

EFFET DE L'AJOUT CALCAIRE SUR LA DURABILITÉ DES BÉTONS

R. Chaid, R. Jauberthie¹ et A. Boukhaled²

Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites, Université de Boumerdès, Algérie

¹Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique, INSA - Rennes, France

²Laboratoire Bâti dans l'Environnement, USTHB, Algérie

chaidr@yahoo.fr

(Received 19 October 2009 - Accepted 23 February 2010)

RÉSUMÉ

Certains ajouts cimentaires finement broyés, tels que : laitier, pouzzolane et calcaire, ont une influence plus ou moins marquée sur les caractéristiques physico-mécaniques et chimiques du béton. Cet article rapporte l'étude de l'incidence du calcaire finement broyé sur la durabilité des bétons conservés dans l'eau de mer.

La durabilité de ces bétons dans l'eau de mer est quantifiée par l'évolution de la résistance mécanique.

La modification des différentes phases cristallines présentes dans le béton ou nouvellement formées est suivie par diffraction X et observée au MEB. La micro analyse qui lui est associée permet de confirmer leur composition chimique.

Ces déterminations concernent aussi bien les formations superficielles dues au bain de conservation que les formations internes initiales et leurs évolutions dans le temps. Enfin, un essai moins habituel pour les bétons mais sensible lui aussi à l'état de surface est la micro dureté Vickers. Il a permis de quantifier le passage en solution des minéraux formant la matrice.

Mots clés : BHP, durabilité, calcaire, eau de mer

ABSTRACT

Some cementitious additions finely ground such as blast furnace, pozzolana and lime exert a more or less marked influence on the physical, mechanical and chemical properties of concrete. This paper presents a study of the effects of limestone finely crushed on the durability of the concretes preserved in sea water.

The durability of such concretes has been quantified by the evolution of their mechanical strength.

The evolution of the different crystalline phases either existing in concrete or newly formed in sea water has been examined by X-ray diffraction and observed by scanning electron micrograph, the associated micro analysis allows confirming their chemical composition.

These determinations concern as well the superficial formations due to water curing as the initial internal formations and their evolutions with time. At the end, an unusual test for concrete but very sensitive for surface state has been carried out and concerns the Vickers

micro toughness. The test allowed qualifying the passage into solution of the materials forming the matrix.

Keywords: HPC, durability, limestone, sea water

INTRODUCTION

Grâce à des résistances en compression de l'ordre de 50 MPa, les BHP ont été utilisés pour la première fois en 1984 dans la construction d'un petit pont (Richard, 1996). Aujourd'hui, la production de bétons de résistance caractéristique à 28 jours supérieure à 100 MPa est très fréquente dans de nombreux laboratoires dans le monde et leur utilisation sur les chantiers commence à se développer.

Les ajouts cimentaires finement broyés comblent les interstices granulaires inaccessibles aux grains de ciment et rendent le mélange plus fluide ce qui permet de diminuer la quantité d'eau. Le rôle propre du superplastifiant est essentiellement la défloculation (grâce à sa propriété dispersante), ce qui engendre des grappes d'ultrafines qui se forment lors du gâchage et leur permet ainsi de jouer leur rôle granulaire.

Les normes s'accordent pour définir comme « fines » les éléments passant à travers un tamis de 80µm. On adopte aussi le terme « filler » pour désigner les éléments bruts de concassage inférieurs à 80µm. Il s'agit donc de produits fins obtenus par fragmentation pouvant d'ailleurs contenir des éléments de pollution (Motureux & Harain, 1980).

Dans cette présente étude, la réflexion s'oriente vers une ou plusieurs activités d'origine physique d'une poudre chimiquement inerte. Il a été montré par calorimétrie que l'hydratation du silicate tricalcique (C_3S) est plus rapide en présence de fines calcaires (Nonat, 1994). Dans un tel cas, le calcaire n'entre dans aucune réaction chimique, l'accélération de l'hydratation du silicate tricalcique est due à un effet physique dit de « nucléation hétérogène » : les germinations du silicate de calcium hydraté se produisent plus facilement au contact des cristaux de calcite. Certains auteurs parlent même de germination en épitaxie sur la calcite. Ce phénomène n'est pas clairement démontré, mais s'il s'était avéré, il engendrerait une liaison forte entre calcite et CSH au niveau du joint de grain, d'où des résistances mécaniques améliorées.

