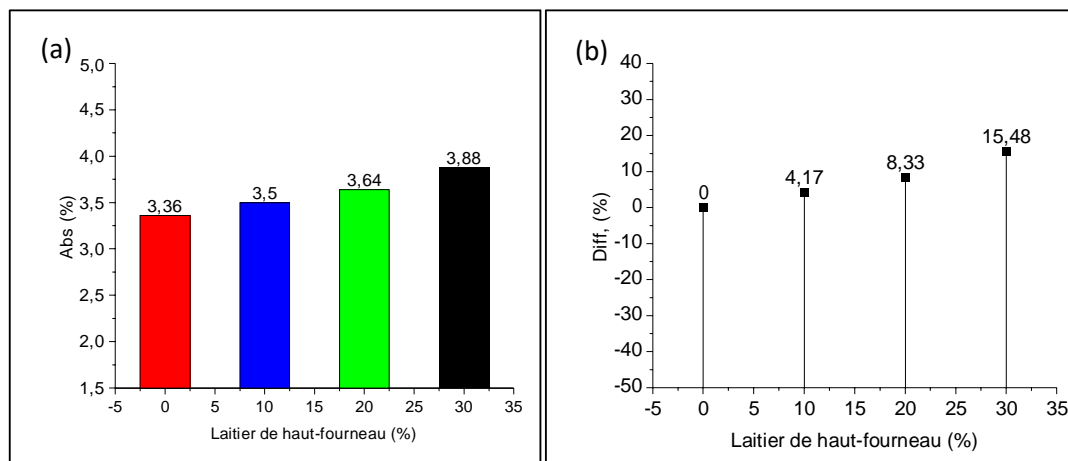
Effet du LHF			Effet de la FS			Effet de la nS		
MHP	Abs [%]	Diff. [%]	MHP	Abs [%]	Diff. [%]	MHP	Abs [%]	Diff. [%]
L0	3,36	0	F0	3,36	0	N0	3,36	0
L10	3,50	4.17	F4	3,42	1.79	N0,5	2,19	- 34.82
L20	3,64	8.33	F6	3,75	11.61	N0,8	1,44	- 57.14
L30	3,88	15.48	F8	4,45	32.44	N1,1	1,83	- 45.53

## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

Les résultats de l'essai d'absorption des différents MHP sont donnés dans le tableau IV.18. La différence d'absorption des MHP avec les différents teneurs en ajout est calculée par rapport à la valeur du mortier témoin portée à zéro (0%).

### ***A/ Effet du laitier de haut-fourneau (LHF)***

Les résultats de l'essai d'absorption des MHP à base du LHF sont donnés dans la figure IV.10. L'augmentation de la teneur du LHF dans le MHP de 10 à 30% accroît légèrement l'absorption du mortier témoin (L0). L'Abs des mortiers avec LHF par référence au mortier témoin, augmente de 4.17 % pour L10, 8.33 % pour L20 et 15.48 % pour L30 [130]. Tandis que Derabla et Larbi Benmalek [201] ont étudié l'effet du LHF basique provenant du complexe sidérurgique d'El Hadjar, à des quantités qui varient de 20 à 80% par substitution massique du CPA, sur un mortier cimentaire d'un rapport E/C égale à 0.5. Ils ont montré que l'utilisation du LHF dans le mélange du MHP diminue légèrement l'absorption à l'eau à l'exception du mélange avec 20%.



*Figure IV.10 Effet du LHF sur l'absorption (a) et sur la différence en absorption (b) du MHP.*

### ***B/ Effet de la fumée de silice (FS)***

Les résultats de l'essai d'absorption des MHP à base de la FS sont donnés sous forme d'histogramme dans la figure IV.11. L'ajout de la FS dans le mélange augmente fortement l'absorption. L'Abs des MHP avec FS par référence au MHP témoin, augmente de 1.79, 11.61 et 32.44 % pour FS4, FS6 et FS8 respectivement.

## Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP

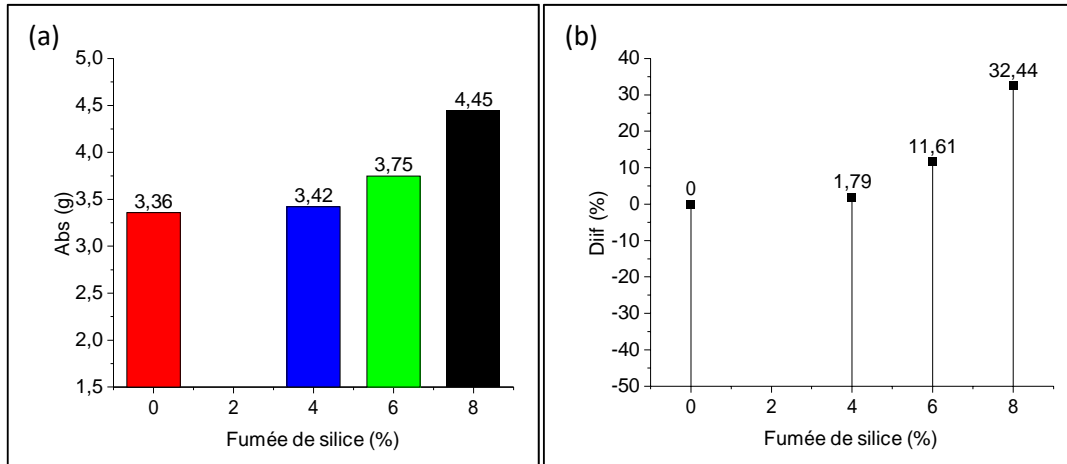


Figure IV.11 Effet de la FS sur l'absorption (a) et sur la différence en absorption (b) du MHP.

### C/ Effet de la nano-silice (nS)

Les résultats de l'effet de la nS sur l'absorption d'eau des MHP sont donnés sous forme d'histogramme dans la figure IV.12. L'incorporation de la nS dans le mélange du MHP diminue fortement l'absorption. L'Abs des MHP avec nS par référence au MHP témoin, diminue de 34.82, 57.14 et 45.53 % pour N0.5, N0.8 et N1.1 respectivement.

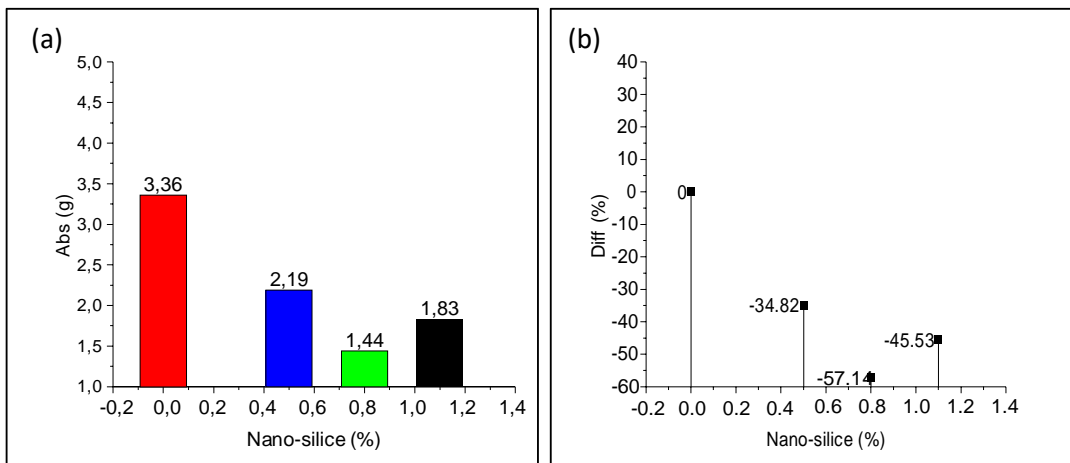


Figure IV.12 Effet de la nS sur l'absorption (a) et sur la différence en absorption (b) du MHP.

### IV.4.2.3. Eprouvettes conservées dans la solution d'acide nitrique

Les résultats de l'essai d'absorption des différents échantillons conservés dans la solution d'acide nitrique sont donnés dans le tableau IV.19. Il est clair que les MHP absorbent moins d'eau par référence au MHP sans ajout. La différence d'absorption des mortiers avec les différentes teneurs en ajout est calculée par rapport à la valeur du mortier témoin (0%).



## **Chapitre IV : Influence des additions minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du MHP**

*Tableau IV. 19 Résultats d'absorption d'eau par immersion des MEP conservés dans la SAN.*

Abs [%]								
Laitier de haut-fourneau			Fumée de silice			Nano-silice		
MHP	EP	SAN	MHP	EP	SAN	MHP	EP	SAN
L0	3,36	5,26	F0	3,36	5,26	N0	3,36	5,26
L10	3,50	5,01	F4	3,42	5,01	N0,5	2,19	5,07
L20	3,64	4,82	F6	3,75	5,84	N0,8	1,44	5,04
L30	3,88	4,68	F8	4,45	4,77	N1,1	1,83	5,15

### **IV.5. Conclusion**

L'effet des additions minérales utilisées dans des compositions binaires avec le ciment Portland artificiel, sur les propriétés mécaniques et physiques du mortier à hautes performances (MHP) a été mis en lumière. Trois milieux de conservation ont été utilisés : l'eau potable (EP), eau de mer (EM) et la solution d'acide nitrique (SAN). Dans ce chapitre, il est question d'étudier la résistance à la flexion (dans l'EP), la résistance à la compression (dans l'EP, l'EM et la SAN) et la densité à l'état durci et la capacité d'absorption d'eau par immersion (dans l'EP et la SAN).

Les performances mécaniques se développent dans les premiers jours de l'hydratation, plus rapidement pour le MHP témoin que pour les MHP avec le laitier de haut-fourneau (LHF) ou avec la fumée de silice (FS). Tandis qu'à long terme, on note que les résistances des MHP à base du LHF et à base de la FS dépassent celle du mortier de référence (L0/F0). A l'âge de 28 jours d'hydratation, les résistances mécaniques s'accroissent avec l'augmentation de la teneur en LHF et en FS. Cependant, le rôle négatif du LHF se manifeste au jeune et moyen âges ; le LHF joue le rôle d'un retardateur. Les résistances mécaniques diminuent avec l'augmentation du taux de LHF à 3 et 7 jours. Par ailleurs, l'utilisation du LHF et de la FS en composition binaire avec le CPA diminue la masse volumique à l'état durci et augmente la CAE du MHP de référence.

La nano-silice, utilisée comme additif dans le MHP, améliore la résistance à court et à long terme. Cependant, l'utilisation du superplastifiant en grande quantité dans le mélange est accompagnée d'un effet retardateur ; les MHP N0.8 et N1.1 présentent des faibles résistances à 3 jours par rapport au mortier témoins. En outre, l'utilisation de la nS augmente la masse volumique à l'état durci et diminue fortement la CAE du mortier.

## **Chapitre V**

**Effet des additions minérales sur les  
propriétés de transport et de  
microstructure du MHP**

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

### **V.1. Introduction**

La lixiviation des matériaux cimentaire est l'un des principaux mécanismes d'une agression chimique, elle correspond à la dissolution des composés calciques du béton : la portlandite et les CSH. Par ailleurs, le facteur essentiel qui garantit le bon comportement du béton en site maritime contre le lessivage des hydrates est sa compacité : Plus le béton sera compact, plus les agents agressifs auront des difficultés à pénétrer et à circuler dans son réseau poreux.

Le béton est un matériau composite poreux, dont les performances varient en fonction de sa porosité capillaire et donc de l'excès d'eau nécessaire à la maniabilité du béton frais [101]. Dans une pâte de ciment Portland de rapport E/C de 0.5, la porosité totale représente entre 25 et 30 % du volume et la taille des pores varie du nanomètre à quelques millimètres [202]. La porosité varie selon différents facteurs comme le rapport E/C, la compacité du mortier à l'état frais, le volume pâte/granulats, la porosité des granulats, la présence de superplastifiant [203], et également la porosité peut être affectée par l'inclusion d'une addition minérale. En conséquence, l'augmentation de la porosité du matériau cimentaire diminue sa résistance mécanique et sa durabilité. A cet effet, il est important d'utiliser un faible rapport E/C avec un superfluidifiant et une optimisation du squelette granulaire pour obtenir un mortier à hautes performances (MHP).

Durant cette partie de travail, la qualification de la durabilité des mortiers à hautes performances (MHP) dans l'eau de mer est déterminée par des critères de performance basés sur des essais accélérés au laboratoire en utilisant une solution d'acide nitrique (SAN). Il consiste d'étudier la porosité ouverte selon la norme P 18-459 [136], l'absorption capillaire selon la norme NF EN 480-5 [140], la perte de masse suivant la norme ASTM C 267-01 [142] et les recommandations françaises AFPC-AFREM [137]. Les demi-prismes des mortiers confectionnés qui ont subis une cure de 28 jours dans la solution d'eau potable vont être soumis à une attaque chimique dans la solution d'acide nitrique pendant trois (3) mois. Dans ce sens, Laoufi et al. (2016) [204] ont étudiés la durabilité d'un ciment à base de la pouzzolane naturelle (PN) de Béni Saf (Algérie), les mortiers cimentaires sont exposés à une attaque chimique dans une solution d'acide sulfurique à 5%.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des additions minérales sur les propriétés de durabilité des MHP conservés dans la solution non agressive, et en présence d'un acide inorganique fort ( $\text{HNO}_3$ ).

