REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

FACULTE SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELLES

Mémoire Présenté pour l'obtention du Diplôme de Master II

Option : Génie des Procédés Organiques et Macromoléculaires

Par

Melle BELABID Jouhra

COMPORTEMENT MECANIQUE ET DURABILITE DES MATERIAUX CIMENTAIRES AVEC AJOUTS DE CENDRE ET FUMEE DE SILICE

Soutenu le : **15 Septembre 2016** **devant le jury :**

Président :

Mr EL HACHEMI.M, Professeur, Doyen de la Faculté Sciences de l'Ingénieur ;
Université M'hamed Bougara Boumerdes.

Examinateurs :

Mr AKSAS.H, Maitre de conférences, Chef de Département Génie des procédés Industriels ;
Université M'hamed Bougara Boumerdes.

Mr MOUHAB.S, Maitre de conférences; Université M'hamed Bougara Boumerdes.

Promotrice :

Mme AISSAT.F, Maitre de conférences ; Université M'hamed Bougara Boumerdes.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à :

Mes chers parents qui m'ont toujours encouragé,

Ma sœur, mes frères et mes neveux,

Ainsi qu'a toute ma famille.

Remerciements

Je me fais un devoir d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur HACHEMI.M, Professeur, Doyen de la Faculté Sciences de l'Ingénieur à l'université de Boumerdes, qui m'a toujours orienté et conseillé.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur AKSAS.H, Maitre de conférences, Chef de Département Génie des Procédés Industrielles, Faculté Sciences de l'Ingénieur à l'université de Boumerdes, qui m'a encouragé tout au long de ce parcours.

Grands remerciements à Madame AISSAT.F, Maitre de conférences, Faculté Sciences de l'Ingénieur à l'université de Boumerdes, d'accepter d'être ma promotrice et de s'être préoccupé de l'avancement de mon travail. Je la remercie aussi pour la bienveillance avec laquelle elle a dirigé cette recherche.

Que Monsieur MEZAACHE.F, Directeur Général du Laboratoire Central des Travaux Publics trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance. Il a su me recommander ce qui m'a permis de progresser tout au long de ce travail.

Toute ma reconnaissance à Monsieur OULDALI.C, Chef de Service Matériaux au LCTP, pour sa grande disponibilité et sa patience, qui a mis à ma disposition les moyens matériels et les matériaux pour mener mon travail à terme.

Je tiens spécialement à remercier Monsieur TOUATI.K, Président du Directoire de la SGP GENEST pour son amabilité, Monsieur GHOUBOUBA.R pour son encouragement et sa bienveillance et Monsieur BELMOULOUD.Z pour sa disponibilité.

Enfin, tous mes remerciements vont à ceux qui, de près ou de loin ont apporté leur aide, mes collègues de la SGP GENEST. Je pense bien évidemment à mes collègues et amies Sara, Meriem et Amina qui se sont montrées disponibles jusqu'au dernier moment.

Plus notre environnement est sculpté,
plus son efficience augmente et plus
il est logique d'envisager
que tout ce qui est bâti et construit
par l'homme doit être sculpté.

La Ville cybernétique (1969)
Nicolas Schöffer

Résumé

Dans l'industrie cimentaire, la recherche d'un liant moins coûteux en utilisant des déchets industriels est devenue une préoccupation majeure. En effet l'utilisation des ciments composés apporte des avantages techniques, économiques et environnementaux, cependant il est toujours nécessaire d'adopter de nouveaux ajouts ou élire de nouvelles combinaisons et savoir si ces mortiers ont des effets synergiques de façon à ce que leurs ingrédients arrivent à compenser leurs faiblesses mutuelles. L'objectif de notre travail consiste en l'étude des effets de l'incorporation d'ajouts minéraux sur les propriétés mécaniques et la durabilité des mortiers élaborés selon différentes combinaisons. Ceci permettra de sélectionner les dosages optimaux, les plus performants, du point de vue résistance mécanique et durabilité. Les résultats tirés de ce travail de recherche témoignent que la substitution d'un taux de 30% de cendre donne d'excellents résultats, pour les combinaisons (Cendre, Fumée de Silice), le dosage optimum est de (10%, 10%).

Abstract

In the cement industry, looking for a less expensive binder using industrial waste has become a major concern. Indeed the use of blended cements provides technical, economic and environmental, but it is always necessary to adopt for new additions or elect new combinations and whether the mortars have synergistic effects so that their ingredients manage to compensate for each other's weaknesses. The aim of our work is the study of the effects of the incorporation of mineral additives on the mechanical properties and durability of mortars developed in different combinations. This will select the optimal doses, higher performance, mechanical strength and durability standpoint. The findings from this research show that the substitution of a 30% ash provides excellent results for the combinations (ash, silica fume), the optimum dosage being (10%, 10%).

ملخص

في صناعة الاسمنت، البحث عن مادة متماسكة و بأقل تكلفة باستخدام النفايات الصناعية قد أصبح ذو اهتمام كبير. و في الواقع إن استعمال الاسمنت المضاف يجلب منافع تقنية، اقتصادية و بيئية، ومع لا يزال من الضروري اعتماده من أجل إضافات جديدة أو اختيار تركيبات جديدة و معرفة إذا ما كانت هذه الخلطات بها تأثيرات تعاونية بحيث أن مكوناتها تعمل على تعويض مواطن الضعف المتبادلة.

الهدف من عملنا هذا يتمحور حول دراسة الآثار الناجمة أو المترتبة عن الإضافات المعدنية على الخواص الميكانيكية و متانة الخلطات الموضوعة حسب تركيبات مختلفة. هذا سيسمح بتحديد الجرعات المناسبة، و الأكثر فعالية، من ناحية المقاومة الميكانيكية و المتانة. إن النتائج المستخلصة من هذا البحث تشهد على أن استبدال نسبة 30% من الرماد تعطي نتائج ممتازة، للتركيبات (الرماد، دخان السيليكا)، و الجرعة المثلى تكون (10%، 10%).

Sommaire

Introduction générale …….. 11-13

Chapitre I
Ciment portland
Matériaux de base

1.1 Introduction…….. 15
1.2 Historique ……. 15
1.3 Définition ……..... 16
1.4 Etapes de fabrication du ciment …… 16
1.5 Les constituants …… 17
1.5.1 Le Clinker……..…….. 17
1.5.2 Le gypse ($CaSO_4$) ……..….. 18
1.5.3 Les ajouts minéraux …..…… 18
1.6 Classification des ajouts minéraux …….. 18
1.6.1 Ajouts minéraux inertes …… 19
1.6.1.1 Fillers calcaires …….. 19
1.6.1.2 La poussière ……..…. 19
1.6.2 Ajouts minéraux actifs …….. 20
1.6.2.1 La pouzzolane ……. 20
1.6.2.2 La fumée de silice …….. 21
1.6.2.3 Le laitier de haut fourneau …….. 22
1.6.2.4 Les cendres volantes ……... 23
1.7 Mécanismes d'hydratation du ciment …… ……. 24
1.7.1 L'eau……... 24
1.7.2 Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau …… 25
1.7.3 Réactions d'hydratation …… 26
1.7.3.1 Hydratation des silicates (C_2S, C_3S) ……..…. 26
1.7.3.2 Hydratation des aluminates C3A et C4AF ……. 27
1.7.4 Formation et microstructure des hydrates ……. 28
1.7.4.1 Formation des CSH …… 28
1.7.4.2 Formation de la Portlandite (Ca (OH)2⇒ CH)……... 31
1.7.4.3 Formation de l'Ettringite …… 32
1.8 Conclusion …… 32