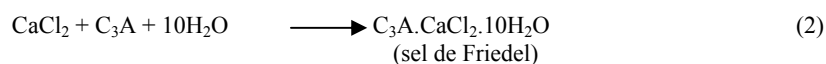
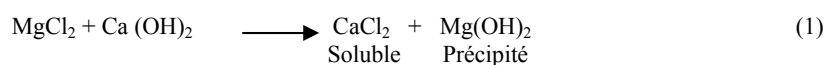
Néanmoins, il faut en effet, distinguer entre l'avancement des réactions d'hydratation du ciment (phénomène d'ordre chimique), et le développement de résistances (phénomène d'ordre physique). Ce dernier dépend évidemment de la qualité d'hydrates fournis par l'hydratation, mais aussi de la façon dont ces hydrates s'assemblent, de leur arrangement dans l'espace et de leurs liaisons.

La durabilité du béton est un fait reconnu et attesté par la pérennité des ouvrages exposés à des conditions climatiques ou d'environnement les plus variées, aussi bien que ceux conçus en milieu marin. Aucun des composants hydratés du ciment Portland n'est stable en milieu marin. Vicat, dès 1857, avait établi un lien entre l'attaque chimique du ciment et la présence de $MgSO_4$. Les sels de magnésium $MgSO_4$ et $MgCl_2$ sont considérés comme les plus agressifs (Vicat, 1857).

Les sels dissous sont principalement des chlorures et des sulfates. L'attaque du

béton est le résultat de réactions séparées mais plus ou moins simultanées entre les sulfates et chlorures et les constituants du ciment. La substitution (de Ca^{2+} par Mg^{2+}) s'effectue également dans les silicates hydratés C-S-H qui se transforment progressivement en M-S-H, silicate de magnésium sans propriétés liantes.

Lorsque les ions Cl^- pénètrent dans la solution interstitielle, ils réagissent dans un premier temps avec le C_3A 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 (Aïtcin, 2001).



Monochloroaluminate instable, donne en présence de sulfates : $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (gonflement)

MATERIAUX UTILISES

Le ciment

Le ciment Portland utilisé est un CEM I 52,5 de l'usine Saint Pierre Lacour, dont le diagramme de diffraction X (Fig. 1), réalisé sur le ciment anhydre montre bien la présence des différentes phases cristallines : les quatre minéraux essentiels (C_3S , $\beta\text{C}_2\text{S}$, C_3A et C_4AF) responsables de la prise et du durcissement du ciment et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) régulateur de prise.

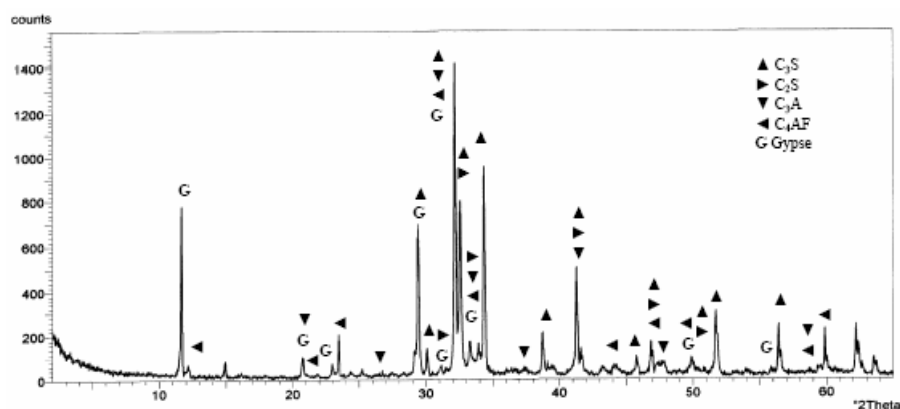


Figure 1. Diffractogramme du ciment anhydre CEM I 52,5 ($\lambda_{\text{Cu}} \text{ K}_\alpha$ filtre Ni).
(diffractomètre Philips PW 3710 , enregistrement pas à pas entre 2 et 65° 2 θ).

L'analyse granulométrique est réalisée à l'aide d'un granulomètre laser (CILAS 1180), fonctionnant en multitâches sous Windows, permettant d'allier puissance de traitement et simplification d'utilisation.