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

### **V.2. Etude des propriétés de transport dans le milieu non agressif**

#### **V.2.1. Porosité ouverte à l'eau**

L'effet de la substitution du CPA par un ajout minéral sur la porosité ouverte à l'eau a été étudié à l'échéance de 28 jours d'hydratation. La mesure de la porosité accessible à l'eau a été réalisée selon la norme NF P18-459 [136] et le mode opératoire recommandé par l'AFPC-AFREM [137]: saturation en eau sous vide, pesée hydrostatique et séchage jusqu'à masse constante (voir Eq. II.4). Les résultats de la porosité ouverte des MHP fabriqués avec les différentes additions minérales à l'âge de 28 j sont donnés dans le tableau V.1.

*Tableau V.1 Résultats de la porosité ouverte à l'eau ( $\epsilon$ ) à 28 jours des différents MHP.*

Laitier de haut-fourneau			Fumée de silice			Nano-silice		
MHP	$\epsilon$ [%]	Différence [%]	MHP	$\epsilon$ [%]	Différence [%]	MHP	$\epsilon$ [%]	Différence [%]
L0	3,36	0	F0	3,36	0	N0	3,36	0
L10	3,54	5.36	F4	3,12	- 7.14	N0,5	3.05	- 9.23
L20	3,74	11.36	F6	3,79	12.80	N0,8	3,38	5.95
L30	4,36	29.76	F8	4,45	32.44	N1,1	4,28	27.38

#### **V.2.1.1. Effet du laitier de haut-fourneau**

D'après les résultats donnés dans le tableau V.1, on constate que la porosité ouverte augmente avec l'augmentation du taux de substitution du CPA par le LHF. L'augmentation de la porosité accessible à l'eau par rapport au mortier témoin (L0) est de 5.36%, 11.36% et 29.76% pour L10, L20 et L30 respectivement. Ceci indique que l'incorporation du laitier avec un taux 10 jusqu'à 30% modifie légèrement la porosité ouverte du MHP.

Deboucha et al. [205] a étudié l'effet du laitier du centre sidérurgique d'El-Hadjar (Annaba) sur la porosité ouverte du mortier. Il a conclu que, la substitution du ciment par le LHF tend à augmenter la porosité accessible à l'eau. La substitution du ciment par 40% de LHF et pour l'échéance de mesure à 28 jours, augmente l'absorption totale de 8% par rapport au mortier de référence. Tandis que Bur (2012) [206] a étudié l'influence de la proportion de laitier sur la porosité accessible à l'eau à 28 jours. Il a montré que la substitution du ciment par 45% ou 60% de LHF donne une porosité similaire à celle du mortier de référence.

#### **V.2.1.2. Effet de la fumée de silice**

Selon les résultats prescrits dans le tableau V.1, il est clair que la porosité ouverte augmente avec l'augmentation du taux de substitution du ciment par le FS. Les valeurs de la porosité accessible à l'eau, en considérant la valeur du mortier de référence (F0) égale à 0 %, sont

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

12.80 % et 32.44 % pour les mortiers F6 et F8, respectivement. Alors que la porosité ouverte diminue de 7.14 % dans le cas du mortier F4. Ceci indique que l'incorporation de la FS avec un taux de 4 jusqu'à 8% modifie légèrement la porosité ouverte du MHP.

### **V.2.1.3. Effet de la nano-silice**

Selon les résultats donnés dans le tableau V.1, on note que la porosité ouverte augmente avec l'augmentation du taux de substitution du ciment par la nS. Les valeurs de la porosité accessible à l'eau, en considérant la valeur du mortier témoin (N0) égale à 0 %, sont 12.80 % et 32.44 % pour les mortiers N0.8 et N1.1, respectivement. Alors que la porosité ouverte diminue de 7.14 % dans le cas du mortier N0.5. Ceci indique que l'incorporation de la nano-silice avec un taux de 0.8 jusqu'à 1.1% modifie légèrement la porosité ouverte du MHP.

### **V.2.2. Absorption d'eau par capillarité**

La capillarité joue un rôle déterminant principalement pour les matériaux de construction dont les pores ont des rayons compris entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Les matériaux dont la capillarité est très fine ou très grossière ne subissent pratiquement pas de remontée d'humidité. Le test d'absorption capillaire est souvent utilisé pour évaluer les tailles des pores, réalisé selon la norme NF EN 480-5 [140].

L'effet de la substitution du ciment par les ajouts minéraux sur l'absorption d'eau par capillarité des MHP à 28 jours d'hydratation a été étudié. La cinétique d'absorption d'eau et le coefficient d'absorption sont donnés dans le tableau V.2.

*Tableau V.2 Résultats de la cinétique d'absorption d'eau par capillarité des MHP à 28 j de cure.*

Formulation	Temps [min]							Gain de masse [%] à 14 J
	10	90	240	1440	5760	10080	20160	
L0	0,08	0,35	0,60	1,43	2,57	3,01	3,84	100
L10	0,12	0,39	0,63	1,48	2,87	2,97	3,80	98.96
L20	0,12	0,42	0,65	1,49	2,78	2,94	3,57	92.97
L30	0,12	0,44	0,69	1,56	2,59	2,83	3,02	78.65
F0	0,10	0,35	0,60	1,43	2,57	3,01	3,84	100
F4	0,12	0,45	0,70	1,59	2,66	3,05	3,80	98.96
F6	0,14	0,55	0,71	1,56	2,57	3,01	3,72	96.87
F8	0,14	0,62	0,83	1,67	2,69	3,20	3,86	100.5
N0	0,10	0,35	0,60	1,43	2,57	3,01	3,84	100
N0.5	0,10	0,22	0,32	0,95	1,82	2,41	3,38	88.0
N0.8	0,12	0,25	0,35	0,95	1,92	2,49	3,40	88.5
N1.1	0,12	0,35	0,49	0,99	2,03	2,55	3,43	89.3

## Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP

### V.2.2.1. Cinétiques d'absorption

Les résultats de la cinétique d'absorption sont explicités par la quantité d'eau absorbée par unité de surface  $\frac{m}{S}$  en fonction de la racine carrée du temps (voir l'Eq. II.6). Les résultats de la quantité d'eau absorbée par unité de surface des MHP fabriqués avec les différentes additions minérales sont donnés dans le tableau V.2.

#### V.2.2.1.1. Effet du laitier de haut-fourneau

Les résultats de la cinétique d'absorption par unité de surface des MHP fabriqués avec le LHF à l'âge de 28 j sont illustrés dans la figure V.1. Les courbes montrent deux comportements distincts :

- le premier dont la cinétique est la plus élevée pour tous les MHP à base du LHF, s'étend jusqu'à  $75,89 \text{ min}^{1/2}$  (4 jours). Dans cet intervalle, l'absorption des MHP reste supérieure à celle du L0 et s'accroît en fonction de l'augmentation de la teneur en LHF. Cependant, dans ce même intervalle, à  $37,94 \text{ min}^{1/2}$  (2 jours), l'absorption diminue en fonction de l'augmentation en LHF.
- le second comportement s'étend de  $100,39$  à  $141,98 \text{ min}^{1/2}$  (8 à 14 jours) l'absorption des MHP avec LHF est inférieure à celle mortier de référence (L0), en diminuant en fonction de l'augmentation de la teneur en LHF. En effet, la quantité d'eau absorbée par unité de surface du L0 à  $141,98 \text{ min}^{1/2}$  passe de  $3,84 \text{ kg/m}^2$  à  $3,02 \text{ kg/m}^2$  pour le MHP L30.

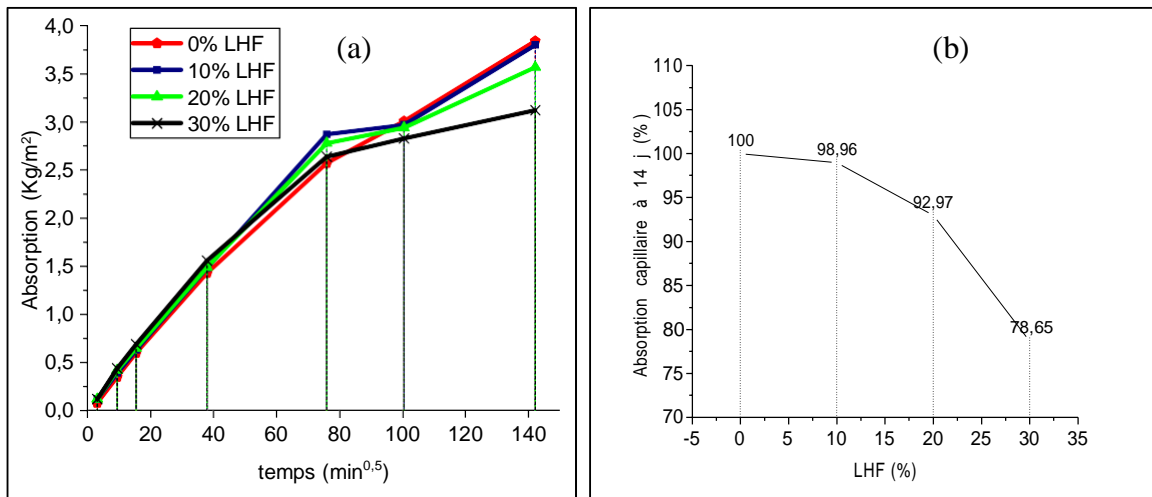


Figure V.1 Eau absorbée par capillarité des MHP à base du LHF (a) évolution en fonction du temps (b) absorption capillaire à 14 jours.

Cet effet a été prouvé par les travaux de Jiang et Grandet (1989) [207], où il a été montré que la diminution d'absorption capillaire est due directement à la distribution et aux dimensions

## Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP

des pores capillaires. Ces derniers peuvent être affectés par la présence de laitier qui produit plus de C-S-H.

### V.2.2.1.2. Effet de la fumée silice

Les résultats de la quantité d'eau absorbée par unité de surface des MHP fabriqués avec les différentes teneurs en fumée de silice à l'âge de 28 jours sont illustrés sous forme de courbes dans la figure V.2. L'incorporation de la FS à 4% et 6% diminue l'absorption d'eau par capillarité, en particulier pour le MHP F6 de substitution où l'absorption capillaire diminue de 3.13 % par rapport au MHP témoin (F0).

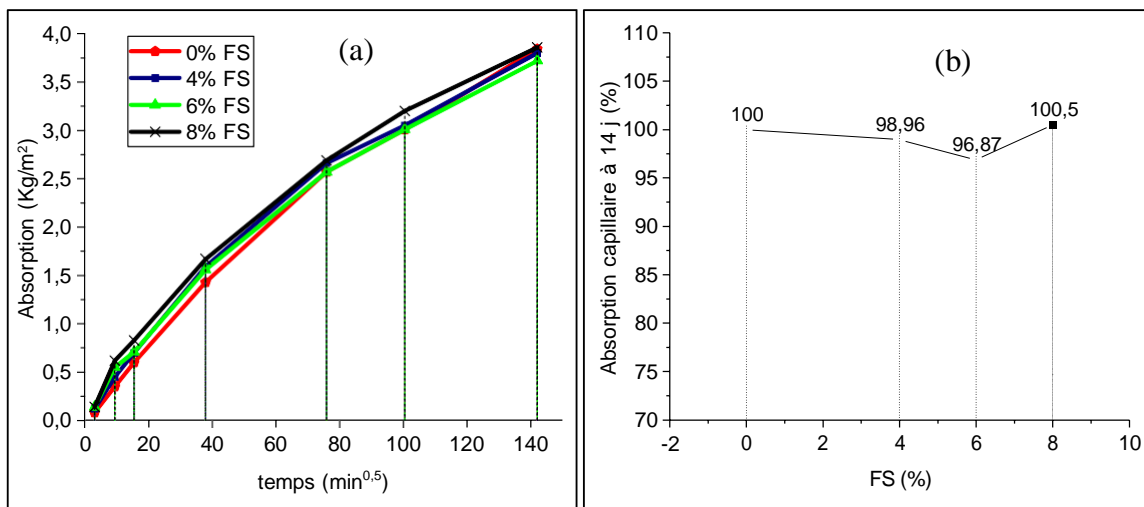


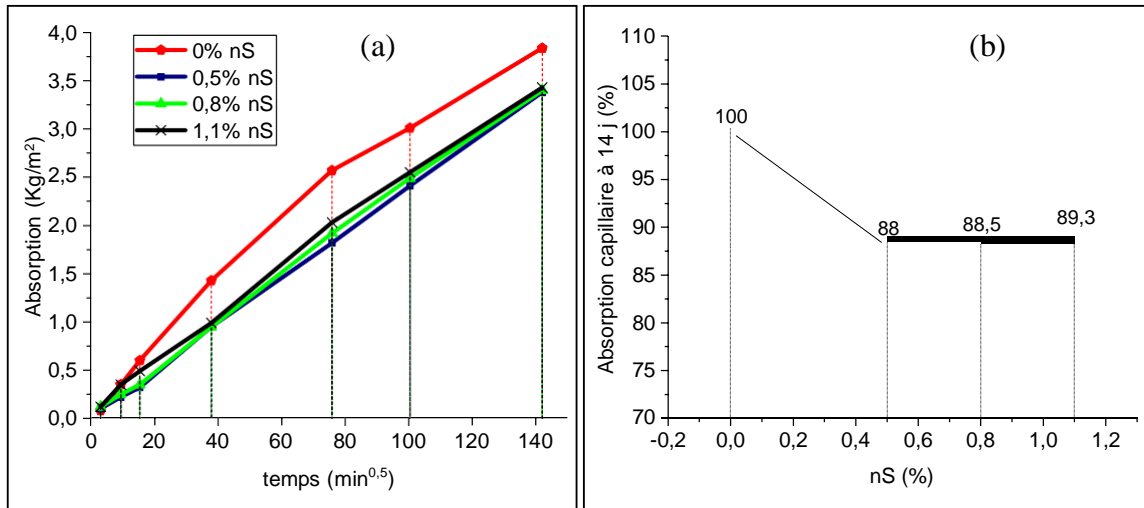
Figure V.2 Eau absorbée par capillarité des MHP à base de la FS (a) évolution en fonction du temps (b) absorption capillaire à 14 jours.