Chapitre II
Effets des ajouts minéraux sur les performances mécaniques
et la durabilité des matériaux

2.1 Introduction …….. 34
2.2 La perméabilité …… 35
2.3 L'absorption ……. 36
2.4 L'alcali réaction …….. 36
2.5 La carbonatation ……. 37
2.6 La corrosion des armatures …… 37
2.7 La lixiviation en eau douce ……. 38
2.8 Action des sels …… 39

2.9 Action des bases …… 39
2.10 Action des sulfates ……. 40
2.10.1 Mécanismes d'attaques …… 40
2.11 Action des acides ……... 41
2.11.1 Sources des acides …….. 41
2.11.2 Mécanisme d'attaque …….. 42
2.12 Influence des ajouts sur les performances mécaniques …….. 44
2.13 Influence des ajouts sur l'absorption ……. 45
2.14 Influence des ajouts vis-à-vis des attaques sulfates …….. 46
2.15 Influences des ajouts vis-à-vis des attaques acides …… 49
2.16 Conclusion …….. 51

Chapitre III

Résultats et discussions

3.1 Introduction …… 53
3.2 Matériaux utilisés ……... 53
3.2.1 Ciment ……. 53
3.2.2 Sable ……... 53
3.2.3 Eau de gâchage ……... 53
3.2.4 Fumée de silice ……... 54
3.2.5 Cendres …….. 54
3.3 Réalisation des mortiers à étudier …… 55
3.4 Essai Mécanique …… 56
3.4.1 Lieu des essais …… 56
3.4.2 Confection des éprouvettes ……... 56
3.4.3 Composition du ciment avec les ajouts utilisés ……... 56
3.4.4 Préparation des éprouvettes ……. 57
3.4.5 Procédure de confection des éprouvettes ……. 57
3.4.6 Mesure des résistances des mortiers ……. 59
3.4.7 Effet des cendres …… 60
3.4.7.1 Résistance à la flexion …… 60
3.4.7.2 Résistance à la compression …….. 61
3.4.8 Effet de la combinaison cendre/fumée de silice …… 62
3.4.8.1 Résistance à la flexion …… 62
3.4.8.2 Résistance à la compression …… 63
3.5 Essai chimique (essais de durabilité) …….. 65
3.5.1 Lieu des essais …….. 65
3.5.2 Préparation des échantillons …… 65
3.5.3 Attaque des mortiers par les acides …… 65
3.5.3.1 Procédure de l'essai …….. 65
3.5.3.2 Préparation des solutions d'attaque ……. 66
3.5.3.3 Attaque avec 5% d'acide chlorhydrique ……. 68
3.5.3.4 Attaque avec 5% d'acide sulfurique …… 70
3.5.3.5 Variation de la perte en masse après 28 jours d'immersion dans les différentes solutions d'acides des mortiers ……. 72
3.6 Conclusion …….. 73
5Conclusions générales et perspectives …….. 75-76
Références bibliographiques ……. 77-80

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition chimique et minéralogique du clinker……. 18
Tableau 1.2 : Composition chimique type de certaines fumées de silice……... 22
Tableau 1.3 : Composition chimique type de laitiers de haut fourneau……. 23
Tableau 1.4 : Composition chimique type de certaines cendres volantes d'après Aitcin…….. 24
Tableau 2.1 : Résistance à la compression des bétons à différents âges (MPa)……. 44
Tableau 2.2: Résistance à la compression des spécimens……... 47
Tableau 2.3 : Mesure d'expansion des barres de mortier ……. 49
Tableau 2.4 : Réduction de perte masse des spécimens de mortier …….. 50
Tableau 2.5: Réduction de perte de masse des mortiers cubiques …… 51
Tableau 3.1: Composition chimique de la Fumée de Silice……... 54
Tableau 3.2: Composition chimique de la cendre……. 55
Tableau 3.3 : Les différentes combinaisons « CPJ+CE+FS»……. 57
Tableau 3.4: Mortiers aux ciments composites…….. 57
Tableau 3.5 : Les différentes combinaisons des mortiers dans les différentes solutions d'attaque….. 66

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma de fabrication du ciment Portland…….. 17
Figure 1.2 : Mécanisme d'hydratation de C3S …….. 27
Figure 1.3 : Processus de développement des hydrates autour d'un grain de ciment anhydre……... 29
Figure 1.4 : CSH fibreux avec Cristal de Portlandite …… 30
Figure 1.5 : Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment d'après F.W. Locher……... 30
Figure 1.6 : Microstructure et configuration de l'eau dans le CSH…… 31
Figure 3.1: Ciment Portland Composé C.P.J–CEM II 42.5……... 53
Figure 3.2 : sable normalisé……... 53
Figure 3.3 : fumée de silice…… 54
Figure 3.4 : cendres d'incinération……..... 54
Figure 3.5: Malaxeur« MATEST »…… 55
Figure 3.6 : Moule à alvéoles…… 56
Figure 3.7: Table à choc « MATEST »…….. 58
Figure 3.8 : étapes de confection des éprouvettes…… 58
Figure 3.9: Appareil « BUEHL/FAUBEL» (Essai de flexion et compression)……. 59
Figure 3.10 : Effet des cendres sur les résistances à la traction par flexion…… 60
Figure 3.11 : Effet des cendres sur les résistances à la compression 61
Figure 3.12 : Effet de la combinaison (CE/FS) sur les résistances à la traction par flexion ……. 62
Figure 3.13 : Effet de la combinaison (CE/FS) sur les résistances à la compression …….. 63
Figure 3.14 : « Balance » de précision 0.1 g…….. 66
Figure 3.15 : Les différentes combinaisons de mortiers dans les solutions d'attaque ……..…… 67
Figure 3.16: l'état des éprouvettes après immersion de 28 jours dans 5 % HCl et 5% H_2SO_4……. 67
Figure 3.17 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide chlorhydrique des mortiers avec ajout de cendres…….. 68
Figure 3.18 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide chlorhydrique des mortiers avec ajout de cendres ……. 69
Figure 3.19 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide sulfurique des mortiers avec ajout de cendres……. 70
Figure 3.20 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide sulfurique des mortiers avec ajout (CE/FS)……. 71
Figure 3.21 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide sulfurique des mortiers avec ajout de cendres……. 72
Figure 3.22 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide sulfurique des mortiers avec ajout de (CE/FS)…… 72

Liste des abréviations et symboles

CPA	: Ciment Portland artificiel
CPJ	: Ciment portland avec ajout minéral
C-S-H	: Silicates de calcium hydratés
HCl	: Acide chlorhydrique
H_2SO_4	: Acide sulfurique
C_3S	: Silicate tricalcique
C_2S	: Silicate bicalcique
C_3A	: Aluminate tricalcique
C_4AF	: Alumino-ferrite tétracalcique
C	: Cendre
FS	: Fumée de Silice
$Ca(OH)_2$, (CH)	: Hydroxyde de calcium (Portlandite)
$CaSO_4.2H_2O$	: Gypse
CaO	: Chaux libre
MgO	: Oxyde de magnésium
$CaCO_3$	: Calcite
$CaCl_2$	: Chlorure de calcium
ASTM	: American society for testing and materials
NF EN	: Méthodes d’essais des ciments

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Le ciment est indispensable à la fabrication du béton. En termes d'énergie nécessaire à sa production, le ciment se classe au troisième rang de tous les matériaux, devancé seulement par l'acier et l'aluminium. Selon certaines études, la fabrication d'une tonne de ciment génère environ une tonne de CO_2. Il est responsable d'environ 5% des émissions de ce gaz sur la planète. Cette situation doit être prise au sérieux car le béton est appelé à jouer un rôle de plus en plus important dans le développement et le maintien de l'activité humaine. L'utilisation de résidus industriels récupérés et recyclés, tels que les ajouts cimentaires, les cendres d'incinération et les gisements de ressources naturelles, comme produits de remplacement partiel du ciment Portland dans le béton, permet de réduire les émissions des gaz à effet de serre et se traduit par la fabrication d'un béton non polluant et durable sur le plan environnemental. La minimisation de l'élimination de ces résidus industriels et la diminution de la demande en ressources présente généralement une durée de vie plus longue que le béton « traditionnel ».