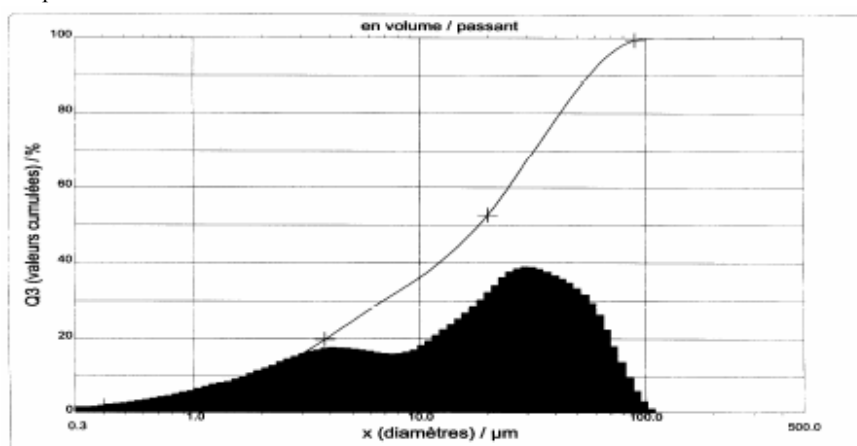


Figure 2. Distribution granulométrique du ciment anhydre CEM I 52,5.

Sur les courbes granulométriques partielle et cumulée du ciment anhydre (Fig. 2), on peut observer une granulométrie continue moyenne entre 0,3 et 60 μm .

Pour calculer la composition du béton il est nécessaire de déterminer la résistance vraie du ciment utilisé, soit dans ce cas présent le CEM I 52,5. Le mortier normal utilisé est conçu suivant la norme NF P 15-403 avec un rapport eau/ciment égal à 0,5. Les éprouvettes de mortier ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) sont conservées en salle humide (20°C, 95% HR) pendant 7j, puis stockées en salle climatisée (20°C, 50% HR) jusqu'à la réalisation des essais. Les résultats des essais de ruptures à la flexion et à la compression sont reportés sur le Tableau 1.

TABLEAU 1

Évolution de la Résistance du Mortier Normal (CEM I 52,5)

Nombre de jours	2 j	7 j	28 j
Résistance à la flexion (MPa)	4,8	6,8	7,7
Résistance à la compression (MPa)	30	45	61

Les granulats

Le sable utilisé est un sable de carrière (0/4) recomposé conformément à la norme NF P 18-540, le module de finesse calculé est 2,47, ce qui correspond à des sables utilisés pour la recherche de résistances élevées, mais en général, il conduit à une moins bonne ouvrabilité et des risques de ségrégation. Cependant, la teneur de la partie supposée argileuse, soit de diamètre inférieur à 0,14 mm est de 7,3 %.

Les graviers utilisés sont des graviers concassés de fractions (3/8 et 8/15).

La synthèse des courbes granulométriques, présente un squelette granulaire continu, autrement dit s'élevant du plus petit grain de sable (de 80 μm) aux plus gros grains de gravier (de 16 mm) ; il reste à combler les vides avec une matrice cohérente pour élaborer les bétons désirés.

Le calcaire

Le calcaire utilisé est extrait de la carrière de Meftah (Algérie), sa composition chimique est reportée sur le Tableau 2, son titre (teneur en CaCO_3) est 95,80 %.

TABLEAU 2

Composition Chimique du Calcaire

Éléments	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	RI	PAF
%	53,08	0,85	0,93	0,56	0,23	0,60	0,53	0,08	0,52	42,55

Les particules de calcaire se présentent sous forme de rosaces, constituées de plusieurs plaquettes enchevêtrées (Fig. 3) (a x 5 000) et (b x 20 000).

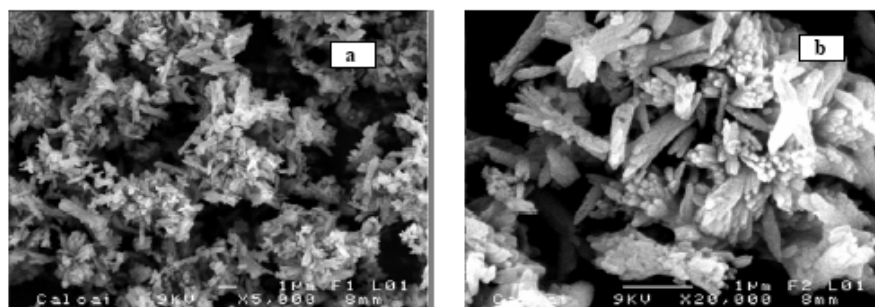


Figure 3. Observation au MEB du calcaire.
MEB JEOL 6400. microanalyse EDS Oxford Inca.

Les caractéristiques granulométriques sont mesurées au granulomètre laser CILAS 1 180 et reportées Figure 4. Le calcaire utilisé a une Surface Spécifique Blaine de 16 000 cm^2/g . Le point essentiel qui émerge des résultats granulométriques se résume par une grande finesse, les dimensions de ses particules ne dépassent guère les 6 μm .