### V.2.2.1.3. Effet de la nano-silice

Les résultats d'absorption capillaire des MHP avec la nano-silice à l'âge de 28 jours sont illustrés dans la figure V.3. Les courbes de la cinétique d'absorption pour les MHP à base de la nS sont inférieures à celle du mortier témoin (N0) dans l'intervalle qui s'étend de 9,48 à 141.98 min<sup>1/2</sup> (90 min à 14 jours). Dans cet intervalle, l'utilisation de la nS de 0.5 à 1.1 % n'influe significativement sur l'absorption capillaire.

Il est à noter que la plus grande valeur d'absorption d'eau par capillarité enregistrée à 14 jours a été observée sur le MHP témoin (N0) (3.84 kg/m<sup>2</sup>). L'incorporation de la nano-silice diminue l'absorption d'eau par capillarité, en particulier pour le MHP N0.5 où l'absorption capillaire à 14 jours a été diminuée de 18% par rapport au MHP témoin (N0).

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**



*Figure V.3 Eau absorbée par capillarité des MHP à base de la nS (a) évolution en fonction du temps (b) absorption capillaire à 14 jours.*

### **V.2.2.2. Coefficient d'absorption d'eau**

Le coefficient d'absorption d'eau ( $A_w$ ), déterminé par l'essai d'absorption capillaire, correspond à la masse d'eau absorbée durant 1h30 rapportée à la surface (voir Eq.II.7). Le coefficient d'absorption d'eau par capillarité des MHP contenant des quantités différentes en ajouts minéraux est présenté dans tableau V.3.

*Tableau V.3 Résultat du coefficient d'absorption des MHP conservés dans l'eau potable.*

Notation	Masse initiale ( $m_i$ )	Masse à 90 min ( $m_t$ )	$m_i - m_t$	$A_w$ [Kg/m <sup>2</sup> min <sup>0.5</sup> ]
	3,16 min <sup>0.5</sup> (10 min)	9,48 min <sup>0.5</sup> (90 min)		
L0	0,08	0,35	0,27	0,028
L10	0,12	0,39	0,27	0,028
L20	0,12	0,42	0,30	0,031
L30	0,12	0,44	0,32	0,034
F0	0,10	0,35	0,27	0,028
F4	0,12	0,45	0,33	0,034
F6	0,14	0,55	0,41	0,043
F8	0,14	0,62	0,48	0,051
N0	0,10	0,35	0,27	0,028
N0,5	0,10	0,22	0,12	0,012
N0,8	0,12	0,25	0,13	0,014
N1,1	0,12	0,35	0,23	0,024



## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

### **V.2.2.2.1. Effet du laitier de haut-fourneau**

D'après la figure V.4-a, le coefficient d'absorption d'eau par capillarité calculé au cours de 90 premières minutes augmente légèrement lorsque le taux de substitution augmente. Le coefficient d'absorption du mortier de référence (L0) est de  $0.028 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$  contre  $0.034 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$  pour le mortier L30.

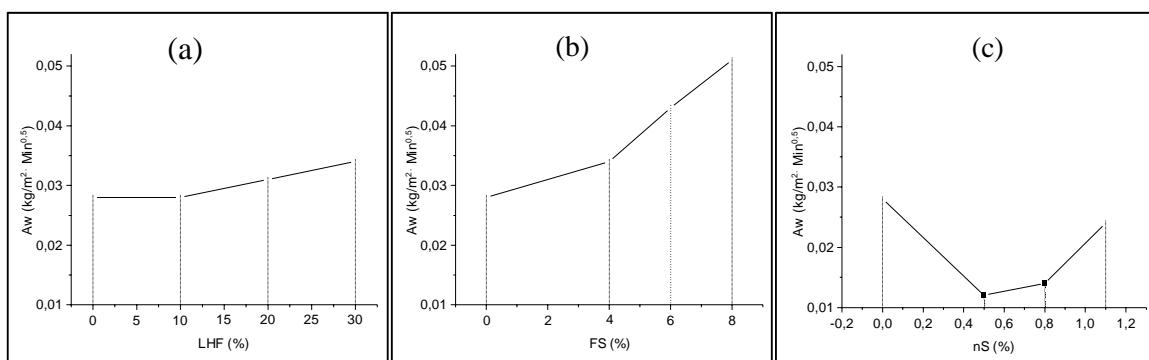
D'après Deboucha et al. (2017) [205], le coefficient d'absorption d'eau par capillarité diminue également lorsque le taux de substitution augmente, 0 à 40% de LHF. Ces résultats sont en accord avec ceux de Hadj-sadok et al. (2011) [130] qui ont constaté que la substitution du ciment par 30% et 50% de LHF diminue la valeur du coefficient d'absorption de 16% et 32% par rapport au mélange du mortier de référence.

### **V.2.2.2.2. Effet de la fumée de silice**

Comme il est montré dans la figure V.4-b, Le coefficient d'absorption d'eau par capillarité du mortier de référence (F0), calculé au cours de 90 premières minutes, augmente lorsque le taux de substitution en FS augmente. Le coefficient d'absorption du mortier de référence (F0) est de  $0.034 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$  contre  $0.051 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$  pour le mortier contenant 8% de FS.

### **V.2.2.2.3. Effet de la nano-silice**

Les résultats de coefficient d'absorption capillaire ont été également influencés par l'ajout de la nS (figure V.4-c); en comparaison avec le mortier témoin (N0), le coefficient d'absorption d'eau a été amélioré par l'utilisation de la nS en substitution du ciment. La plus faible valeur est obtenue dans le cas du mortier N0.5. Ceci signifie que la nano-silice donne une très bonne étanchéité, une matrice imperméable et une compacité élevée.



**Figure V.4** Effet des ajouts minéraux sur le coefficient d'absorption d'eau : (a) laitier de haut-fourneau, (b) fumée de silice et (c) nano-silice.

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

### **V.3. Effet de l'acide nitrique sur les propriétés de transport**

Dans cette partie d'étude, les indicateurs de durabilité mesurés sont la perte de masse, la porosité accessible à l'eau et l'absorption capillaire. Tous les essais de durabilité sont réalisés après 90 jours de conservation dans la solution d'acide nitrique, un milieu désigné « XA3 » selon la norme NF EN 206/CN [14].

#### **V.3.1. Examen visuel**

L'inspection visuelle montre clairement l'état des différents spécimens avant et après l'attaque par l'acide pendant 90 jours d'immersion dans une solution de HNO<sub>3</sub>. La surface des MHP est très dégradée mais sans déchaussement des grains de sable comme le montre la figure V.5. Les spécimens ne présentent pas une perte de leur forme ; ils gardent toujours leur forme de demi-prisme. Ce constat est confirmé par l'étude réalisée par Belbachir et al (2018) [122].

Le phénomène de dégradation débute avec la solubilité du sel formé, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, après réaction de HNO<sub>3</sub> avec la portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> libérée lors de l'hydratation du ciment et à sa grande lixiviation à l'extérieur avec décalcification progressive des C-S-H, engendrent ainsi des pertes de masse.



*Figure V.5 Etat visuel d'une éprouvette (F4) conservée dans la solution d'acide nitrique.*

#### **V.3.2. Effet de l'acide nitrique sur la perte de masse des MHP**

La perte de masse des échantillons immergés dans la SAN pendant 90 jours est déterminée selon la norme ASTM C 267 [142]. Les échantillons sous forme de demi-prisme, sont pesés pour déterminer la masse initiale (mi), puis ils sont immergés dans la SAN, le pH de la solution est gardé constant (pH=2) en renouvelant la SAN chaque semaine.

Les éprouvettes sont retirées de la SAN et nettoyées 3 fois avec de l'eau douce pour éliminer le ciment altéré et puis on les laisse sécher pendant une demi-heure ; ensuite on procède à la pesée de ces dernières d'où la masse m(t) (tableau V.4). Cette opération est effectuée après 7,

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

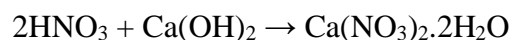
14, 21, 28, 35, 56 et 90 jours après l'immersion. La perte de masses est exprimée en pourcentage massique par rapport à la masse totale (voir Eq. II.9).

*Tableau V.4 Résultats de la perte de masse des MHP conservés dans la solution de l'acide nitrique.*

Echantillon	Perte de masse [%]							
	mi	$\Delta m_{s1}$	$\Delta m_{s2}$	$\Delta m_{s3}$	$\Delta m_{s4}$	$\Delta m_{s5}$	$\Delta m_{s8}$	$\Delta m_{3\text{mois}}$
L0	312.40	0,06	0,21	0,48	0,80	0,93	1,21	1,91
L10	306.43	0,032	0,14	0,27	0,50	0,62	0,94	1,86
L20	320.16	0,031	0,13	0,26	0,51	0,61	0,88	1,77
L30	313.78	0,031	0,10	0,22	0,55	0,63	0,94	1,80
F0	306.00	0,06	0,21	0,48	0,80	0,93	1,21	1,91
F4	310.75	0,05	0,26	0,59	0,73	0,87	1,16	1,89
F6	289.75	0,05	0,14	0,52	0,71	0,83	1,14	1,82
F8	287.90	0,07	0,17	0,49	0,66	0,80	1,02	1,86
N1	318.73	0,06	0,21	0,48	0,80	0,93	1,21	1,91
N0.5	319.73	0,04	0,18	0,34	0,51	0,61	0,88	1,54
N0.8	317.55	0,04	0,14	0,31	0,44	0,56	0,82	1,51
N1.1	316.71	0,05	0,12	0,35	0,47	0,57	0,78	1,49

La perte de masse observée sur les MHP est due au fait que le ciment, après hydratation, libère une partie considérable de portlandite  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  qui peut être transportée à l'extérieur quand elle est soumise à l'attaque par l'acide [120].

L'acide nitrique est un acide fort, la constante d'acidité est inférieure à - 1.74 ( $\text{pK}_a = - 1,37$ ). Dans la solution aqueuse, l'acide nitrique se dissocie complètement en un anion nitrate  $\text{NO}_3^-$  et un proton hydraté (cation hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Lors de l'attaque, la surface du MHP est recouverte du nitrate de calcium di-hydraté ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) très soluble dans l'eau (121.2 g/100ml) et d'hydroxyde de fer qui est attribué au caractère oxydant de cet acide. La réaction chimique correspondante est indiquée ci-dessous.



### ***V.3.2.1. Effet du laitier de haut fourneau***

La figure V.6 montre l'évolution de la perte de masse des éprouvettes de MHP à base du ciment composé au laitier immergées dans 0.5%  $\text{HNO}_3$  de 7 à 90 jours. On constate une perte permanente de masse concernant ces MHP au cours du temps dans la SAN.

Selon les résultats obtenus, les MHP à base du LHF (L0, L10, L20 et L30) manifestent une perte de masse évolutive en fonction de l'âge de conservation dans la SAN. Cependant les courbes des MHP L10, L20, L30 sont inférieures à celle du MHP témoin (L0). On note une réduction de la perte de masse pour l'ensemble des MHP avec le LHF (L10, L20 et L30) par rapport au mortier de référence L0 à 90 jours.

## Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP

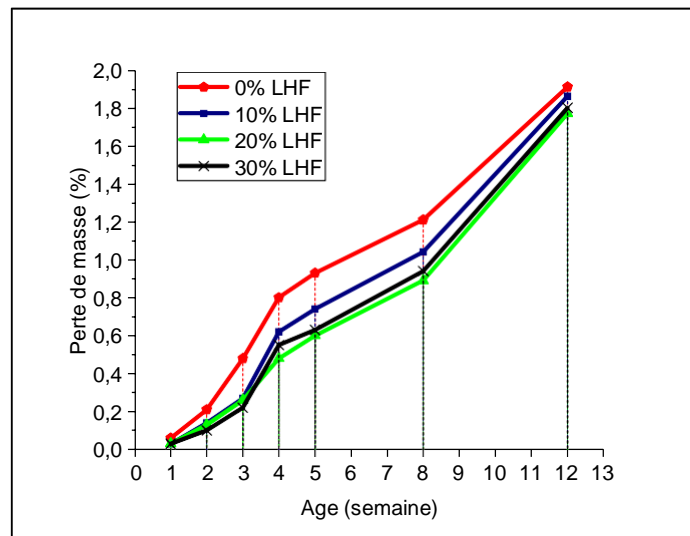


Figure V.6 Evolution de la perte de masse des MHP en fonction de l'âge de conservation et de la teneur en LHF.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Achoura et al. (2004) [208], Benosman et al. (2017) [209], Omrane et al. (2015) [121] et Belbachir et al. (2016) [210]. Selon Brown et al. (2003) [211], L'incorporation des laitiers de haut-fourneaux dans le ciment contribue d'une façon positive à l'amélioration des résistances aux attaques par les acides. Dans un autre travail, Bakharev et al. (2003) [212], montre que l'utilisation du LHF dans le mortier réduit la perte de masse dans les solutions acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

La perte de masse est due au fait que le ciment Portland, après hydratation, libère une partie considérable portlandite qui peut être lixiviée à l'intérieur quand elle est soumise à une agression par l'acide nitrique. Cependant, la réaction pouzzolanique du LHF fixe la chaux ; les pores capillaires sont réduits par formation des gels de 2<sup>ème</sup> génération (CSH) limitant ainsi l'absorption dans la solution acide nitrique.