L'industrie cimentaire est d'importance primordiale pour l'Algérie comme pour tous pays en voie de développement. Cependant, parmi les moyens efficaces qui existent pour augmenter la production du ciment est celui d'utiliser des ajouts qui sont très peu coûteux et disponibles à foisonnement.

L'introduction des sous produits industriels tels que les cendres volantes et fumées de silice condensées sont de plus en plus utilisées dans les pays industrialisés parce qu'ils sont des déchets d'usine. Plusieurs pays comme la Chine, la Grèce, l'Italie, l'inde et le Mexique, utilisent encore des millions de tonnes de pouzzolanes naturelles pour fabriquer des ciments Portland composés. Pour des raisons d'épargne d'énergie, il y a tout lieu de croire que l'utilisation de ces matériaux se poursuivra dans le futur et se développera de plus en plus.

L'intérêt technique des ajouts réside en premier lieu dans le fait qui' ils permettent l'obtention d'un ciment dont les performances sont aussi bonnes que celles d'un CPA (ciment Portland) de même classe de résistance. En second lieu, les ciments composés (CPA + ajouts) présentent souvent l'avantage sur le CPA, d'une meilleure résistance aux agressions chimiques.

Les ciments composés seront toujours recommandés chaque fois que les bétons seront exposés aux agents agressifs (ouvrages à la mer ou bien exposés aux produits chimiques).

Certains avantages techniques que présente l'utilisation des pouzzolanes dans le béton ne peuvent pas être atteints lorsqu'un CPA est utilisé seul. Parmi ces avantages, mentionnons une plus grande ouvrabilité, une maniabilité accrue, une meilleure étanchéité à l'eau

(l'ajout rend le béton plus compact), une réduction de la chaleur d'hydratation et des risques de fissuration sous l'effet de l'action thermique et une plus grande durabilité au milieu sulfaté ou acide.

L'arrivée des ajouts qui consiste à unir divers matériaux cimentaires existe depuis le début des années 80. Par contre ce n'est que depuis quelques années que l'industrie du béton se montre de plus en plus réceptive à cette nouvelle façon de faire le béton. En plus de procurer une très grande résistance et durabilité, le ciment permet au béton d'être beaucoup plus imperméable aux agressions chimiques.

La durée de vie d'un ouvrage en béton est une caractéristique très importante, car c'est la garantie d'une sécurité et d'une durée de services accrus, sa conception et sa durabilité est extrêmement liée à l'environnement dans lequel il va être exposé au cours de son existence.

Cette durabilité garantie aussi une économie considérable sur le long terme, car de tels ouvrages nécessiteront peu ou pas de réparations, d'où une économie de coûts induits par des réparations, qui peuvent être très élevés, et peuvent même dépasser les coûts initiaux de construction. L'élaboration de tels ouvrages doit passer obligatoirement par la maîtrise et la compréhension des facteurs affectant leur durabilité. Cette connaissance permettra de situer les causes pour pouvoir proposer des solutions de prévention adaptées lors de la conception. D'autre part, elle permettra en cas de dégradations, de faire un diagnostic correct pour pouvoir réparer durablement.

En vue d'appréhender l'influence des cendres sur le comportement mécanique et chimique des matériaux cimentaires, une première étude expérimentale a été menée sur un mortier normalisé substitué de différents teneurs en cendre et fumée de silice dont nous avons effectuer des essais mécaniques et chimiques.

OBJECTIFS DE L'ETUDE :

L'étude entreprise dans ce mémoire vise à atteindre les objectifs principaux suivants :

1- Etude des effets de l'incorporation des ajouts minéraux : cendre et fumée de silice sur les propriétés mécaniques et la durabilité des mortiers confectionnés à base de ciments.

2- Sélection des dosages optimaux des ajouts minéraux les plus performants du point de vue résistance mécanique que du point de vue durabilité.

ORGANISATION DU MEMOIRE :

Le contenu du mémoire englobe les chapitres suivants :

- **Le premier chapitre** est consacré à l'élément principal du béton qui est le ciment et aux ajouts minéraux. les étapes de fabrication, les constituants, l'hydratation du ciment ainsi que la classification, mécanismes d'hydratation sont présentés dans ce chapitre.

- **Le deuxième chapitre** présente quelques aspects affectant la durabilité des matériaux tels que : la perméabilité, l'absorption, action des sulfates, action des acides ainsi que l'influence des ajouts minéraux sur les performances mécaniques, sur l'absorption, sur les attaques sulfates et acides des matériaux.

- **Le troisième chapitre** traite l'ensemble des matériaux utilisés dans l'élaboration des différents mortiers, les différentes méthodes et techniques utilisées, les résultats des essais mécaniques et chimiques réalisés ainsi que leurs discussions dans cette étude expérimentale.

Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion générale qui rappelle les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives pour de futurs travaux de recherche

CHAPITRE I

Ciment portland

Matériaux de base

1.1 Introduction:

La maitrise des mutations qui se produisent au cours de l'élaboration des produits classiques ou nouveaux, la perpétuelle nécessité d'ajuster les propriétés de ces derniers pour leur permettre des performances de plus en plus sévères et d'en assurer la fiabilité, exigent une remise à jour des connaissances de base.

Nous avons choisi de faire de ce chapitre une synthèse sur les matériaux à base de ciment Portland hydraté.

Nous rappelons que certaines généralités sur la chimie de l'hydratation vont un peu au-delà de ce qui nous semble sine qua non ; mais les rappeler aiderait toutefois à la compréhension des phénomènes en cause dans leur traitement.

Pour ce qui est de l'hydratation du ciment nous présenterons les phénomènes qui apparaissent avec le durcissement progressif du ciment, et nous nous intéresserons après quoi à la microstructure du matériau obtenu : pâte de ciment hydraté, mortier ou béton.

1.2 Historique :

Dans le domaine du génie civil, le matériau le plus utilisé dans le monde est le béton. Ce matériau manufacturé est une association d'un squelette granulaire composé de sable et de graviers, avec un liant hydraulique, le ciment hydraté.

Le ciment n'est pas une invention récente. Dès l'antiquité, les romains ont constaté qu'un mélange de chaux avec des cendres volantes de Pouzzoles était capable, une fois hydraté, de former un produit résistant et durable. Ce ciment dit pouzzolanique a servi à la construction d'ouvrages qui, 2000 ans après, sont très bien conservés : le Panthéon à Rome, le Pont du Gard ou le Colisée. Plus à l'ouest, les Mayas ont aussi l'idée d'utiliser un ciment à base de chaux pour lier les pierres formant les fameux toits en fausse voûte.