Les différentes classes granulaires sont :

- 75% des particules de diamètre inférieur ou égal à 6 μm .
- 50% des particules de diamètre inférieur ou égal à 3,5 μm .
- 25% des particules de diamètre inférieur ou égal à 1,7 μm .

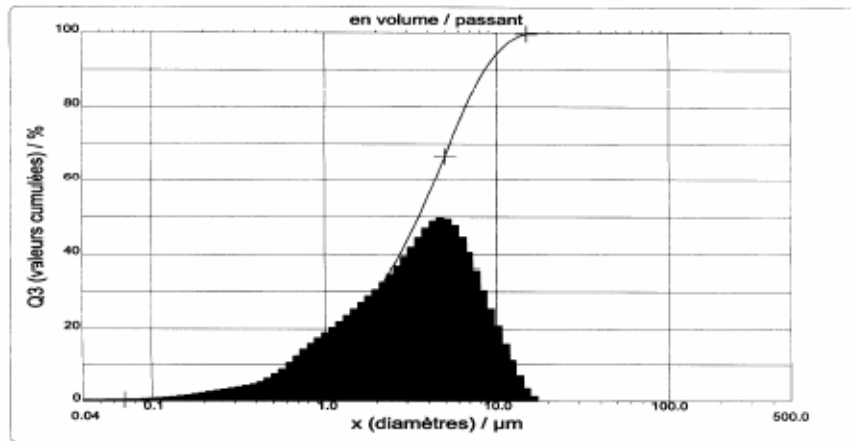


Figure 4. Distribution granulométrique du calcaire.

L'adjuvant

L'adjuvant utilisé est un super plastifiant réducteur d'eau pour bétons à hautes performances conforme à la norme NF EN 934-2 fourni par la société SIKKA (France). Il permet la confection de bétons à très faible rapport E/C ayant des résistances mécaniques très élevées à toutes échéances et en particulier aux jeunes âges. Il est fourni en solution aqueuse de densité $1,23 \pm 0,02$.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les différentes éprouvettes de béton préparées, sont conservées en salle humide (20°C , 95% HR) pendant 24 h. Elles sont ensuite mises dans le bain de conservation (eau de mer). La durée de conservation a été fixée à 7 j, 28 j, 3 mois et 1 an.

L'évolution des différentes phases cristallines présentes dans le béton ou nouvellement formées est suivie par un microscope électronique à balayage de marque Jeol (conventionnel JSM 6400), destiné à l'observation d'échantillons secs et conducteurs et à l'analyse par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis permettant d'effectuer des microanalyses.

Pour confirmer ces observations on a procédé à des analyses par diffraction de rayons X. Le diffractomètre utilisé est de type Philips PW3710, avec une anticathode au Cuivre et un filtre au Nickel, l'enregistrement est de type pas à pas.

La durabilité des bétons est quantifiée par l'évolution de la résistance mécanique. Les essais sont réalisés au moyen d'une presse hydraulique asservie (Mohr & Federhaff Germany, de capacité 600 kN).

La légende suivante sera adoptée pour tout ce qui suit:

- BR : béton de référence (sans ajout)
- BC : béton aux fines calcaires

RESULTATS ET ANALYSE

L'objectif de ce travail concerne la possibilité d'obtention de bétons de ciment hydraulique à hautes performances mécaniques mais aussi durables par l'emploi de fillers calcaires locaux finement broyés. Il doit en résulter un remplissage des vides entre les particules de ciment, les fillers améliorant la compacité du béton. Cet effet permettrait une réduction de la porosité capillaire (et donc de la perméabilité) et par conséquent une augmentation des résistances chimiques envers le milieu agressif (l'eau de mer).

La masse volumique du béton aux fines calcaires (Fig. 5) est systématiquement plus élevée que celle du béton de référence : il est ainsi confirmé que la surface spécifique élevée du calcaire favorise l'accroissement de la compacité de la matrice cimentaire.

En effet, le calcaire, avec une finesse plus grande que celle du ciment utilisé, s'insère dans les vides et pores capillaires : il densifie ainsi le squelette du béton.