### V.3.2.2. Effet de la fumée de silice

La Figure V.7 exhibe les résultats des pertes de masses pour les spécimens élaborés du ciment composé à la FS et exposés à la SAN. On constate une perte de masse permanente pour l'ensemble des MHP. La présence de la FS améliore légèrement la résistance du mortier témoin (F0) à la perte de masse.

## Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP

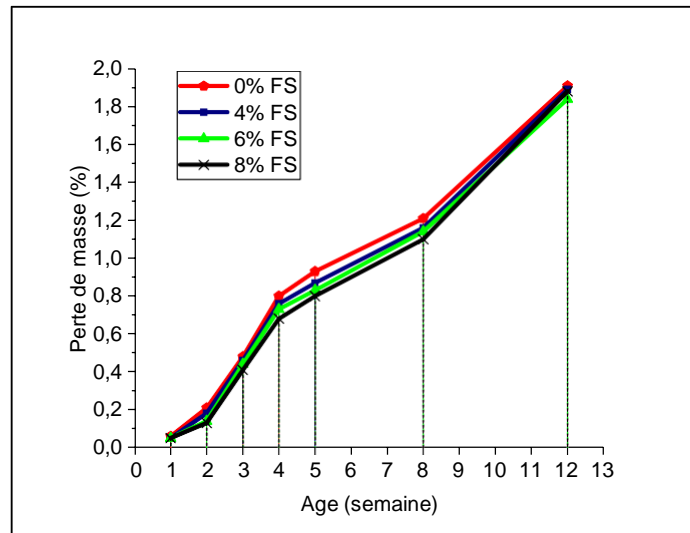


Figure V.7 Evolution de la perte de masse des MHP en fonction de l'âge de conservation et de la teneur en FS.

### V.3.2.3. Effet de la nano-silice

La figure V.8 montre l'évolution de la perte de masse des MHP avec la nano-silice immergés dans la SAN de 7 à 90 jours. On constate une perte permanente de masse concernant ces MHP au cours du temps. Les courbes ont la même tendance de détérioration, particulièrement les MHP avec la nS. Cependant, on remarque l'effet bénéfique de l'utilisation de la nS dans la diminution de la perte de masse. Néanmoins, l'addition de la nS au-delà de 0.3 % n'améliore pas vraiment la résistance à l'agression par l'acide nitrique.

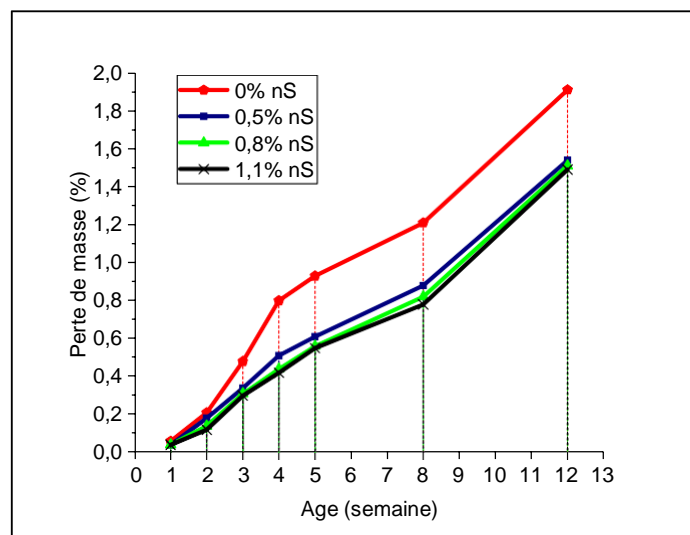


Figure V.8 Evolution de la perte de masse des MHP avec nS en fonction du temps d'immersion.

## Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP

### V.3.2.4. Etude comparative à 90 jours

L'effet des ajouts minéraux sur la perte de masse après 90 jours d'attaque par l'acide nitrique est illustré dans la figure V.9. Les résultats sont représentés en pourcentage massique en considérant la perte de masse du mortier sans ajout égale à 100%.

En comparant ces MHP, on observe que le mortier témoin (L0) présentait une perte de masse très importante par rapport aux MHP avec ajouts minéraux. Tandis que les mortiers modifiés L10, L20 et L30 présentent une bonne aptitude à résister à l'attaque chimique, avec des moindres pertes de masse de 2.62 %, 7.33 % ; 5.66 % respectivement. Le MHP L20 offre la meilleure résistance à la lixiviation par la solution d'acide nitrique.

La réduction de la perte de masse pour les MHP avec la FS devient concrète après 90 jours de conservation, elle est de 1.1, 4.7 et 2.6 pour les MHP F4, F6 et F8 respectivement. Néanmoins, le MHP F6 affiche la perte de masses la moins élevée. Le mortier F6 présente la meilleure résistance à l'attaque acide. Le MHP F6 présente la moindre perte de masse dans la solution d'acide nitrique.

Après 90 jours, la différence sur la perte de masse des MHP avec la nS devient tout à fait sensible. La réduction de la perte de masse pour les MHP avec la nS par rapport à N0 est importante, elle diminue de 19.37 %, 20.94 % et 21.98 % pour les mortiers N0.5, N0.8 et N1.1 respectivement. L'utilisation de la nS au-delà de 0.5 % (0.8 % et 1.1 %) n'améliore pas vraiment la résistance à la lixiviation.

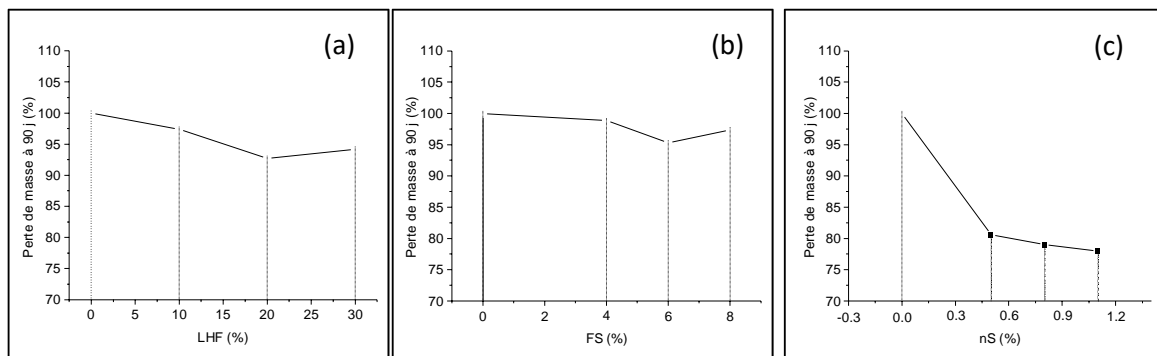


Figure V.9 Perte de masse des MHP conservés dans la solution d'acide nitrique à 90 jours : (a) effet du laitier de haut-fourneau, (b) effet de la fumée de silice et (c) effet de la nano-silice.

### V.3.3. Effet de l'acide nitrique sur la porosité ouverte à l'eau

La porosité accessible à l'eau ( $\epsilon$ ), mesurée sur les MHP (voir Eq. II.4), est une représentation du volume poreux et constitue un paramètre de premier ordre qui commande les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau [213].

Dans le cas des MHP à base de ciments renfermant des additions minérales l'augmentation de la porosité, bien que significatives, est inférieure à la porosité du mortier de référence (tableau

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

V.5). Cette différence met en évidence l'importance de la quantité de portlandite dans le matériau, cette dernière correspondant à l'hydrate le plus soluble dont la lixiviation crée une porosité de dimension plus importante que celle liée à la décalcification des C-S-H [116].

*Tableau V.5 Résultat de la porosité ouverte à l'eau des différents MHP conservés 90 jours dans la SAN.*

Laitier de haut-fourneau			Fumée de silice			Nano-silice		
MHP	ε [%]		MHP	ε [%]		MHP	ε [%]	
	EP	SAN		EP	SHN		EP	SAN
L0	3,36	7.50	F0	3,36	7.50	N0	3,36	7,50
L10	3,54	6.90	F4	3,12	6,85	N0,5	3.05	7.10
L20	3,74	6.54	F6	3,79	6,49	N0,8	3,38	7.01
L30	4,36	6.24	F8	4,45	6,42	N1,1	4,28	7.32

### **V.3.4. Effet de l'acide nitrique sur l'absorption capillaire**

Le test d'absorption capillaire est réalisé suivant la norme NF EN 480-5 [140]. Le tableau V.6 présente les résultats de la cinétique d'absorption capillaire en fonction du temps des différents MHP, ayant subis une conservation dans la SAN pendant 3 mois.

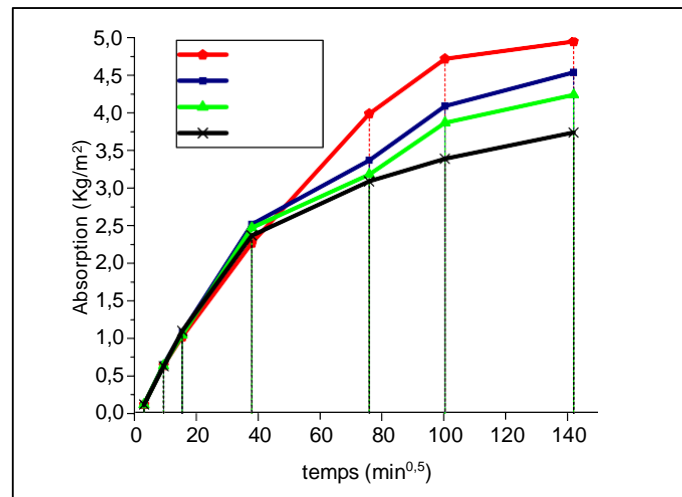
*Tableau V.6 Résultats d'absorption capillaire des différents MHP conservés dans la SAN.*

Formulation 3j	10 min	90 min	4 h	24 h	4 jours	7jours	14 jours [Kg/m <sup>3</sup> ]	14 jours [%]
L0	0,12	0,64	1,02	2,27	3,99	4,72	4,95	100
L10	0,12	0,65	1,08	2,52	3,37	4,09	4,54	91,7
L20	0,12	0,64	1,05	2,47	3,18	3,87	4,24	85,7
L30	0,12	0,63	1,01	2,37	3,09	3,39	3,74	75,0
F0	0,12	0,64	1,02	2,27	3,99	4,72	4,95	100
F4	0,37	0,81	1,16	2,49	3,66	4,41	4,77	96,4
F6	0,33	0,74	1,08	2,35	3,51	4,09	4,54	91,7
F8	0,29	0,66	0,99	2,18	3,38	3,81	4,21	85,1
N0	0,12	0,64	1,02	2,27	3,99	4,72	4,95	100
N0.5	0,30	0,68	1,00	2,24	3,52	4,18	4,79	96,8
N0.8	0,29	0,66	0,97	2,20	3,34	4,09	4,70	94,9
N1.1	0,29	0,65	0,96	2,11	3,23	3,94	4,51	91,1

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

### **V.3.4.1. Effet du laitier de haut-fourneau**

La figure V.10 montre les résultats de la cinétique d'absorption des différents MHP à base du ciment composé au LHF, ayant subis une conservation dans la SAN pendant 3 mois. Les résultats indiquent que les MHP à base du LHF, conservés en milieu acide, ont une absorption capillaire moins importante que celle observée sur le mortier témoin (L0). L'absorption capillaire mesurée à 14 jours a diminué dans l'environnement acide de 8,3% pour L10, de 14,3% pour L20 et de 25,0% pour L30 par rapport au mortier témoin (L0).



*Figure V.10* Cinétique d'absorption d'eau par capillarité des MHP à base du LHF, conservée dans la solution d'acide nitrique.

### **V.3.4.2. Effet de la fumée de silice**

La figure V.11 présente les résultats de la cinétique d'absorption des différents mortiers élaborés à base du ciment composé à la FS, ayant subis une attaque dans la SAN pendant 3 mois. Les résultats montrent que les MHP à base de la FS, conservés dans le milieu acide, montre une absorption capillaire moins importante que celle observée sur le mortier témoin (F0). L'absorption capillaire à l'eau mesurée à 14 jours a diminué de 3,6% pour F4, de 8,28% pour F6 et de 14,9% pour F8 par rapport au mortier de référence (F0).



## Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP

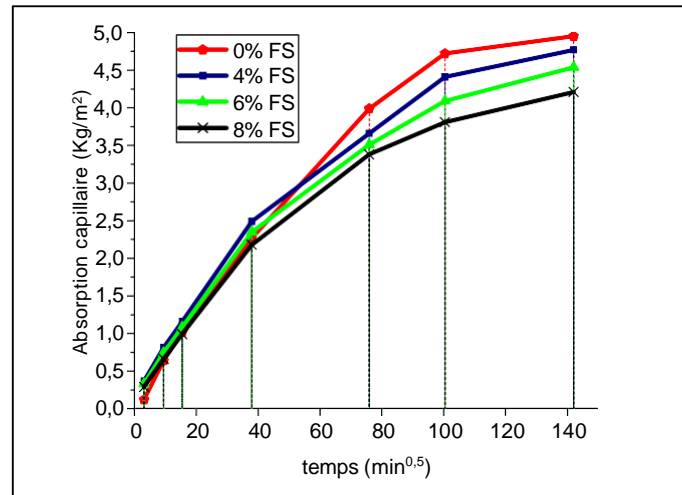


Figure V.11 Cinétique d'absorption d'eau par capillarité des MHP à base de la FS conservés dans la solution d'acide nitrique.