Dès le dix-huitième siècle, des recherches ont été menées en France et en Angleterre pour pouvoir fabriquer de la "pierre factice". John Smeaton, en 1759, conçoit, de manière empirique, une méthode pour produire un mélange recuit d'argile et de chaux, qui a servi à la construction du phare d'Eddystone. Cependant, le ciment artificiel, tel qu'on l'utilise actuellement, a été défini par Louis Vicat en 1818. Il est issu de la cuisson d'un mélange de 20% d'argile et de 80% de calcaire. Il prit en 1824 le nom de Ciment Portland Artificiel après que John Apsdin eut constaté une grande ressemblance avec le calcaire de l'île de Portland.

Le béton, et en conséquence le ciment, ont connu leur essor dès lors que le principe du béton armé a été maîtrisé, à la fin du XIXe siècle, afin d'améliorer la résistance en traction du matériau.

Les ciments ont un rôle essentiel dans le comportement des ouvrages en béton. Ils assurent une fonction mécanique, car ils lient le squelette granulaire, mais ils sont aussi en grandes parties responsables de la tenue à long terme du matériau béton, si la qualité du liant évolue dans le temps. [1,2].

1.3 Définition :

Le ciment est un liant hydraulique obtenu par cuisson (à 1450°C) après broyage d'un mélange de calcaire et d'argile.

1.4 Etapes de fabrication du ciment :

a. Extraction et concassage :

Le calcaire est extrait par explosif dans des carrières généralement pas trop loin de la cimenterie. L'argile, plus meuble, est extraite par des engins mécaniques et transportée en cimenterie. Le concassage, fait sur les lieux de l'extraction, réduit la granulométrie des matériaux à environ 50 mm.

b. Préparation de cru:

Un mélange homogène d'argile et de calcaire est réalisé. Les proportions sont déterminées selon leurs compositions chimiques et sont toujours proche de 80% de calcaire et 20% d'argile. Le mélange est broyé en une poudre de granulométrie inférieure à 200 microns.
La poudre obtenue est homogénéisée par un mélangeur pneumatique ou mécanique.
Le produit obtenu est appelé «le CRU».

c. Cuisson :

Réalisée dans des fours rotatifs briketés à une température maximale d'environ 1450°C, la cuisson permet la transformation du cru en clinker (grains de 0,5 à 4 cm de diamètre). A la sortie du four, le clinker est refroidi rapidement (à une température de 50 à 250°C) afin d'éviter une forte cristallisation.

d. Broyage:

Le Clinker Portland est additionné de gypse et éventuellement d'ajouts cimentaires (Laitier, pouzzolane, calcaire,…) et est broyé en poudre fine d'une granulométrie inférieure à 80µm, c'est le ciment Portland.

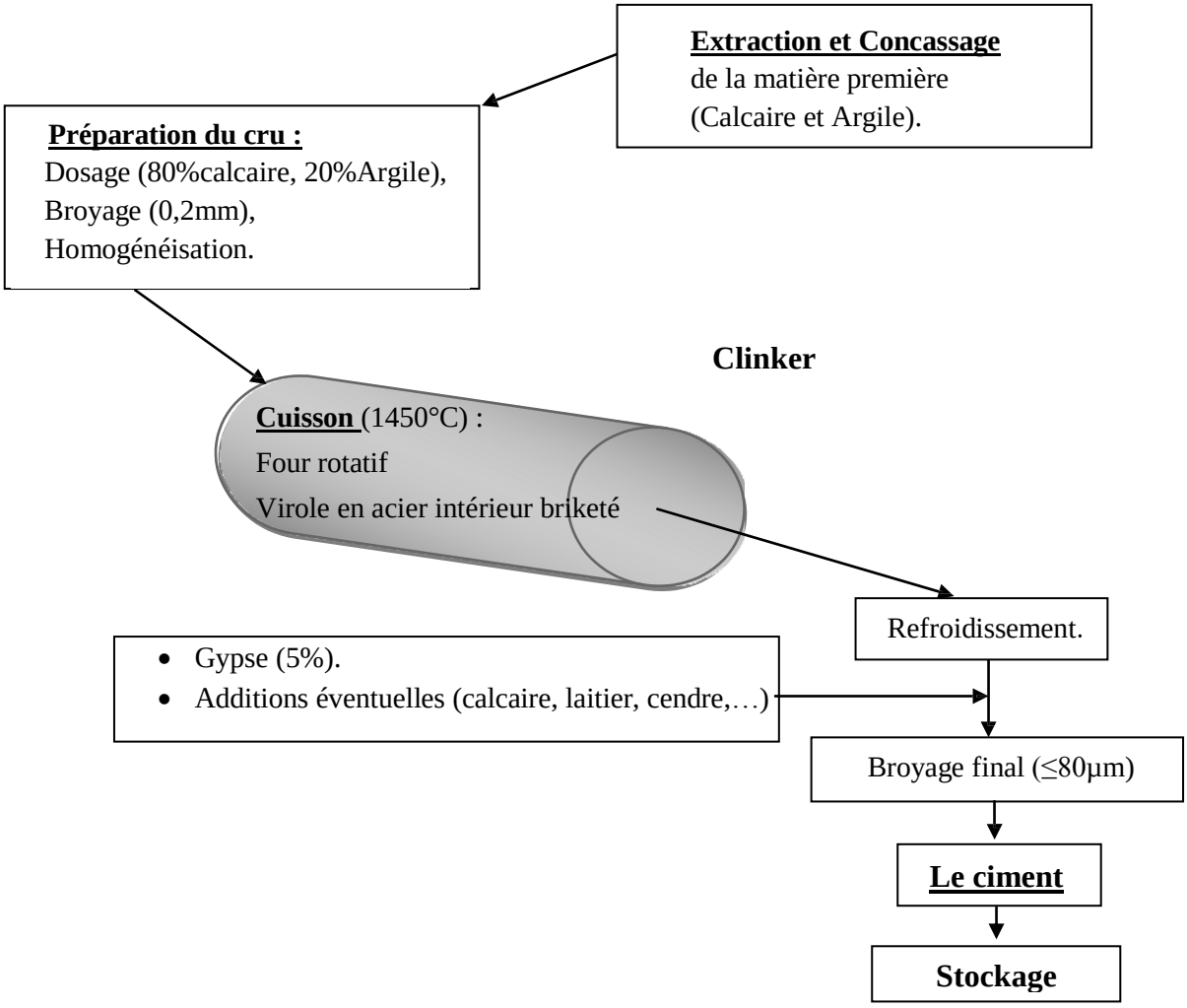


Figure 1.1 : Schéma de fabrication du ciment Portland

1.5 Les constituants :

1.5.1 Le Clinker: formé de silicates et d'aluminates de chaux [1]. Dans la zone de clinkérisation du four, les éléments simples (CaO, $Si0_2$, Al_2O_3 et Fe_2O_3) se combinent pour donner les constituants minéraux suivants

- silicate tricalcique (C_3S): $3CaO.SiO_2$ (Alite)
- silicate dicalcique (C_2S): $2CaO.SiO_2$ (Belite)
- aluminate tricalcique (C_3A): $3CaO\ Al_2O_3$
- ferro aluminate calcique (C_4AF): $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (Célite)

Les compositions chimiques et minéralogiques du clinker sont comprises dans les limites données par le tableau 1.1

Composants minéralogiques	Teneurs limites(%)	Teneur moyenne (%)
C_3S	40-70	60
C_2S	00-30	15
C_3A	02-15	08
C_4AF	00-15	08
Oxydes		
CaO	60-69	65
SiO_2	18-24	21
Al_2O_3	04-08	06
Fe_2O_3	01-08	03
MgO	<05	02
K_2O,Na_2O_3	<02	01
SO_3	<03	01

Tableau 1.1: Composition chimique et minéralogique du clinker [3]

1.5.2 Le gypse ($CaSO_4$) :

Le clinker «pur» très fin est caractérisé par de courts délais de prise (3 à 5 min), ce qui le rend pratiquement inutilisable. Ce fait est surtout dû à la célite (C_3A) qui s'hydrate rapidement tandis que ses hydrates deviennent rapidement compacts et se cristallisent. Pour ralentir la prise du ciment, il faut lier les hydro aluminâtes de calcium en d'autres composés comme le gypse qui réagit énergiquement avec l'hydro aluminate tricalcique et produit un sel insoluble l'hydro sulfo-aluminate de calcium ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$)

La quantité à introduire doit correspondre à la teneur en C_3A dans le liant et lorsque cette teneur en gypse est respectée, l'action des hydro aluminates de calcium se trouve paralysée au moment initial.