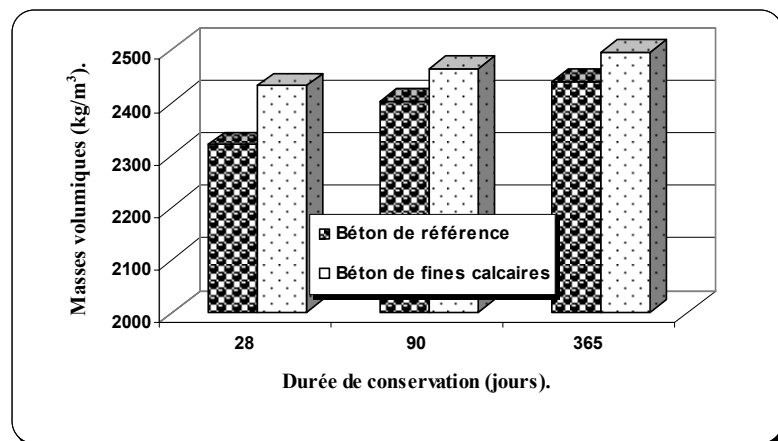


Figure 5. Évolution de la masse volumique des bétons en fonction de la durée de conservation.

Les observations au MEB mettent en évidence soit les dégradations de la surface par passage de certains éléments vers la solution, soit des cristallisations de nouvelles phases. Sur les surfaces des éprouvettes de bétons conservées dans l'eau de mer (Fig. 6), on observe de la portlandite qui s'est carbonatée comme avec l'eau courante (Chaid *et al.*, 2008) mais la taille est plus réduite sauf pour le cas de béton de référence (BR) où la surface est assez dégradée laissant apparaître une partie des CSH.

Tout récemment, quelques auteurs ont reconnu l'importance de la peau de béton (tout au moins celle des 20 à 30 premiers mm) du point de vue de la durabilité (Parrott, 1992). Pendant longtemps, on a ignoré les conséquences de cette partie du béton sur sa durabilité,

vis-à-vis des milieux agressifs. On constate qu'en général la profondeur dégradée augmente avec la porosité du béton.

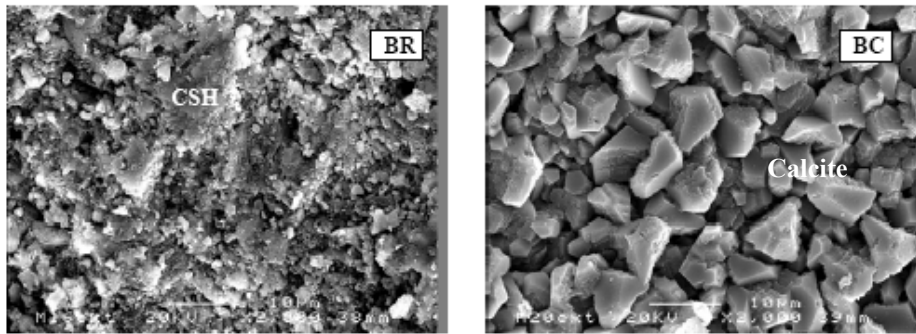


Figure 6. Observation au MEB de la surface des éprouvettes de béton conservées dans l'eau de mer.

Moyennant un certain nombre de précautions et de mesures liées à la présence du sable, la mesure de la micro dureté Vickers a été réalisée sur la surface des éprouvettes.

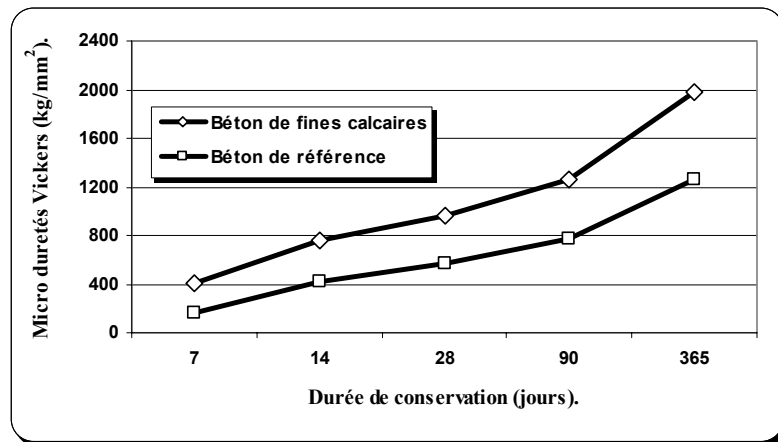


Figure 7. Évolution des micros duretés Vickers après un an de conservation dans l'eau de mer.

L'essai consiste à faire pénétrer une pyramide de diamant dans la surface de l'échantillon à examiner, en appliquant une charge déterminée. La micro dureté Vickers (Fig. 7), a permis de quantifier la dégradation superficielle des différents bétons conservés pendant un an dans l'eau de mer.

Les micros duretés Vickers sont plus grandes pour les bétons avec ajout de calcaire

par rapport au béton de référence. Ce qui confirme la dégradation de la peau du béton de référence, observée précédemment au microscope électronique à balayage.