### V.3.4.3. Effet de la nano-silice

La figure V.12 présente les résultats de la cinétique d'absorption capillaire à l'eau des différents MHP à base de la nS ayant subis une conservation dans la SAN pendant 3 mois. Les résultats montrent que les mortiers à base de la nS ont une absorption capillaire moins importante que celle observée sur le mortier témoin. L'absorption capillaire des éprouvettes conservées dans la SAN, mesurée à 14 jours, a diminué de 3,2% pour N0,5, de 5.1% pour N0,8 et de 8.9% N1,1 par rapport aux mortiers témoin (N0).

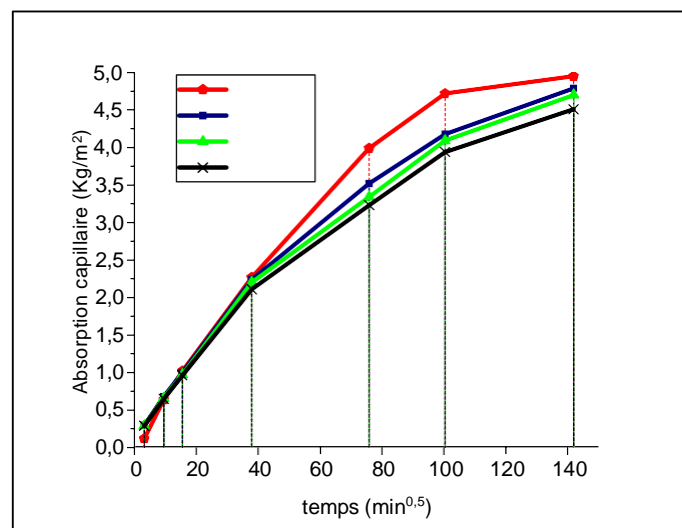


Figure V.12 Cinétique d'absorption d'eau par capillarité des MHP à base de la nano-silice conservés dans la solution d'acide nitrique.

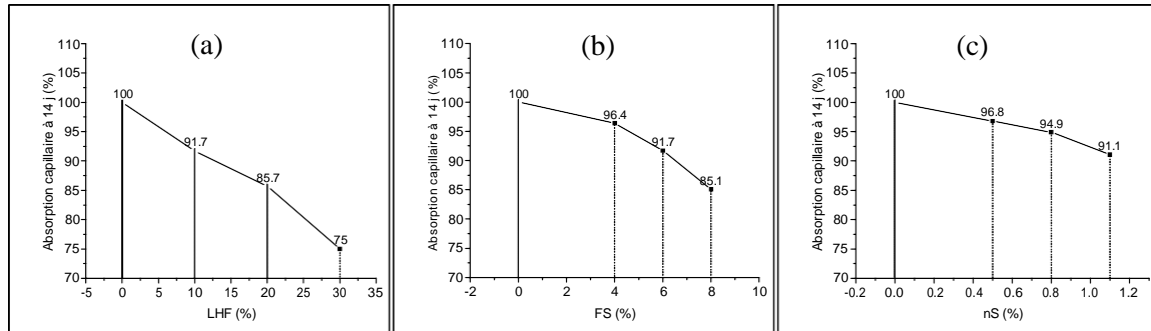
### V.3.4.4. Etude comparative

Cette comparaison est réalisée sur les éprouvettes soumises à l'attaque par l'acide nitrique. L'influence du type et de de la teneur en ajout minérale sur la quantité d'eau absorbée par

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

capillarité après 14 jours est illustrée dans la figure V.13. Les résultats sont représentés en pourcentage massique en considérant l'eau absorbé par le mortier témoin égale à 0%.

On constate une diminution de la quantité d'eau absorbée pour l'ensemble des MHP à base d'ajouts pouzzolaniques par rapport au mortier témoin. En outre, les MHP L10, L20 et L30, présentent une diminution en eau absorbé de 8,3 %, 14,3 % et 25,0% respectivement ; comparés aux autres mortiers témoin L0, ces MHP présentent une grande aptitude à résister à la pénétration d'eau.



*Figure V.13 Effet de l'acide nitrique sur la quantité d'eau absorbée par capillarité des MHP à 14 jours : (a) laitier de haut-fourneau, (b) fumée de silice et (c) nano-silice.*

### **V.4. Effet des additions minérales sur la microstructure**

La microstructure et les hydrates formés au bout de 28 jours de durcissement sont examinés au MEB. Les examens sont réalisés en utilisant la technique des électrons secondaires sur des poudres obtenues sur les pâtes cimentaires à l'état durci.

#### **V.4.1. Effet du laitier de haut-fourneau**

Après 28 jours, l'hydratation de la matrice cimentaire conduit à la formation de la portlandite (CH), de gel silico hydraté (C-S-H) et de l'ettringite ( $C_3AS_3H_{31}$ ). Sur la figure V.14-a, on observe une structure poreuse du MHP de référence, où d'importantes fines aiguilles (formes habituelles de l'ettringite) sont présentes dans les pores. Ceci explique l'absorption capillaire élevée et la résistance mécanique inférieure du mortier de référence par rapport aux MHP avec LHF [178]. Tandis que dans la figure V.14-b, le MHP à base de 30% de LHF (L30), les CSH supplémentaires du LHF comblent les vides et l'empilement granulaire est plus compact. En conséquence, le MHP possède de meilleures performances mécaniques, sa porosité est diminuée.

Lorsque le LHF est mélangé au ciment, le laitier granulé réagit avec la portlandite ( $Ca(OH)_2$ ) issu de l'hydratation du ciment pour former du gel de silicate de calcium hydraté (CSH)

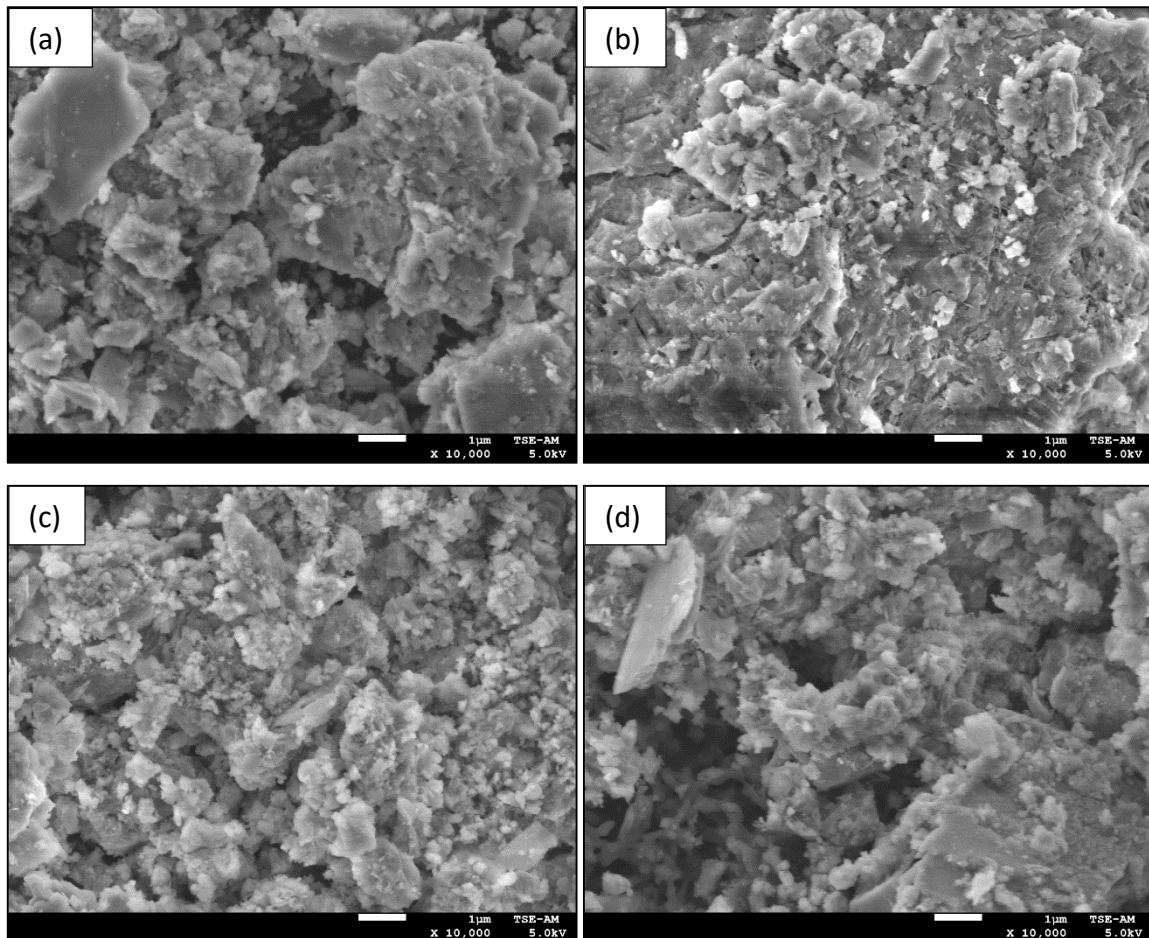
## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

additionnel. Ce processus conduit à une amélioration de la résistance chimique et à un raffinement de la microstructure [35-214].

Une étude conduite par Hadj Sadok et al. (2011) [130] a montré un effet positif du LHF sur la microstructure des mortiers notamment à long terme, dans des conditions de cure humide. Toutefois, son impact sur la durabilité du béton reste jusqu'à présent peu connu [30].

### **V.4.2. Effet de la fumée de silice et de la nano-silice**

L'observation microstructurale (MEB) faite sur le MHP avec FS (F6) est présentée sur la figure V.14-c. En analysant l'image du MHP obtenue, on remarque une microstructure très dense et une faible porosité par rapport au MHP sans ajout (L0). A l'échelle microscopique, on constate que le mortier F6 a une structure plus fermée et il est donc plus résistant à la pénétration des agents agressifs. Le même constat a été fait par Gadri et Guettala (2014) [50] sur la microstructure d'un béton de sable additionné de 5 % de FS. Ils ont remarqué une microstructure très dense et une faible porosité sur le béton de sable avec la FS par rapport au béton de sable sans FS.



*Figure V.14 Images obtenues par l'analyse au MEB sur des pâtes cimentaires : (a) ciment sans ajout, (b) ciment avec 30 % du LHF, (c) ciment avec 6 % de la FS et (d) ciment avec 0.5 % de la nS.*

## **Chapitre V : Effet des additions minérales sur les propriétés de transport et de microstructure du MHP**

### **V.5. Conclusion**

L'impact immédiat de la lixiviation par la solution de l'acide nitrique est la décalcification du liant hydraulique, le calcium étant l'un des constituants élémentaires majoritaires de la pâte hydratée. Les résultats de ce phénomène sont d'ordre microstructural avec une augmentation de la porosité ouverte, et macrostructurale avec un lessivage complet de la surface des éprouvettes sans pour autant déloger les grains de sables. Ce phénomène est identifié à l'œil nu sur tous les MHP.

L'incorporation des additions minérales augmente la résistance des MHP à l'agression par l'acide nitrique, comme il a été mis en évidence à travers les essais de la porosité ouverte, de l'essai d'absorption capillaire et de la perte de masse. Considérant les trois types d'ajouts minéraux, et la SAN comme milieu de conservation, les MHP qui présentent les porosités les plus faibles sont L30, F8 et N0.8.

Les MHP fabriqués à base du LHF ont une porosité ouverte légèrement plus importante que celle du mortier de référence (L0) mais possèdent un degré d'interconnexion beaucoup plus faible et qui se traduit par une diminution de l'absorption capillaire et une faible perte de masse.

A partir de ces résultats on peut aussi constater que les MHP à base de la fumée de silice résistent mieux à l'attaque d'acide nitrique par rapport au mortier témoin (F0) à 90 jours d'immersion et surtout pour le mortier F8 qui présente une résistance élevée contre l'attaque de l'acide nitrique.

L'apport de la nano-silice dans la résistance à l'attaque par l'acide nitrique est considérable. En effet, nous avons enregistré une faible perméabilité à l'eau et par conséquent la perte de masse est fortement diminuée.

# **Conclusions générales et perspectives**

## Conclusions générales et perspectives

### Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse s'est basé sur l'étude du mortier à hautes performances (MHP) chimiquement agressif. L'optimisation et le choix de l'utilisation des ajouts minéraux dans le MHP constituent un facteur très important. L'eau de mer est considérée chimiquement agressive pour les matériaux cimentaires à long terme. Le lessivage des hydrates de la pâte cimentaire par les chlorures et les sulfates constitue un facteur qui contribue d'une façon non négligeable à la détérioration des bétons et mortiers. Ce phénomène de lixiviation affecte la durabilité et conjointement la durée de vie fonctionnelle de ces matériaux.

L'étude rhéologique a permis de comprendre l'influence des ajouts minéraux actifs sur les propriétés rhéologiques de la pâte cimentaire à base de CPA. En outre, cette étude nous a permis de conclure ce qui suit : l'étude de l'efficacité et la compatibilité du superplastifiant doit être prise en considération ; la nature des ajouts cimentaires et leurs quantités ont une influence considérable sur le choix des matériaux ; la formulation et l'utilisation d'outil de contrôle des paramètres rhéologiques de la pâte cimentaire avant la formulation du MHP est d'une grande importance ; la demande en superplastifiant des MHP selon la nature et la quantité en ajout doit être déterminée au moyen d'un mini-cône MBE est un essai rhéologique simple et efficace.