1.5.3 Les ajouts minéraux :

Ces ajouts jouent le rôle suivant: d'après leur composition ils se présentent principalement par de la silice amorphe qui réagit activement avec l'hydroxyde de chaux qui se forme lors de l'hydratation des minéraux faisant partie du clinker. Le rapport entre le clinker et l'adjuvant hydraulique (ajout minéral) est établi en fonction de l'activité de l'adjuvant et de la composition minéralogique du clinker.

1.6 Classification des ajouts minéraux :

Selon la norme [ENV2006] paragraphe 3.1.5, les ajouts minéraux dans le ciment sont classés en actifs et inertes. On distingue quatre classes d'ajouts minéraux :

1.6.1 Ajouts minéraux inertes :

Selon certains chercheurs, les particules de clinker de dimension supérieure à 60µm ne subissent pas une hydratation complète même au cours du durcissement à long terme, pour cette même raison les particules de clinker de telle dimension pourraient être remplacées par celles de matériaux inertes (NFP18-305)

En outre, les particules les plus fines d'un ajout inerte servent à remplir les pores de la pâte de ciment, ils jouent le rôle de micro agrégats.

Ce sont des matériaux quasiment inertes, organiques naturels ou synthétiques spécialement sélectionnés qui, par leur composition granulométrique améliorent les propriétés physiques du ciment Portland (ouvrabilité, pouvoir de rétention d'eau,…). Parmi ces additifs on distingue les fillers calcaires et la poussière.

1.6.1.1 Fillers calcaires :

Les produits désignés dans le commerce comme fillers sont des poudres fines à granulométrie contrôlée, dont les plus gros grains ne dépassent pas 80 microns obtenus par broyage ou par pulvérisation de certaines roches (calcaires, basalte, bentonite, cendres volantes……). Les fillers se différencient les uns des autres par:

- leur origine, leur composition chimique et minéralogique, leurs défauts de structure, les impuretés qu'ils contiennent.
- Leur finesse, la forme des grains, leur état de surface.
- Leur dureté, leur porosité.

Un filler est dit calcaire s'il contient au moins 90% de carbonate de calcium. Dans les autres cas, le filler est désigné par le nom de sa roche d'origine.

Les différents résultats montrent que les fillers calcaires ajoutés à un CPA peuvent jouer plusieurs rôles:

- Un rôle de remplissage en substitution du ciment dans les éléments fins de la courbe granulométrique (bétons ouvrables retenant mieux l'eau).
- Un rôle rhéologique par leur pouvoir fluidifiant sur la pâte interstitielle.
- Un rôle chimique et physique conduisant à l'accélération de l'hydratation du C_3S et du C_3A et à la formation de carbo-aluminates : germes de cristallisation et points d'ancrage des hydrates.
- Un rôle physique en permettant un arrangement initial différent ce qui réduit l'épaisseur entre la pâte et le granulat.

1.6.1.2 La poussière :

La poussière est une matière à particules fines, récupérée à la sortie du four, lors de son passage avec la fumée, sa finesse est comprise entre 7000 et 9000 cm^2/g. le ciment composé avec la poussière a des caractéristiques mécaniques et une résistance au gel-dégel comparable à celle du ciment sans ajouts. Le temps de prise, le fluage et le retrait augmente avec l'augmentation du pourcentage d'ajout.

1.6.2 Ajouts minéraux actifs :

1.6.2.1 La pouzzolane :

Les pouzzolanes sont des matériaux, naturels ou artificiels, capables de réagir en présence d'eau avec l'hydroxyde de chaux pour donner naissance à des composés nouveaux, stables, peu solubles dans l'eau et possédant des propriétés liantes [4].

Les normes françaises donnent les définitions suivantes des pouzzolanes entrant dans la fabrication des ciments :

a) Pouzzolane naturelle :

Est un produit d'origine volcanique essentiellement composée de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ayant naturellement des propriétés pouzzolaniques. Elle peut être d'origine volcanique: verre volcanique, ponce, rhyolite, tufs, zéolite ou d'origine sédimentaire: terre à diatomées, diatomites.

b) Pouzzolane artificielle :

C'est une matière essentiellement composée de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ayant subi un traitement thermique pour lui assurer des propriétés pouzzolaniques. Les roches traitées thermiquement: argiles, schistes, latérite, bauxite et moler.

Le professeur Massaza classe les pouzzolanes en trois catégories [4]:

- Les constituants actifs: phase vitreuse plus au moins altérée, opale, terre de diatomées, zéolites cristallisées.
- Les constituants inertes: phase cristallisée autre que les zéolites.
- Les constituants nocifs: substances organiques et argiles gonflantes.

- **Propriétés et caractéristiques des pouzzolanes :**

Les pouzzolanes sont des roches "acides" ayant des teneurs élevées en silice et en alumine (entre 70 et 80% pour les deux composants ensemble), puis en fer, en alcalins, en magnésie et en chaux.

Les pouzzolanes naturelles d'origine sédimentaire ont des teneurs en silice encore plus élevées (cas des squelettes siliceux de micro-organismes).

Les quantités de chaux sont limitées, ce qui explique par ailleurs, la capacité des pouzzolanes à fixer la chaux [5] et [6].

Les pouzzolanes sont formées surtout d'éléments vitreux. Elles sont plus au moins réactives. La réactivité est l'aspect chimique de fixation de la chaux.

L'activité pouzzolanique s'explique par une attaque lente de la silice et de l'alumine des pouzzolanes par l'hydroxyde de chaux (portlandite).

Des tests chimiques basés sur la quantité de chaux absorbée ou sur la vitesse de fixation ne suffisent pas pour déterminer la réactivité pouzzolanique.

D'autre part, la connaissance séparée des propriétés de chacun des constituants ne permet pas de prévoir le comportement des mélanges. Seuls les résultats des essais de l'évolution des résistances mécaniques dans le temps permettent de conclure [4].

Tous les matériaux appelés «pouzzolanes» ne possèdent pas forcément cette propriété. On peut dans certains cas, activer les pouzzolanes par certains procédés :

- Ajouts de produits chimiques.
- Broyage à une finesse plus élevée.
- Traitement thermique.

En plus de ces caractéristiques, on cite les propriétés suivantes :

- **Propriétés hydrauliques**

La pouzzolane réagit avec l'eau, en présence d'une quantité suffisante de chaux, pour former des hydrates stables, peu solubles et résistants à long terme.

- **Propriétés physiques de remplissage**

En plus de leur effet pouzzolanique, elles jouent un rôle de remplissage des pores des produits hydratés et de correcteurs granulaires, ce qui améliore la compacité et diminue la perméabilité.