La microstructure des hydrates formés au sein des bétons au bout de 365 jours de durcissement est examinée au MEB (Fig. 8). Il est clairement remarqué que l'eau de mer agit sur les éprouvettes de béton, en donnant naissance à des "CSH" d'aspect très largement modifié. En ce qui concerne le béton de fines calcaires, l'ettringite (E) secondaire est quasi inexistante, suite à la densification de la matrice et l'obturation des pores.

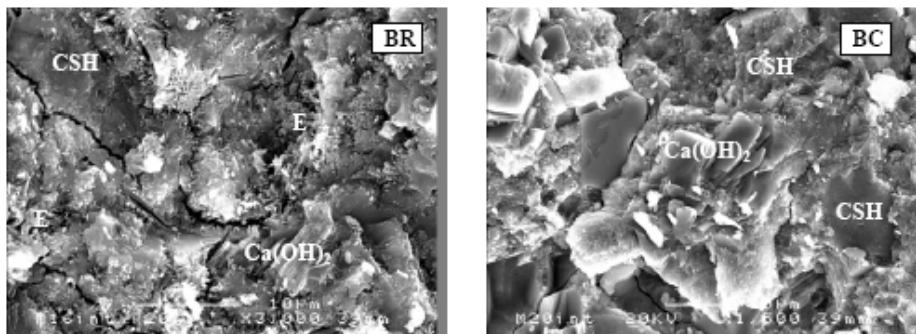


Figure 8. Observations au MEB de la microstructure interne des éprouvettes de béton conservées dans l'eau de mer.

La présence d'aluminates, de carbonates ou de sulfates calciques est donc probable dans le gel qui a une formule chimique du type $C_xS_yA_zH_z$, où les ions SO_4^{2-} et CO_3^{2-} ne sont pas exclus (Auperin *et al.*, 1989).

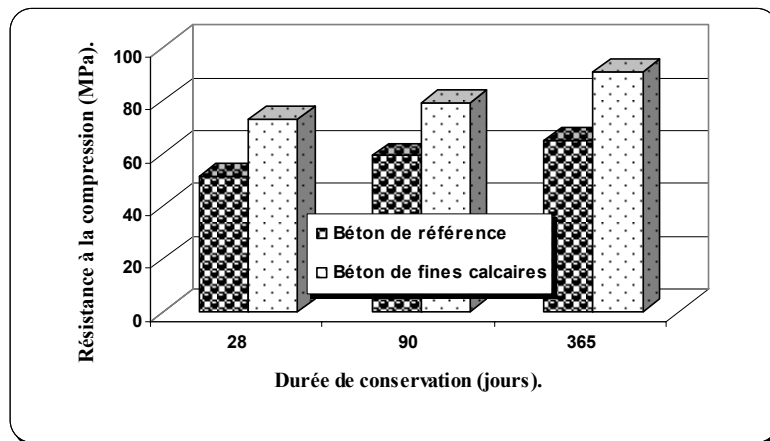


Figure 9. Évolution des résistances à la compression en fonction de la durée de conservation pour les éprouvettes conservées dans l'eau de mer.

Trop souvent, on spécifie la formulation des bétons en ne tenant compte que de sa fonction structurale, sans considération de l'exposition à un environnement donné et éventuellement agressif.

Dans de telles situations, ce ne sont plus les effets des charges qui déterminent la durée de vie de la structure, mais plutôt la qualité du béton qui influence la facilité avec laquelle l'agent agressif pénètre et s'attaque à l'intégrité de la structure.

De la Figure 9 il ressort que les résistances en compression du béton aux fines calcaires sont supérieures à celles du béton de référence. Cette qualité n'est en rien affectée par le milieu environnant (eau de mer). L'augmentation de résistance est même plus grande pour le béton aux fines calcaires que pour le béton de référence.

Les fines calcaires agissent favorablement sur les propriétés mécaniques des bétons. En plus de leur rôle granulaire entraînant une compacité accrue et par voie de conséquence des résistances plus élevées. Selon Husson (1991), elles peuvent avoir un effet accélérateur et participent à la formation des espèces hydratées suite à leur interaction avec le silicate tricalcique du ciment. L'activité chimique des fillers varie suivant leurs origines et les traitements qu'ils subissent. Le broyage peut être à l'origine de la création de défauts planaires, linéaires et ponctuels. Ceux-ci déterminent la réactivité du filler. D'autre part, comme indiqué précédemment par d'autres auteurs, le CSH qui croît en épitaxie sur le cristal de calcite a une adhérence accrue au niveau du joint de grain.