L'agression par l'acide nitrique est estimée par les essais de la résistance à la compression, porosité ouverte, la capillarité et la perte de masse. L'incorporation des additions minérales augmente la résistance des MHP à l'agression par l'acide nitrique, comme il a été mis en évidence dans les essais réalisés. Les conséquences du phénomène de la lixiviation sont d'ordre microstructural avec une augmentation de la porosité, et macrostructurale avec un lessivage complet de la surface des éprouvettes sans pour autant déloger les grains de sables. Ce phénomène est identifié à l'œil nu sur tous les MHP.

L'utilisation du LHF dans la pâte cimentaire améliore les propriétés rhéologiques en diminuant la consistance du mélange. Cependant, cet ajout hydraulique latent diminue considérablement les résistances mécaniques des MHP à 3 et 7 jours, et contribue à l'amélioration des résistances à long terme. A l'échelle microscopique, on constate que le MHP avec LHF (L30) a une structure plus fermée et plus dense ce qui justifie leur résistance à la lixiviation des hydrates par l'acide nitrique. L'utilisation limitée du LHF dans le MHP à 20 % (L20) par rapport à la masse totale du ciment, en considérant son effet négatif à des teneurs élevées sur les résistances mécaniques à court terme, constitue la meilleure formulation.

## Conclusions générales et perspectives

L'utilisation de la FS dans la pâte cimentaire rend le mélange plus visqueux en augmentant la consistance et la contrainte seuil du mélange. Sur ce fait, un rajout de superplastifiant est primordial pour garder une bonne fluidité du mélange. En outre, cet ajout diminue les résistances mécaniques du MHP à trois jours, et présente une certaine amélioration à 28 jours. Caractérisée par sa grande surface spécifique et sa grande finesse, la FS permet d'obtenir des MHP plus denses avec une porosité très fine, plus imperméables et donc plus durables. Tandis que à l'échelle microscopique, on constate que le MHP avec 6% en FS (F6) a une structure plus fermée et ils sont donc plus résistants à la pénétration des agents agressifs par rapport au MHP sans fumée de silice. En effet, le choix de la formulation F6 nous permettra d'obtenir un mortier d'une résistance moyenne à court terme tout en gardant ses propriétés de durabilité, et ceci converge à optimiser l'utilisation du superplastifiant.

L'inconvénient de la nS se situe dans sa grande absorption à l'eau. Ses nanoparticules ont un effet néfaste sur les propriétés rhéologiques : augmentation considérable de la contrainte seuil et de la consistance. Dans ce cas, la teneur utilisé en superplastifiant est considérablement élevée. Néanmoins, l'utilisation de la nS comme additif dans le MHP améliore les propriétés mécaniques à court et à long terme, notamment dans le cas du mortier N0.5. La faible résistance enregistrée à court terme dans le cas des mortiers N0.8 et N1.1 est du probablement à l'effet retardateur du superplastifiant. On remarque l'effet bénéfique de l'utilisation de la nano-silice à 0.5 % (N0.5) sur la perte de masse dans la solution d'acide nitrique et que son utilisation à des teneurs de 0.8 et 1.1 % n'a pas beaucoup d'effet. Bien que l'incorporation de la nS dans le MHP améliore la résistance à la pénétration d'eau, il est préférable de choisir le mortier N0.5 pour éviter l'usage excessif de l'additif organique.

### Perspectives

La durabilité des matériaux cimentaires dans l'eau de mer impose, en plus de sa résistance à la lixiviation, une autre étude sur la formation de l'ettringite secondaire responsable en premier lieu des fissurations au sein du matériau.

Amélioration des résistances mécaniques des matériaux cimentaires à hautes performances élaborés à base du laitier de haut-fourneau à 3 et 7 jours sans diminuer la résistance mécanique à 28 jours. En effet le béton (ou mortier) à hautes-performances doit présenter des résistances élevées à court et à long terme.

L'utilisation de la nano-silice implique des teneurs élevées en superplastifiant ce qui est un inconvénient du point de vue économique. Son utilisation dans un système ternaire en vue d'améliorer le comportement rhéologique peut être une solution envisageable.

## Références bibliographiques

### Références bibliographiques

- [1] B. Mokhtaria, K.A. Fatiha, S. Abdelaziz, (2009) « Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle », *Revue Nature et Technologie*, 163-73.
- [2] T. Rikioui, A. Tafraoui, S. Lebaili, A. Mekkaoui (2011) « Emploi du métakaolin de la région sud-ouest d'Algérie dans la formulation du béton économique », *XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil*. Tlemcen, 29 au 31 Mai 2011.
- [3] F. Ayrinhac, « Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil », *Thèse de doctorat, LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des constructions*, 2005.
- [4] M.M. Hosseini, Y. Shao, J.K. Whalen, (2011) “Biocement production from silicon-rich plant residues: Perspectives and future potential in Canada”, *Biosystems Engineering*, 110, 351-362.
- [5] G. Elke, (2012) “Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests” *Cement Concrete Res.* 42(11) 173–185.
- [6] M. Cheriaf, J. Cavalcante, R.J. Pera, (1999) “Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash”, *Cement Concrete Res.* 29 1387–1391.
- [7] K. Haldun, K. Mine, (2007) “Usage of coal combustion bottom ash in concrete mixture”, *Constr. Build. Mater.* 1922-1928.
- [8] Gray, M.N., et Shenton, B.S] (1998), “For better concrete, take out some of the cement”, *Proc.6th ACI/CANMET Symposium on the durability of concrete* (pp. 5-31). Bangkok, Thailand.
- [9] H.F.W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London and New York, 1990.
- [10] Korpa A., Kowald T., et Trettin R. (2008) “Hydration behavior, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives”, *Cement and Concrete Research*, 38, PP: 955-962.
- [11] A. Bougara, C. Lynsdale, K. Ezziane, (2009) « Activation of Algerian slag in mortars », *Construction and Building Materials* 23 542–547.
- [12] G. Menendez , V. Bonavetti, E.F. Irassar (2003) « Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag » *Cement & Concrete Composites* 25, 61–67.
- [13] Kawashima S, Hou P, Corr DJ, Shah SP. (2013) “Modification of cement based materials with nanoparticles”, *Cem Concr Compos* ;36: 8–15.
- [14] EN 206/CN (2014) : Béton - spécification, performances, production et conformité - Complément national à la norme NF EN 206.
- [15] Richard, P. (1996) “The future of HS-HPC. In: *Fourth International Symposium on the Utilization of High Strength-High Performance Concrete*”, edited by F. De Larrard and R. Lacroix, Paris, 101-106 p.
- [16] Russell H.G., (1999) “ACI defines high-performance concrete”, *Concr Int* ; 21(2):56-57.
- [17] De Gutierrez R, Diaz L, Delvasto S. (2005) “Effect of pozzolans on the performance of fiber-reinforced mortars”. *Cement Concr Compos* 2005;27(5):593e8.
- [18] Salim M.U., Mosaberpanah M.A. (2021) “Mechanical and durability properties of high-performance mortar containing binary mixes of cenosphere and waste glass powder under different curing regimes”, *Journal of Materials Research and Technology*, 13 , pp. 602-617.



## Références bibliographiques

- [19] NF EN 197-1 : Ciment - Part. 1 : Composition, spécifications et critères de conformité de ciments courants.
- [20] Portland Cement Clinker - OVERVIEW, Understanding Cement, Portland clinker ciment - aperçu, <https://www.understanding-cement.com/clinker.html#>, 2017.
- [21] Rouhollah (Aali) A. "Nanostructure and Engineering Properties of Basic and Modified Calcium-Silicate-Hydrate Systems" University of Ottawa, Canada, 2009.
- [22] Sersale R, Marchese B, Frigione G (1980) In: 7th international congress on the chemistry of cement (edition septima), vol 2. Paris, p 63
- [23] Trenkwalder J., Ludwig H.M. (2001) "Producing slag cements by separate grinding and subsequent mixing at the Karlstadt works" ZKG INTERNATIONAL 54(9):480-+.
- [24] Sajedi F. (2012) "Mechanical activation of cement-slag mortars", Construction and Building Materials 26 41-48.
- [25] Marie Michel « Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux », Lyon, INSA, thèse doctorat, 2008.
- [26] Behim, M., Redjel. B. & Jauberthie, R. (2002) « Réactivité du laitier de haut fourneau d'Annaba en substitution partielle du ciment », Journal de Physique IV, 12 : 223-228.
- [27] Venaut M. (1989) « La pratique des ciments, mortiers et bétons ».
- [28] ACI Committee 233, "Ground granulated blast-furnace slag as a cementitious constituent in concrete", Manual of concrete practice, ACI 233R-95, 17p.
- [29] Bougara, A., Lynsdale, C., and Ezziane, K., (2009), "Activation of Algerian slag in mortars", Construction & Building Materials, 23(1), 542-547.
- [30] Hadj Sadok A., Kenai S., Menadi B., (2008) « Résistance aux sulfates des mortiers à base de ciment au laitier » Colloque International sur la caractérisation et la modélisation des matériaux et structures, Tizi-ouzou 16-18, Novembre, Algérie.
- [31] Kosmatka S.H., Kerkhoff B., Panarisse W.C., Macleod N.F., Mcgrath R.J., (2004), « Dosage et contrôle des mélanges de béton ». Bulletin d'ingénierie EB101, Association canadienne du ciment, 7ème édition canadienne.
- [32] Bijen J. (1996) "Blast furnace slag cement".
- [33] Roper H., (1980) « Composition, morphologie, hydratation et propriétés adhésives de quelques laitiers granulés », 7ème Congrès International de la Chimie du Ciment, Paris, volume 2, p 13 – 17
- [34] Behim M. « sous produits industriels et développement durable : réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'El Hadjar dans les matériaux à matrice cimentaire », thèse doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2005.
- [35] Higgins, DD., (2003) "Increased sulfate resistance of GGBS concrete in the presence of carbonate", Cement and Concrete Composites, 25(8), 913-919.
- [36] Malami, CH., and Kaloidas V., (1994) "Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures", Cement and Concrete Research. 24(8), 1444-1454.
- [37] Park, C.K., Noh, M.H., et Park, T.H. (2005) "Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixture", Cement and Concrete Research, 35(5) : 842-849.
- [38] Ganesh Babu, K., et Sree Rana Kumar, V. (2000) "Efficiency of GGBS in concrete" Cement and Concrete Research, 30 (7) : 1031-1036.

## Références bibliographiques

- [39] Li, G., et Zhao, X. (2003) “Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag”, *Cement and Concrete Composites*, 25(3) : 293–299.
- [40] Osborne, G.J. (1999) “Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete”, *Cement and Concrete Composites*, 21(1) : 11–21.
- [41] Vejmelková, E., Keppert, M., Grzeszczyk, S., Skaliński, B., et Černý, R. (2011) “Properties of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin and blast furnace slag”. *Construction & Building Materials*, 25(3) : 1325–1331.
- [42] P. Bredy Tuffe, A. Fay, P. Guiraud, É. Infanti, A. Picot (2011) « La fumée de silice : l’addition incontournable pour des bétons durables », *Solutions béton - Hors série - 1, SB-OA -3*.
- [43] M. Adjoudj, K. Ezziane, El. Kadri, (2013) « Effet de la fume de silice sur la rhéologie des mortiers en présence d’un superplastifiant », *CIMDD’2013, 06 au 09 Mai, Université M’Hamed Bougara Boumerdes*.
- [44] Manai K., Etude de l’effet d’ajouts chimiques et minéraux sur la maniabilité, la stabilité et les performances des bétons autonivelants, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Sherbrooke, Canada, 1995.
- [45] A. Chahinez « Contribution à l’étude de l’influence des différents ajouts sur les propriétés des matrices cimentaires (Caractérisation, Performances, Durabilité) », thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2009.
- [46] Neville A. M., (2000), « Propriété des bétons », Edition Eyrolles, 806 pages.
- [47] Ashby M. F., Jones D. R. H., (1991) « Matériaux 2 », Edition Dunod.
- [48] NF EN 13263-1 et 2 (P 18-502-1 et 2) : Fumée de silice pour béton - Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité. Partie 2 : Évaluation de la conformité.
- [49] FK. Aoual-Benslafa, A Semcha, D Kerdal, (2011) « Influence des additions minérales sur la résistance mécanique des mortiers » *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* 7 (2).
- [50] K. Gadri et A. Guettala, (2014) « Etude des caractéristiques physico-mécaniques des bétons de sable à base de fumée de silice », *MATEC Web of Conferences* 11, 01018.
- [51] ISO TS/27687 Nanotechnologies — Terminologie et définitions relatives aux nano-objets — Nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet.
- [52] Jo B-W, Kim C-H, Lim J-H. “Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles”, *ACI Mater J* 2007;104:404–7.
- [53] Nazari A, Riahi S. (2011) “The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete”, *Compos Part B – Eng* ; 42:570–8.
- [54] Shaikh F.U.A., Supit S.W.M., Sarker, P.K. (2014) “A study on the effect of nano silica on compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes”, *Materials and Design* 60, 433–442.
- [55] G. Roddy, J. Chatterji and R. Cromwell, (2008) “Well treatment composition and methods utilizing nano-particles”, Halliburton Enery Services, United States of America Patent Application no 20080277116 A1, November 13, pp 1-12.