1.6.2.2 La fumée de silice :

La fumée de silice est un sous produit de la fabrication du silicium, de différents alliages de ferro-silicium ou de zircone. Le silicium et les alliages de silicium sont produits dans des fours à arc électrique où le quartz est réduit en présence de charbon (et de fer pour la production de ferro-silicium). Durant la réduction de la silice dans l'arc électrique, un composé gazeux, SiO se forme [7] et s'échappe vers la partie supérieure du four, il se refroidit, se condense et s'oxyde sous forme de particules ultra fines de silice SiO_2. Ces particules sont récupérées dans un système de dépoussiérage.

a) D'un point de vue chimique, la fumée de silice est essentiellement composée de silice (Tableau1.2). La teneur en SiO_2 de la fumée de silice varie selon le type d'alliage produit. Plus la teneur en silicium de l'alliage est élevée plus la teneur en SiO_2 de la fumée de silice est élevée. Les fumées de silice produites durant la fabrication de silicium métal contiennent en général plus de 90% de SiO_2. La fumée de silice produite lors de la fabrication d'un alliage Fe–Si à 75% a une teneur en silice généralement supérieure à 85%.
b) Du point de vue structural, la fumée de silice est essentiellement composée de silice vitreuse.
c) Du point de vue morphologique, les particules de fumée de silice se présentent sous forme de sphères ayant des diamètres compris entre 0.03 µm et 0.3 µm (le diamètre moyen habituel se situant en dessous de 0.1 µm), de telle sorte que la dimension moyenne des sphères de fumée de silice est 100 fois plus faible que celle d'une particule de ciment avec un diamètre moyen de l'ordre de 1/10 de micron.

Composés	Silicium (grise)	Ferro-silicium (grise)	Blanche
SiO_2	93.7	87.3	90.0
AL_2O_3	0.6	1.0	1.0
CaO	0.2	0.4	0.1
Fe_2O_3	0.3	4.4	2.9
MgO	0.2	0.3	0.2
Na_2O	0.2	0.2	0.9
K_2O	0.5	0.6	1.3
Perte au feu	2.9	0.6	1.2

Tableau 1.2: Composition chimique type de certaines fumées de silice [7]**.**

Les caractéristiques très particulières de la fumée de silice en font une pouzzolane très réactive à cause de sa très forte teneur en silice, de son état amorphe et de son extrême finesse. Les effets bénéfiques de la fumée de silice sur la microstructure et les propriétés mécaniques du béton sont dus essentiellement à la rapidité à la quelle la réaction pouzzolanique se développe et à l'effet physique particulier aux particules de fumée de silice qui est connu sous le nom d'effet filler. Ces deux effets entraînent à la fois une forte augmentation de la compacité et une amélioration des résistances mécaniques du fait de la réaction pouzzolanique des fumées de silice. Ajoutons cependant que la fumée de silice est un matériau peu économique. La fumée de silice est aussi appelée micro silice ou fumée de silice condensée, mais le terme fumé de silice est le plus généralement utilisé. La densité de la fumée de silice est généralement de 2.2, mais aussi un peu plus élevée lorsque la teneur en silice est plus faible. Elle est moins dense que le ciment Portland dont la densité est 3.1.

Ce produit se présence sous la forme d'une poudre ultra fine de couleur claire ou grise. Lorsque l'on considère les propriétés du béton aux fumées de silice, il importe de garder à l'esprit qu'on utilise ces dernières de deux manières différentes :

- Comme substitue du ciment, pour réduire les quantités de ciment utilisées, en général pour des raisons d'économie
- Comme ajout, pour améliorer les propriétés du béton, aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci.

1.6.2.3 Le laitier de haut fourneau :

Le laitier de haut fourneau, ou le laitier broyé comme il voudrait peut-être mieux l'appeler est un sous produit de la fabrication de la fonte brusquement refroidi par aspersion d'eau, c'est un matériau hydraulique lorsqu'il est activé. Il se présente sous forme de nodules d'ont la composition chimique comporte de l'oxyde de calcium dans des proportions de l'ordre de 40 à 50%, de la silice entre 25 à 35%, de l'alumine entre12 à 30% ainsi que la magnésie et d'autres oxydes en très faibles quantités, tous ces éléments étant pratiquement les mêmes que ceux du clinker.

D'un point de vue chimique (tableau 1.3), les laitier sont une composition relativement constante à la quelle le métallurgiste porte une certaine attention puisque tout écart par rapport à cette composition chimique optimale se traduit par une augmentation des coûts énergétiques assez importants et donc à des coûts de production plus élevés pour la fabrication de la fonte. Le laitier est fondu à une densité beaucoup plus faible (de l'ordre de 2.8) que celle de la fonte (qui est supérieure à 7.0) de telle sorte que le laitier fondu flotte au–dessus de la fonte fondue

au bas du haut fourneau si bien que l'on peut soutirer ces deux liquides séparément.

OXYDES	Laitier français	Laitier nord USA	Laitier algérien
SiO_2	29à 36	33à 42	38à 42
AI_2O_3	13à 19	10à 16	8à12
CaO	40à 43	36à 45	48à 52
Fe_2O_3	4%	0.3à20	2.0
MgO	6%	3à12	4.7
S	1.5%		0.15

Tableau 1.3: Composition chimique type de laitiers de haut fourneau [8]

Le laitier peut être mélangé avec du ciment après avoir été séparé ou après avoir été co-broyé avec le clinker. Le laitier retient moins bien l'eau de gâchage que le ciment Portland et craint donc d'avantage la dessiccation. Par contre il résiste normalement mieux à l'action destructrice des sulfates, à la dissolution de chaux par les eaux pures ainsi que parcelles contenant du gaz carbonique.

La réactivité du laitier peut être augmentée de trois façons:

1. Broyage poussé.
2. Chaleur (étuvage, autoclavage).
3. Produits chimiques (la chaux, la soude (NaOH) ou des sels de soude, le sulfate de calcium (gypse).

1.6.2.4 Les cendres volantes :

Les cendres volantes sont des particules très fines récupérées par les systèmes de dépoussiérages des gaz des chaudières des centrales thermiques. Les cendres volantes peuvent avoir différentes compositions chimiques et différentes compositions de phase parce que Celles–ci sont reliées exclusivement au type d'impuretés qui sont contenues dans le charbon que l'on brûle dans la centrale thermique. Des charbons provenant de la même source et utilisés dans la même centrale thermique produisent des cendres volantes très semblables.

Cependant, comme on peut le voir dans le tableau (1.4) la composition chimique des cendres volantes qui proviennent de différentes usines peut varier beaucoup. Les particules de cendres volantes peuvent avoir des formes très différentes les unes des autres. Elles peuvent avoir une forme sphérique, avec une distribution granulométrique semblable à celle du ciment Portland, elles peuvent contenir des sphères creuses et même dans certains cas, elles peuvent contenir seulement des particules angulaires.

Les cendres volantes se divisent en trois catégories:

- Les cendres silico-alumineuses (cendre de houille)
- Les cendres sulfo-calciques (cendre de lignite)
- Des cendres non typifiées de composition irrégulière ou de propriétés

assez incertaines

Composés	Classe F	Classe F	Classe C	Sulfo–calcique	Sulfo-calcique
SiO_2	59.4	47.4	36.2	24.0	13.5
AI_2O_3	22.4	21.3	17.4	18.5	5.5
Fe_2O_3	8.9	6.2	6.4	17.0	3.5
CaO	2.6	16.6	26.5	24.0	56
MgO	1.3	4.7	6.6	1.0	1.8
Na2O	2.2	0.4	2.2	0.8	.....
SO_3	2.4	1.5	2.8	8.0	15.1
Perte au feu	2.0	1.5	0.6	…..	…..
$SiO_2+AL_2O_3+Fe_2O_3$	90.7	74.9	60	59.5	22.5
Chaux libre	……	…	…..	……	28.0

Tableau 1.4: Composition chimique type de certaines cendres volantes d'après Aitcin [9]

La plupart des particules ont un diamètre compris entre 1µmet100µm, leur surface spécifique Blaine se situe généralement entre 250 et 600m^2/kg. La grande surface spécifique des cendres volantes signifie que le matériau réagit facilement avec l'hydroxyde de calcium.