L'analyse par diffraction de rayons X (Fig. 10) illustre l'influence du milieu de conservation sur les différentes formations. Les hydrosilicates de calcium formés CSH sont semi – cristallins ou amorphes et difficilement identifiables par diffraction de rayons X ; seules quelques raies apparaissent mais elles sont superposées aux raies des autres phases cristallines (Chaid *et al.*, 2007).

Les phases cristallines (intérieur des éprouvettes) des bétons paraissent identiques. Cependant, les bétons avec ajout cimentaire, l'hydratation de leurs composés anhydres se trouve freinée, contrairement à celle du béton de référence. Ceci est la conséquence de la densification de la matrice favorisant la formation d'un squelette plus compact et par conséquent des résistances chimiques beaucoup plus élevées. La circulation de l'eau pour l'hydratation se trouve freinée.

Les hydroaluminates de calcium sont cristallisés sous la forme de C_4AH_{13} ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$) pour l'ensemble des bétons et sont détectés par certaines raies de diffraction X. On note l'absence de raies de diffraction X du gypse ; il est totalement consommé pendant l'hydratation et contribue à la formation d'ettringite.

Les bétons à hautes performances (BHP) sont des matériaux innovants de haute technicité qui n'ont pu être mis au point que, grâce à des progrès notables réalisés dans le domaine de la formulation des bétons. La microstructure qui résulte de cette formulation est extrêmement dense et confère au BHP des propriétés de durabilité exceptionnelle, notamment du point de vue résistance au gel/dégel, aux sels de déverglaçage, à la carbonatation et à la pénétration des agents agressifs.

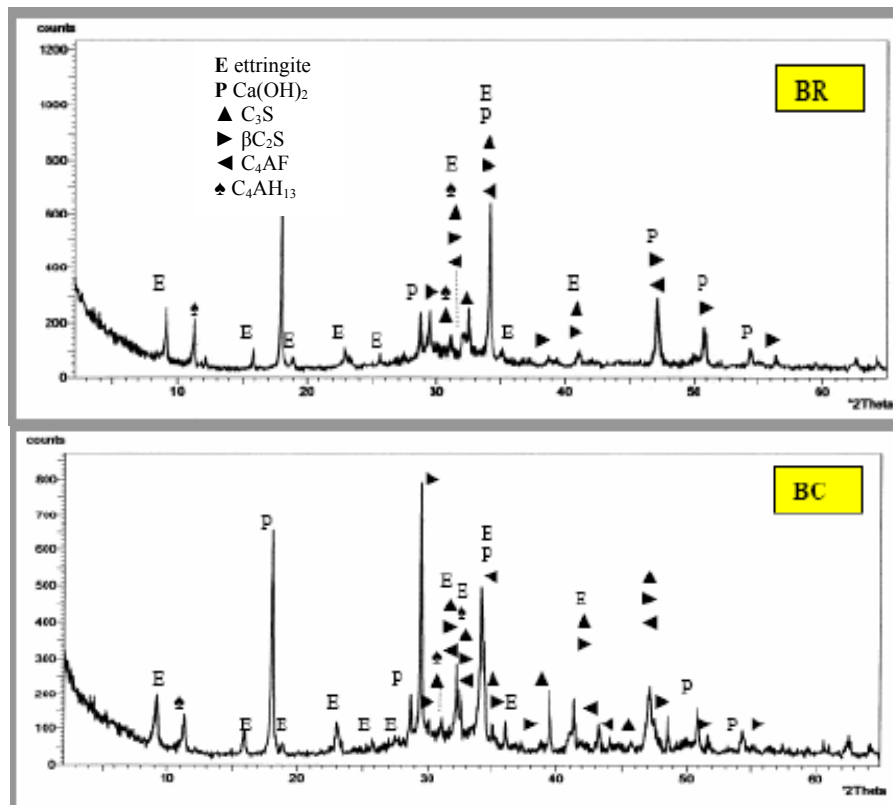


Figure 10. Radiogramme des éprouvettes de bétons après 365 jours de durcissement.

Dans un béton, la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dépend principalement de la composition du béton, de la géométrie des discontinuités qu'il contient et de son état de saturation en eau. Les fissures, les pores et les inclusions constituent des obstacles à la propagation des ondes. Tous ces défauts diminuent la vitesse de propagation de l'onde et atténuent son intensité.

D'après les résultats obtenus (Fig. 11), on remarque que la vitesse de propagation du son dans toutes les compositions de béton est d'autant plus grande que ce dernier est plus âgé, ce qui est en corrélation avec l'évolution de la compacité en fonction du temps. Un écart non négligeable est observé entre le béton avec ajout de calcaire et celui de référence.