## Références bibliographiques

- [56] Jalal M, Mansouri E, Sharifipour M, Pouladkhan AR., (2012) "Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO<sub>2</sub> micro and nanoparticles". *Materials & Design*. 34: 389-400.
- [57] Zapata L, Portela G., Suárez O., Carrasquillo O. (2013) "Rheological performance and compressive strength of superplasticiser cementitious mixtures with micro/nano-SiO<sub>2</sub> additions" *Construction and Building Materials* 41: 708-716.
- [58] NF EN 15167-1 Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.
- [59] NF EN 15167-2 Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 2 : évaluation de la conformité.
- [60] EN 13263-1 : Fumée de silice pour béton - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.
- [61] EN 13263-2 : Fumée de silice pour béton - Partie 2 : évaluation de la conformité.
- [62] Uzomaka O.J., (1972) "A concrete rheometer and its application to a rheological study of concrete mixes", *Proc. 6th Int. Congress of Rheolog, Lyon*, Vol.4, pp 233-235.
- [63] Anderson PJ., Roy DM., Gaidis, JM., (1987) "The effect of adsorption of superplastifiant on the surface of cement", *Cement and concrete research*, vol. 17, pp. 805-113.
- [64] Bouras Rachid, « Rhéologie des pâtes cimentaires pour bétons autoplaçants », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.
- [65] Jolicoeur C., Simard M.A. (1998) « Chemical admixture-cement interactions : phenomenology and physico-chemical concepts », *Cement and Concrete Composite*, Vol. 20, No. 2-3, pp. 87-101, 1998.
- [66] Jolicoeur C., Nkinamubanzi P.-C., Simard M.-A., Piote, M. (1994) "Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete" *Proceedings of 4<sup>th</sup> CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, ACI SP-148, pp. 63-88.
- [67] Uchikawa H., Hanehara H., Sawaki D., (1997) "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particules in fresh paste prepared with organic admixture", *Cement and concrete research*, vol. 27(1), pp. 37-50.
- [68] Flatt R.J., Houst Y.F. (2001) "A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticisers", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 8, pp. 1169-1176.
- [69] Puertas F., Santos H., Palacios M., Martinez-Ramirez S.; (2005) "Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes", *Advances in Cement Research*, vol 17, pp. 77-89.
- [70] Bjornstrom J., Chandra S. ( 2003) "Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements", *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, vol 36, pp. 685-692.
- [71] Uchikawa H., Hanehara S., Shirasaka T., Sawaki D., (1992) "Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste", *Cement and concrete research*, vol. 22, pp. 1115-1129.

## Références bibliographiques

- [72] Yoshika K., Tazawa E., Kawai K., Enhota T., (2002) "Adsorption characteristics of superplasticisers on cement components minerals", Cement and concrete research, vol. 32, pp.1507-1513.
- [73] Blank B., Rossington D.R., Weinland JR, L.A., (1963) "Adsorption of admixtures on portland cement", Journal of the American Ceramic Society, vol. 46, 1963, pp. 395- 399.
- [74] HIRSCH C.M. : Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. Thèse de Doctorat, Technischen Universität, München, 2005.
- [75] Uchikawa H., Uchida S., Ogawa K., Hanehara S., (1984) "Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  on the initial hydration of clinker having different burning degree". Cement and Concrete Research, Vol. 14, No. 5, pp. 645-656.
- [76] Blask O. "Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen", Thèse de Doctorat, Universität Gesamthochschule Siegen, 2002.
- [77] Nawa T., Eguchi H. : Effect of cement characteristics on the fluidity of cement paste containing an organic admixture". Proceeding of the 9th International Congress on Cement Chemistry, New Dehli, Inde, Vol. 4, pp. 579-603, 1992.
- [78] Kazuhiro K., Tazawa E.-I., Kawai K., Enohata T., (2002) "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals", Cement and Concrete Research, Vol. 32, No. 10, pp. 1507-1513.
- [79] Jolicoeur .C, Sharman .J, Otis .N, Lebel .A, Simard .M-A, Page .M, (1997) "The influence of temperature on the rheological properties of super-plasticized cement pastes", 5<sup>th</sup> International Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP-173, pp.379- 406.
- [80] Mhamed Adjoudj, « Effet des additions minérales et organiques sur le comportement rhéologique du béton », Université de Cergy Pontoise Français, thèse de doctorat, 2015.
- [81] Daimon M., Roy DM., (1978) "Rheological properties of cement mixes: methods preliminary experiments and adsorption studies", Cement and concrete research, vol. 8, pp. 753-764.
- [82] Otis N., "Influence de divers superplastifiants sur le ressuage et l'interface pâte/granulat dans les matériaux cimentaires", Thèse de doctorat, Faculté des Sciences Université de, Sherbrouke, Québec, Canada, 2000, 112p.
- [83] Neubauer .C.M, Yang .M, Jennings .H.M, (1998) "Interparticle potential and sedimentation Behavior of cement suspension": Effects of admixture, Advanced Cement Based Materials, vol. 8(1), pp.17-27.
- [84] Griesser A. : Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures. Rheology, Phase Composition, Pore Water and Heat of Hydration of Cementitious Systems. Thèse de Doctorat, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2002.
- [85] Yamada K, Takahashi T, Hanehara S, Matsuhisa M (2000) "Effect of the chemical structure on the properties of polycarboxylates –type water reducer". Cem Conc Res; 30(2): 197-207
- [86] Kadri.E.H, Aggoun.S,De Schutter,Ezziane .K, (2010) "Combined of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration" , materials and structures, vol 43, pp. 665-673.
- [87] Lin .F, Meyer .C, (2009) "Hydration kinetics modeling of Port effects of curing temperature and applied pressure " , cement a concrete research , vol 39, pp.255–265.

## Références bibliographiques

- [88] Khayat. K.H, Yahia. A, (1997) "Effect of welan gum-high-range water reducer", Combination on Rheology of Cement Grouts, ACI Materials journal.
- [89] Daimon .M, Roy .D.M, (1978) "Rheological properties of cement mixes: methods preliminary experiments and adsorption studies", Cement and Concrete Research, vol. 8, pp.753-764.
- [90] Uchikawa H, Sawaki D, Hanihara S. (1995) "Influence of kind and added timing organic admixture type and addition time on the composition, structure and property of fresh cement paste", Cem Concr Res ;25(2):353-364.
- [91] Aïtcin .P-C, Jiang,S, (2001) "L'interaction ciment/superplastifiant.",Cas des polysulfonate, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, N° 233, pp.87-98.
- [92] [http://www.dailymotion.com/video/x6s8ia\\_les-superplastifiants-la-magie-du-b\\_tech](http://www.dailymotion.com/video/x6s8ia_les-superplastifiants-la-magie-du-b_tech).
- [93] Plank J., Hirsch C., (2007) "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticier adsorption", Cement and Concrete Research, Vol 37, pp. 537-542.
- [94] Wille, K., Naaman, A.E. and El-Tawil, S, (2011) "Ultra high performance fiber reinforced concrete (UHP-FRC) record performance under tensile loading", Concrete International, vol 33, no 9, September, pp 35-41.
- [95] Chandra S. et Bjomstrom J. (2002) "Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars - Part II", Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp.1613–1619.
- [96] Picandet Vincent, Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons, Université de Nantes, Thèse de Doctorat, 2001.
- [97] Badawy M., Hermann K. (1997), « Le béton étanche », <http://doi.org/10.5169/seals-146423>.
- [98] Zeitschrift: Bulletin du ciment « Méthode de mesure de la capillarité des bétons et mortiers », <http://doi.org/10.5169/seals-146200>, 1989.
- [99] Assie Stephan, « Durabilité des bétons autoplaçants », Thèse de Doctorat INSA de Toulouse, 2004.
- [100] Ndzana Akongo Grégoire & Tchoumi Samuel « Réhabilitation des ouvrages en béton armé dégradés par la corrosion des armatures », (Diplôme des Professeurs des lycées d'Enseignement Technique 2ème grade -Université de Douala).
- [101] Perche F., « Adsorption de polycarboxilates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment », Thèse de doctorat, EPFL, 2004.
- [102] Moranville-Regourd M., « Microstructure des Bétons à Hautes Performances », Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1992.
- [103] jean michel Torrenti, (2008) « La structure poreuse des béton et les propriétés de transfert », <https://www.researchgate.net/publication/290158099>.,
- [104] Al-Amoudi, O.S.B., (2002), "Durability of Plain and Blended Cements in marine environments", Advances in Cement Research, 14(1).
- [105] Vicat, L. (1857) « Recherches sur les causes physiques de destruction des composés hydrauliques par l'eau de mer », Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale.
- [106] M. Fabrice DEBY : Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin (Thèse de doctorat -l'Université Toulouse III - Paul Sabatier- (2008).

## Références bibliographiques

- [107] J. P Olivier : livre de " Durabilité des bétons ", Edition : Presse de l'école nationales des ponts et chaussées -(2008).
- [108] Escadeillas G., Hornain H., (2008) « La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs ». Dans « La durabilité des bétons », Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées.
- [109] Richard Gagné : GCI 714 - Durabilité et réparations du béton : Cours de génie civil (Université de Sherbrooke).
- [110] Baroghel-Bouny, Véronique. Développement d'une approche globale, performantielle et prédictive de la durabilité des structures en béton (armé) sur la base d'indicateurs de durabilité. Bilan et perspectives. IFSTTAR. Décembre 2008.
- [111] Chaid, R. Jauberthie et A. Boukhaled, (2010) « Effet de l'ajout calcaire sur la durabilité des bétons », Lebanese Science Journal, Vol. 11, No. 1.
- [112] Adenot Frédéric, « Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France 1992.
- [113] C. Carde « Connaissances fondamentales - La lixiviation », n°11 • Juillet/Août 2007, [www.betons-lemagazine.fr](http://www.betons-lemagazine.fr).
- [114] Guillon (2007) « Ecole thématique 'physique, chimie et mécanique des matériaux cimentaires », ATILH CNRS, 2003.
- [115] Bruno Gérard, « Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage des déchets radioactifs », Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, et Université Laval, Québec, Canada, 1996.
- [116] Rozière E. (2007) « Concept de Performance Equivalente appliqué aux bétons exposés à la lixiviation et aux attaques sulfatiques externes », XXVemes Rencontres Universitaires de Génie Civil.
- [117] Houari H., « Contribution à l'étude de l'influence des différents ajouts sur les propriétés des matrices cimentaires (Caractérisation, Performances, Durabilité) », Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2009.
- [118] A. Peter Cox and José M. Riveros (1965) "Microwave Spectrum and Structure of Nitric Acid". Journal of Chemical Physics 42: 3106-3112. DOI:10.1063/1.1696387.
- [119] Rozière E. (2007) « Concept de Performance Equivalente appliqué aux bétons exposés à la lixiviation et aux attaques sulfatiques externes » XXVemes Rencontres Universitaires de Génie Civil - PRIX RENE HOUPERT
- [120] Barbhuiya, S.; Kumala, D. (2017) "Behaviour of a Sustainable Concrete in Acidic Environment". Sustainability, 9,1556.
- [121] M. Omrane, M. Mouli, A.S. Benosman, Y. Senhadji, (2015) "Deterioration of Mortar Composites in Acidic Environment" Adv. Mater. Res. J., 1064, 3.
- [122] B. Belbachir, A.S. Benosman, H. Taïbi, M. Mouli, Y. Senhadji, M. Belbachir, (2018) « Durabilité des mortiers modifiés par l'effet de la combinaison de Polymère et des matériaux cimentaires supplémentaires », MATEC Web of Conferences 149, 01091 CMSS-2017.
- [123] Roper H., (1980) « Composition, morphologie, hydratation et propriétés adhésives de quelques laitiers granulés », 7ème Congrès International de la Chimie du Ciment, Paris, volume 2, thème 3, p 13 – 17.

## Références bibliographiques

- [124] M. Behim « sous produits industriels et développement durable : réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'El Hadjar dans les matériaux à matrice cimentaire », Doctorat d'état Université de Badji Mokhtar, Annaba, Algérie (2005).
- [125] NF EN 934-2 : Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour béton - Définitions, exigences, conformité.
- [126] XP P 18-303, Normalisation française: Eau de gâchage pour béton, Août 1999.
- [127] NF P 15-403, Sable normal, mortier normal, AFNOR, Paris, 1996.
- [128] P 15 - 411 Bétons - Caractéristiques communes des machines hydrauliques pour essais de compression, flexion et traction des matériaux durs.
- [129] NF EN 196-1 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances
- [130] Hadj-Sadok A., Kenai S., Courard L., Darimont A., (2011) "Microstructure and durability of mortars modified with medium active blast furnace slag", Construction and Building Materials, vol.25, p.1018–1025.
- [131] Tattersall, G.-H. and Banfill, (1983) "The rheology of fresh concrete", Boston : Pitman Advanced Pub. Program, 1983.
- [132] Struble, L. and Sun, G.K., (1995) "Viscosity of Portland-Cement Paste as a Function of Concentration", Advanced Cement Based Materials, 2 (2), 62-69.
- [133] Ferraris, C.F., Measurement of the rheological properties of high performance concrete; State of the art report. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 104 (5), (1999), 461- 478.
- [134] NF EN 12390-5 (2019) Essais pour béton durci - Partie 5 : résistance à la flexion des éprouvettes
- [135] NF EN 12390-3 (2019) Essais pour béton durci - Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes
- [136] P18-459 (2010) : Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique.
- [137] AFPC-AFREM, Mode opératoire recommandé, essai de carbonatation accéléré, mesure de l'épaisseur de béton carbonaté, dans Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons, « méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité », Toulouse, 1997.
- [138] GranDuBé. Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons, sous la direction de G. Arliguie et H.Hornain. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.
- [139] NBN B 15-215 (2018) : Essais sur béton durci - Absorption d'eau par immersion.
- [140] NF EN 480-5 (2006) : Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Méthodes d'essai - Partie 5 : détermination de l'absorption capillaire.
- [141] N.S. Martys, C.E. Ferrairis. « Capillary transport in mortars and concrete” Cement and Concrete Research, vol 27, pp 747-760, 1997.
- [142] ASTM C267-01 (2012): Standard Test Methods for chemical resistance of mortars, grouts, and monolithic surfacing and polymer concretes, Annual Book of ASTM Standards.
- [143] Adjoudj M., Ezziane K., Kadri E-H, Ngo T. T., Kaci A., (2014) "Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticiser", Construction and Building Materials, 70 549–559.
- [144] Aïtcin Pierre – Claude, Bétons haute performance, Editions Eyrolles, 2001.