D'une façon générale, l'introduction des cendres volantes dans le béton diminue la porosité et la perméabilité. Elle diminue la sensibilité du béton aux eaux agressives, en fixant progressivement la chaux. La cendre volante permet au béton de conserver sa compacité et de rester imperméable.

Il est reconnu que l'emploi des ciments aux cendres volantes entraîne une diminution du retrait hydraulique et thermique du béton.

En plus des propriétés décrites, lors qu'elles sont utilisées comme une fraction liante, les cendres volantes jouent également d'autres rôles dans le béton tels que l'amélioration de l'ouvrabilité, la diminution de la proportion d'eau pour le béton frais et l'imperméabilité des surfaces.

1.7 Mécanismes d'hydratation du ciment :

1.7.1 L'eau :

Le rôle de l'eau est d'abord d'hydrater le ciment pour donner un matériau cohésif. Elle sert aussi de lubrifiant lors de gâchage des constituants. Ainsi ajuste-t-on sa quantité afin d'obtenir une pâte homogène et facilement «ouvrable» [2]. De parce rôle de lubrifiant, l'eau se trouve généralement en excès vis-à-vis de la réaction d'hydratation :On utilise couramment des quantités d'eau de l'ordre de 0.5 en rapport massique (E/C), a lorsque l'hydratation complète ne nécessiterait qu'un E/C d'environ 0.35 [8] .Ce rapport prend en compte : les proportions

stœchiométriques des réactions d'hydratations, qui indiquent que la proportion massique d'eau liées aux hydrates correspond environ à 20% de la masse initial de ciment, et la quantité d'eau nécessaire pour remplir l'espace inter feuillet des hydrates, soit environ 15% d'eau libre, sans la quelle la réaction d'hydratation est incomplète.

Au cours du durcissement et à des degrés divers suivant les conditions environnementales, l'espace occupé par cette eau non consommée fait place à de la porosité qui pénalise la résistance mécanique. Pour améliorer cette dernière, il est donc nécessaire de réduire la quantité d'eau introduite initialement dans la gâchée. C'est en suivant cette idée qu'ont été développés les bétons à «hautes performances». Mais il reste à assurer une ouvrabilité suffisante, Pour cela, on fait recours à des adjuvants [10,11]

1.7.2 Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau :

Ils sont divers: ces ont l'adsorption, l'hydrolyse, la dissolution, la solvatation et la cristallisation [12].

a) L'adsorption :

Phénomène physique ou chimique par fixation de l'eau sur les grains de ciment, il existe deux types d'adsorption:

- L'adsorption physique : elle résulte de l'association des forces de Vander Waals présentant des faibles énergies. Elle ne modifie pas de façon importante l'état électronique de la molécule absorbée. Elle est réversible et peut superposer une ou plusieurs couches de molécules d'eau à la surface du solide.
- L'adsorption chimique : elle implique un transfert ou une mise en commun d'électrons. Les énergies peuvent être importantes et les liaisons sont un caractère plus permanent que dans l'adsorption physique.

b) L'hydrolyse :

On entend par hydrolyse, la réaction de transformation du solide et de décomposition de l'eau. Il est à signaler que d'autres solvants peuvent être utilisés, Longuet et ses collaborateurs ont étudié la solvolyse du silicate-tricalcique dans le glycol.

c) La dissolution :

Ainsi nomme-t-on le processus de changement d'état du solide ionique (ciment) en présence d'un solvant (eau). Dans les réseaux cristallins des solides ioniques, la position des atomes dépend des résultantes des forces d'attraction ou de répulsion des ions avoisinants. Ces ions empilés constituent un édifice cristallin très stable. La dissolution entraîne une rupture des liaisons ionique set la dispersion des ions dans le solvant.

d) La solvatation :

Elle correspond à un enveloppement par des molécules d'eau des cristaux anhydres dispersés après dissolution. Les solvates peuvent être constitués de particules colloïdales qui forment une suspension ou «sol».Lorsque la masse des particules du sol est suffisante, il en résulte la formation spontanée d'un «gel».

e) La cristallisation :

L'apparition et la croissance de germes conduisent à la cristallisation de phases solides.

La germination représente le processus aléatoire qui aboutit à la formation d'amas ordonnés. Les ions en solution forment des assemblages ou germes au hasard de leur rencontre. Ces assemblages deviennent stables et donnent naissance à un embryon à partir d'une taille critique.

Le germe devra grossir, sinon il perdra son individualité et retournera à l'état liquide. Le germe ne se développera qu'avec un espace et une durée suffisante.

La croissance du germe à partir d'un embryon s'opère par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide – cristal.

La vitesse de croissance du germe dépend de plusieurs facteurs: température, conductibilité thermique, saturation de la solution, gradient de concentration, etc.….

1.7.3 Réactions d'hydratation :

Les espèces minéralogies majoritaires du ciment peuvent être séparées en deux familles: les silicates (C_2S, C_3S) et les aluminates (C_3A, C_4AF). L'hydratation de chacune de ces familles conduit à la formation d'hydrates similaires ou identiques. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter les réactions d'hydratation du ciment en regroupant celles des silicates et celles des aluminates.

1.7.3.1 Hydratation des silicates (C_2S, C_3S) :

L'hydratation des silicates conduit à la formation de silicates de calcium hydratés ou CSH (de l'anglais : « calcium silicate hydrate ») et de Portlandite [$Ca(OH)_2$]. Les produits d'hydratation étant qualitativement les mêmes, ou peut écrire de manière synthétique une équation bilan (1.1) des espèces mis en jeu.

$$\left.\begin{matrix} C_2S \\ C_3S \end{matrix}\right\} + H_2O \xrightarrow{\text{exo.}} CSH + Ca(OH)_2 \qquad \textbf{(1.1)}$$

Les CSH forme une phase très désordonnée que l'on considère parfois comme amorphe, d'où l'appellation de « gel de CSH » [12], constituée de l'agrégation de feuillets de CSH [13]. La composition et la structure de ces feuillets font encore l'objet de nombreuses recherches. Pour éviter toute confusion, on parlera de feuillet de CSH au sujet de l'hydrate de silicate de calcium et de gel CSH pou le « matériau » CSH, c'est-à-dire l'assemblage de silicate de calcium hydratés. La formation du gel CSH ne consomme qu'une partie du calcium en solution, l'excès précipite sous forme de Portlandite.[13,14].

La dissolution du C2S fournit une quantité moins importante d'ion calcium que celle du C3S. Son hydratation produit donc mois de Portlandite, au bénéfice de la résistance mécanique de la pâte de ciment. La cinétique d'hydratation du C2S est environ dix fois plus lente que celle du C3S [9,14].

Le C3S est le constituant majeur du ciment Portland artificiel et joue un rôle important dans la formation des hydrates et la résistance mécanique. Le processus d'hydratation du C3S reste compliqué et non totalement élucidé [15].

Les quatre étapes du mécanisme d'hydratation sont les suivantes [17,18]

- Protonation des ions SiO4- à la surface de C3S
- Formation d'ions solubles H2SiO42-ou H3SiO4- selon la valeur du pH
- Passage des ions calcium en solution
- Passage des espèces protonées en solution.