Les résultats obtenus montrent que la contribution du couple ciment - fines calcaires au remplissage de la porosité est inférieure à celle obtenue lorsque le ciment n'est pas substitué par l'ajout. Cependant, l'action de l'ajout de calcaire n'a pas un effet significatif sur cette contribution. La contribution des fines calcaires à l'amélioration de la résistance en compression est beaucoup plus significative que celle sur le remplissage de la porosité (Fig. 9).

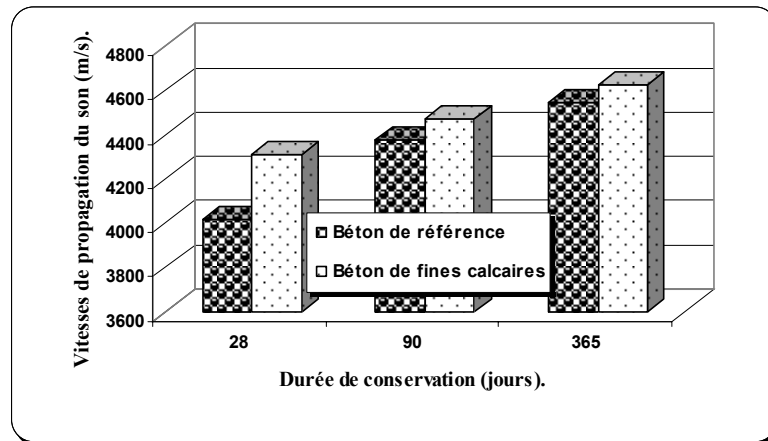


Figure 11. Évolution des vitesses de propagation des ondes longitudinales à travers les bétons en fonction de la durée de conservation.

CONCLUSION

L'objectif est d'étudier les possibilités d'obtention de bétons hydrauliques à hautes performances par réduction de la porosité interstitielle de la pâte de ciment en remplissant les espaces inter-granulaires du ciment à l'aide d'un filler local ultrafin.

Moyennant une composition correctement ajustée, l'ajout de calcaire finement broyé de la carrière de Meftah - Algérie conduit bien à des bétons qui sont à classer parmi les bétons hautes performances.

Les essais de durabilité des différents bétons dans l'eau de mer montrent des modifications de la surface par passage en solution de la chaux ou par cristallisation de la calcite.

Dans le cas de la dissolution pour le béton de référence, la micro dureté Vickers se trouve très affaiblie à cause de la dégradation et l'écaillage de sa peau. Tandis que tout ajout de fines calcaires comble partiellement la porosité initiale mais aussi se retrouve en surface sur la peau. Elle augmente ainsi cette micro dureté pour ce béton aux fines calcaires.

Il faut noter que, même après 365 jours de conservation dans l'eau de mer, les caractéristiques du béton aux fines calcaires ne sont pas affectées par les dégradations, probablement à cause de la porosité très faible qui est un frein à la pénétration des agents agressifs et aussi un frein à la sortie des cations.

RÉFÉRENCES

Aïtcin, P-C. 2001. *Bétons haute performance*. Edition Eyrolles, ISBN 2-212-01323-X.

- Auperin, M., Richard, P., De Larrard, F. 1989. Retrait et fluage de bétons à hautes performances : influence de l'âge au chargement. *Annales, I.T.B.T.P, série béton* 264, (474) : 49-75.
- Chaid, R., Jauberthie, R., Talah, A. and Kharchi, F. 2007. *Durability of HPC preserved in the sulphatic environment*. 8th International Conference on Concrete Technology in Developing Countries and the Third African Concrete Code Symposium, Hammamat, Tunisia, November 8-9, 73-85p.
- Chaid, R., Jauberthie, R., Abadlia, M-T. et Bali, A. 2008. Etude expérimentale de la durabilité des BHP aux ajouts cimentaires locaux. *Sciences & Technologie*, B (27): 55-60.
- Husson, S. 1991. *Etude physicochimique et mécanique des interactions ciment-filler, Application aux mortiers*. Thèse doctorat, INIST-CNRS, Cote INIST : T 82906.
- Motureux, B. et Harain, H. 1980. Comparaison de la réactivité de différentes pouzzolanes. *7^{ième} Congrès International de Chimie des Ciments*, 3 : 110-115.
- Nonat, A. 1994. Interaction between chemical evolution and physical evolution, in the case of tricalcium silicate. *Materials and Structures*: 187-195.
- Parrott, L-J. 1992. Water absorption in cover concrete. *Matériaux et Construction*, 25(149): 284-292.
- 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.
- 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.