## Références bibliographiques

- [145] Julie Hot, "Influence des polymers de type superplastifiants et agents entraîneurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires". Thèse de doctorat, Paris Est, France, 2013.
- [146] Schwartzentruber, L., Le Roy, R., and Cordin, J., (2006), "Rheological Behaviour of Fresh Cement Pastes Formulated from a Self-Compacting Concrete (SCC)", *Cement and Concrete Research* 36, (7): 1203–1213.
- [147] Jayasree, C., and Gettu, R., (2008), "Experimental Study of the Flow Behaviour of Superplasticized Cement Paste", *Materials and Structures*, 41 (9): 1581–1593,.
- [148] Cyr M.; Legrand C., Mouret M., (2000) "Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives", *Cement and Concrete Research* 30, 1477.
- [149] Zongjin L, Zhu. D., (2003) "Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag", *Cement and Concrete Research* 33, 579–584.
- [150] Zingg A., Winnefeld F., Holzer L., Pakusch J., Becker Stefan F. R., Gauckler L., (2009) "Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts", *Cement and Concrete Composites*, 31, pp.153-162.
- [151] Shin J.Y.; Hong J.S.; Suh J.K.; Young-Seak L., (2008) "Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behaviour of cement paste", *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 6, pp.1553-1561.
- [152] M .N. Oudjit, M. Ould Ahmed, A. Bellal, K. Arroudj, (2011) « Comportement rhéologique et mécanique des mortiers à base d'ajouts cimentaires », 8ème séminaire technique de Lafarge, - Mercure, Alger.
- [153] Chandra S. et Bjornstrom J. (2002) "Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars - Part II", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp.1613–1619.
- [154] Puertas F., Santos H., Palacios M., Martinez-Ramirez S. (2005) "Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes", *Advances in Cement Research*, vol 17, pp. 77–89.
- [155] Bjornstrom J., Chandra S., (2003) "Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements", *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, vol 36, pp. 685-692.
- [156] Plank J., Hirsch C., (2007) "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticiser adsorption", *Cement and Concrete Research*, Vol 37, pp. 537-542.
- [157] M.I. Sánchez de Rojas, J. Rivera, M. Frías, (1999) « Influence of the micro-silica state on pozzolanic reaction rate », *Cement and Concrete Research* 29 945–949.
- [158] D.R.G. Mitchell, I. Hinczak, and R.A. Day (1998) « Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes », *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 11, pp. 1571–1584.
- [159] Aïtcin P.C., (1990) "Les Superplastifiants : des Réducteurs d'eau pas comme les autres", *Recueil de conférences présentées à l'Université de Sherbrooke*.
- [160] Aïtcin P.C, Ballrvy .G. and Parizeau R. (1992) "The use of condensed silica fume in grouts", *International Symposium on Innovative Cement Grouting, ACI, SP 83*, 1-18.
- [161] Park CK., Noh MH., Park TH., (2005) "Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures". *Cement and concrete research*, vol. 35, pp.842–49.



## Références bibliographiques

- [162] Kwan A.K.H., (2000) "Use of condensed silica fume for marking high-strength, selfconsolidating concrete", Canadian Journal of Civil Engineering, Vol 27, p. 620-627.
- [163] De Larrard F., Moreau A., Buil M., Paillere A. M., (1986) "Improvement of mortars and concretes really attributable to condensed silica fume", 2nd international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans, Vol. 2, p. 959-971, Madrid 1986.
- [164] Yammine J., « Rhéologie Des Bétons Fluides à Hautes Performances: Relations Entre Formulations, Propriétés Rhéologiques, Physico-Chimie et Propriétés Mécaniques », Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan, 2007.
- [165] Flatt, R. J., and Bowen, P., Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions, Journal of the American Ceramic Society, 89 (4): 1244–1256, 2006.
- [166] Roussel, N., Ecoulement et Mise En OEuvre Des Bétons, Laboratoire Central Des Ponts Et Chaussées (LCPC), Paris, 2008.
- [167] Berra M, Carassiti F, Mangialardi T, Paolini A, Sebastiani M (2012) "Effects of Nano silica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes", Construction and Building Materials 35: 666-675.
- [168] Kadri El-Hadj, « Contribution à l'étude de l'influence de la fumée de silice sur les caractéristiques des bétons à hautes performances », Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, 1998.
- [169] Zhang M. H., Malhorta V. M., (1995) "Characteristics of thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 25, p. 1713-1725.
- [170] Bessa-Badreddine A., Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques mécaniques et de durabilité des mortiers, Thèse de doctorat de l'université de Cergy Pontoise, 2004.
- [171] Swamy RN, Bouikni A. (1990) "Some engineering properties of slag concrete as influenced by mix proportioning and curing", ACI Mater J; 87(3), 210–20.
- [172] Park CK., Noh MH., Park TH., (2005) "Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures". Cement and concrete research, vol. 35, pp.842–49.
- [173] Kourounis S., Tsvivilis S., Tsakiridis PE., Papadimitriou GD., Tsibouki Z., (2007) "Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag", Cement and concrete research, vol 37, pp.815–22.
- [174] Ferraris CF., Obla KH., Hill R., (2001) "Influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and Rheological properties of cementitious materials containing mineral concrete", Cement and concrete research, vol 31 ,pp. 245-55.
- [175] Veerendrakumar C, Nuruddin M, Mohammad B (2016) "Effects of Nano silica modified self-compacted, high volume fly ash mortar on slump flow and compressive strength", Madridge J Nano Tec. Sci 1:.
- [176] Mohammed BS, Achara BE, Nuruddin MF, Yaw M, Zulkefli MZ, (2017) "Properties of Nano-silica-modified self-compacting engineered cementitious composites", Journal of Cleaner Production. 62: 1225-1238.
- [177] Hovington A., et M. Labrie M., (2001) « Béton projeté par voie humide avec du ciment ternaire » Bulletin d'information technique de la direction du laboratoire des chaussées, Transports Québec, Canada Vol.6, n°7, Juillet, 2pp.

## Références bibliographiques

- [178] A. Hadj Sadok, S. Kenai, L. Courard, (2012) « Perméabilité au gaz et aux ions chlore des mortiers à base de laitier de faible hydraulicité », MATEC Web of Conferences 2, 01011.
- [179] Demirboga R., (2003) “Influence of mineral admixtures on thermal conductivity and compressive strength of mortar”, Energy and building Vol. 35, p. 189-192,.
- [180] A. Bougara, C. Lynsdale, K.Ezziane, (2009) « Activation of Algerian slag in mortars », Construction and Building Materials Volume 23, Issue 1, January, Pages 542-547
- [181] F. Kazi Aoual-Benslafa, A. Semcha et D. Kerdal, (2011) « Influence des additions minérales sur la résistance mécanique des mortiers », Afrique SCIENCE 07(2) 16 - 26.
- [182] Parron-Rubio, M.E.; Perez-Garcia, F.; Gonzalez-Herrera, A.; Oliveira, M.J.; Rubio-Cintas, M.D. (2019) « Slag substitution as a cementing material in concrete: mechanical, physical and environmental properties ». Materials, 12, 2845.
- [183] A. Kerbouche, M. Mouli, L. Laoufi, Y. Senhadji, S. Benosmane, (2009) « Influence des ajouts minéraux sur les résistance mécaniques des mortiers », <https://www.researchgate.net/publication/263543839>.
- [184] Duval et EH. Kadri, (1999) « Influence de la fumée de silice sur la résistance en compression des bétons à hautes performances », Revue Française de Génie Civil, 3:1, p. 25-55.
- [185] J. P. Ollivier, A. Carles-Gibergues, SB. Hanna, (1988), « Activite Pouzzolanique et Action de Remplissage d'une Fumée de Silice dans les Matrices de Beton de Haute Resistance », Cement and Concrete Research, 18,438, 1988.
- [186] Kwan A.K.H., (2000) « Use of condensed silica fume for marking high-strength, self-consolidating concrete », Canadian Journal of Civil Engineering, Vol 27, p. 620-627.
- [187] Bessa-Badreddine A., (2004) « Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques mécaniques et de durabilité des mortiers », Thèse de doctorat de l’université de Cergy Pontoise.
- [188] Cheng-Yi Huang and Feldman R.F., (1985) « Influence of Silica Fume on the Microstructural Development in Cement Mortars». Cement and Concrete Research, 15, 285.
- [189] Toutanji H.A. and El-Korchi T., (1995) « The Influence of Silica Fume on the Compressive Strength of Cement Paste and Mortar». Cement and Concrete Research, 25, 1591.
- [190] T. Boubekour et B. Boulekbache, (2015) « Propriétés mécaniques et durabilité des ciments ternaires à base de calcaire et de laitier granulé », Matériaux, 28-33.
- [191] Cassagnabère, F. (2007), « Produits préfabriqués en béton filé : Vers l’amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production », Thèse de Doctorat de l’Université Paul Sabatier Toulouse III, France.
- [192] Cassagnabère, F., Mouret, M., et Escadeillas, G. (2009), « Early hydration of clinker–slag–metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties ». Cement and Concrete Research, 39(12) : 1164–1173.
- [193] Bijen, J. (1996), Benefits of slag and fly ash. Construct. Building Mat. 10. 309–314. doi: 10.1016/0950-0618(95)00014-3
- [194] Brown P.W., Hooton R.D., Clark B.A., (2003) « The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulphate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulphate resistance », Cement and Concrete Composites, vol. 25, n° 8, , pp. 939-945.
- [195] Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B., (2003) « Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack », Cement and Concrete Research, vol. 33, n° 10 , pp.1607-1611.

## Références bibliographiques

- [196] Roger D., El-Hadj K. (1999), « Influence de la fumée de silice sur la résistance en compression des bétons à hautes performances », *Revue Française de Génie Civil*, 3:1, 25-55,
- [197] Zhang M-H, Islam J. (2012) “Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag”. *Constr Build Mater*;29:573–80.
- [198] F.U.A. Shaikh, S.W.M. Supit, P.K. Sarker, (2014) “A study on the effect of nano silica on compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes”, *Materials and Design* 60:433–442.
- [199] Nazari A, Riahi S. (2011) “The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete”, *Compos Part B – Eng.*, 42 : 570–8.
- [200] Hanif A, Parthasarathy P, Ma H, Fan T, Li Z. (2017) “Properties improvement of fly ash cenosphere modified cement pastes using nano silica”. *Cement Concr Compos*;81:35-48.
- [201] Derabla R. et Larbi Benmalek M. (2007) “Physical and mechanical properties of cements and mortars elaborated on the basis of by-products of blast furnace of el Hadjar steel-making complex (Algeria)”. Colloque « Sols et Matériaux à Problèmes » – 9-11 février 2007 – Tunisie.
- [202] Moranville-Regourd M., « Microstructure des Bétons à Hautes Performances », Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1992.
- [203] Wei Chen « Etude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables », thèse de doctorat, école centrale de Lille, 2013.
- [204] Laoufi L., « Comportement Mécanique et Structurel du Béton dans un Environnement Agressif », thèse de doctorat, ENPO, Oran, Algérie (2015).
- [205] W. Deboucha, N. Leklou, A. Khelidj, A. Pertue, M.N. Oudjit, (2017) « L’effet du laitier de haut fourneau sur la porosité du mortier », <https://www.researchgate.net/publication/319137272>.
- [206] Bur N., (2012) « Etudes des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l’environnement dans le cadre du développement durable ». Thèse de doctorat, université de Strasbourg.
- [207] Jiang S.P. et Grandet J., (1989), « Evolution comparée des porosités des mortiers de ciment au laitier et des mortiers de ciment Portland », *Cement and Concrete Research*, vol.19, p.487-495.
- [208] D. Achoura, Ch. Lanos, R. Jaubertie, B. Redjel, (2004) « Influence d'une substitution partielle du ciment par du laitier de hauts fourneaux sur la résistance des mortiers en milieu acide », *J.de Phys. IV France*, EDP Sciences, 118, 159.
- [209] A.S. Benosman, M. Mouli, H. Taïbi, M. Belbachir, Y. Senhadji, I. Bahlouli, D. (2017) “Durability of mortars modified by the effect of combining SPA polymers and supplementary cementitious materials” *Houivet, Environ. Eng. Manage. J., (EEMJ)*, 16(7), 1489.
- [210] Belbachir, B., Benosman, A. S., & Taïbi, H. (2016) “Mineral-Based Composite Materials for Energy Efficiency in Buildings”. In *Key Engineering Materials* (Vol. 678, pp. 123–134).
- [211] P.W. Brown, R.D. Hooton, B.A. Clark , (2003) "The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance", *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, n° 8, pp. 939-945.
- [212] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, (2003) "Resistance of alkali-activated slag concrete to acide attack". *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 10, pp.1607-1611.
- [213] F. Cassagnabère, M. Lachemi,

## Références bibliographiques

M. Mouret et G. Escadeillas, (2011) « Caractérisation performantielle d'un liant ternaire à base de ciment, laitier et métakaolin », Rev. can. génie civ. 38 : 837–848.

[214] Malami, CH., and Kaloidas V., (1994) “Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures”, Cement and Concrete Research. 24(8), 1444-1.