Au microscope électronique à balayage Dent-Glasser [19] a observé une croissance en forme d'oursins du CSH de type I (C/S ≅1). Simultanément les cristaux de Portlandite apparaissent en fin de période dormante (figure 1.2).

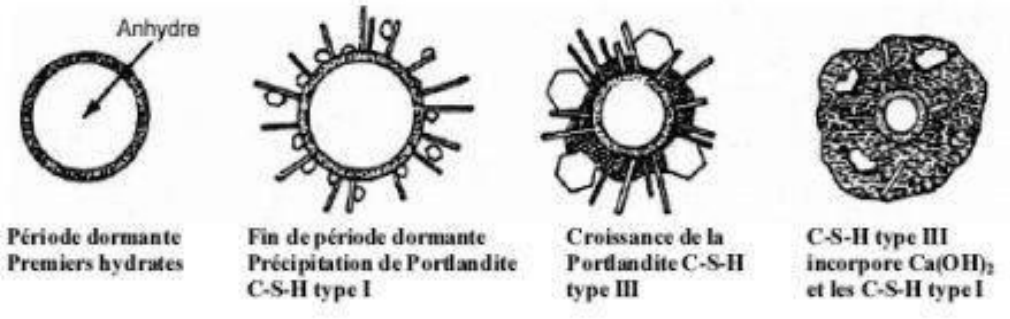


Figure 1.2 : Mécanisme d'hydratation de C3S [19].

1.7.3.2 Hydratation des aluminates C3A et C4AF :

Les produits d'hydratation du C4AF se déduisent du ceux C3A par substitution de l'alumine (Al2O3) par l'alumino-ferrite (Al2O3 .Fe2O3) dans les formules chimiques. On ne présentera donc que l'hydratation du C3A.

Le C3A est très réactif avec l'eau ; afin de réguler son hydratation, on ajoute au ciment quelques pourcents de gypse. Dans un premier temps, cela conduit à la formation de trisulfo-aluminate de calcium hydraté ou Ettringite (Aft) (C6A. S 3.H32 avec S = SO3). Avec l'épuisement progressif du gypse, l'Ettringite se combine avec le C3A résiduel pour du monosulfo-aluminate de calcium hydraté (Aft) (C4A. S .H12) [16]. Après avoir consommé une partie de l'Ettringite, il peut également se former de l'aluminate de calcium hydraté(C4AH13) [15]. Ces différentes réactions sont résumées par l'équation bilan 1.2.

$$C_3A + \text{Gypse} + H_2O \longrightarrow \begin{cases} C_3A.3CaSO_4.32H_2O \\ C_3A.CaSO_4.12H_2O \\ C_4A.H_{13} \end{cases} \quad \textbf{(1.2)}$$

Initialement, le C3A s'enrobe d'une coche protectrice d'Ettringite très finement cristallisée. Elle se dissout ensuite pour recristalliser en aiguille prismatiques [15]. Comme la Portlandite, sa présence fragilise le liant cimentaire [20].

Le monosulfo-aluminate de calcium (C4A. S^{-}.H12) et l'aluminate de calcium hydraté (C4AH13) cristallisent sous forme de plaquettes hexagonales. Ce dernier se trouve, soit en solution solide au sein du monosulfo-aluminate, soit sous forme de cristaux séparés [16].

La réactivité du C3A est très forte et s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur dont il faut tenir compte lors de sa mise en œuvre. Sa cinétique est plus rapide que celle du C4AF.

De nombreuses études ont montré que l'hydratation des phases C4AF ou C2AF se rapproche de celle de C3A lorsque les conditions d'hydratation sont identiques [13]. À la température ambiante, la cinétique d'hydratation de C4AF est beaucoup plus lente que celle de C3A.

1.7.4 Formation et microstructure des hydrates :

1.7.4.1 Formation des CSH :

Les grains de ciment anhydre se caractérisent morphologiquement par leur petite taille (quelques dizaines de micromètres en moyenne) et par leur état de surface désorganisé par le broyage. Ce dernier en rompant les liaisons inter-atomiques de la matière, laisse apparaître sur le pourtour des grains, des charges électriques qui restent en majorité non saturées [21].

Lorsque ces grains se retrouvent en milieu aqueux, il s'ensuit une dissolution rapide de certains constituants. Il y a attraction entre les charges électriques des surfaces des grains et des ions de signe opposé des molécules d'eau.

L'hydratation des silicates conduit à la formation de silicates de calcium hydratés ou CSH et de cristaux de Portlantide Ca(OH)2 , équation bilan (1.1).

Le CSH (3CaO.2SiO2.3H2O) se structure sous forme d'une phase désordonnée que l'on considère comme amorphe [22]. Sous observation microscopique, il se présente sous forme de feuillets minces dont l'épaisseur est de 3 nm et dont l'écartement est d'environ 1.7 nm s'enroulant sur eux-mêmes en formant des tubes.

Parmi tous les modèles proposés pour décrire la microstructure des CSH, il y a le modèle Feldman et Sereda [23] est considéré comme le plus conforme à la plupart des réponses du matériau, et en particulier dans le cas du fluage et des phénomènes liés à la sorption d'humidité. Selon ce modèle, la pâte de ciment est assimilée à un gel constitué principalement de particules colloïdales de CSH possédant une importante surface spécifique (quelques m2 par gramme).

Le processus de formation des hydrates (CSH et Ca(OH)2) dans la pâte de ciment est assez complexe. A cette échelle, les phénomènes physiques sont difficiles à appréhender. Il faut souvent se contenter de modèles plus ou moins confirmés par l'expérience. Notons que dans la chimie des ciments, le grain hydratant est défini comme étant le grain anhydre entouré par ses hydrates (figure I.8). Le processus d'hydratation conduit à la formation de plusieurs couches d'hydrates. On distingue alors le produit intérieur et le produit extérieur. Autrement dit, un volume de ciment anhydre produit d'abord une première couche d'hydrates en détruisant le ciment anhydre. La réaction se poursuivant, de nouvelles couches se forment en précipitant à l'extérieur du grain.

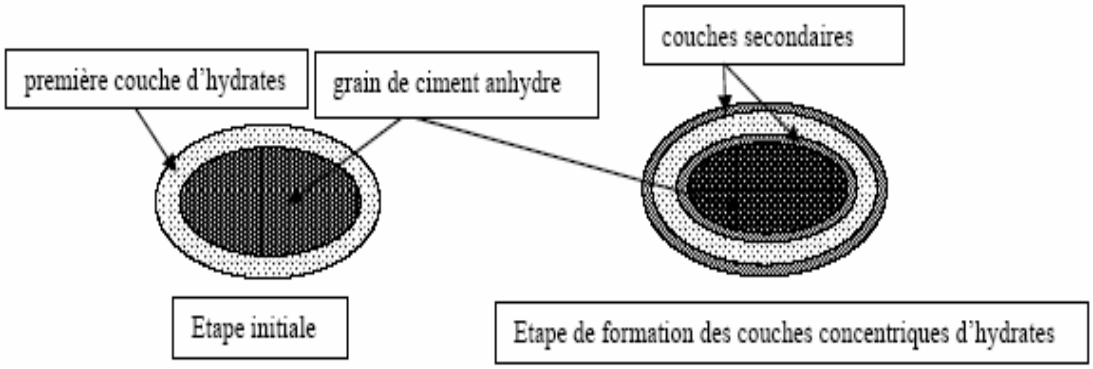


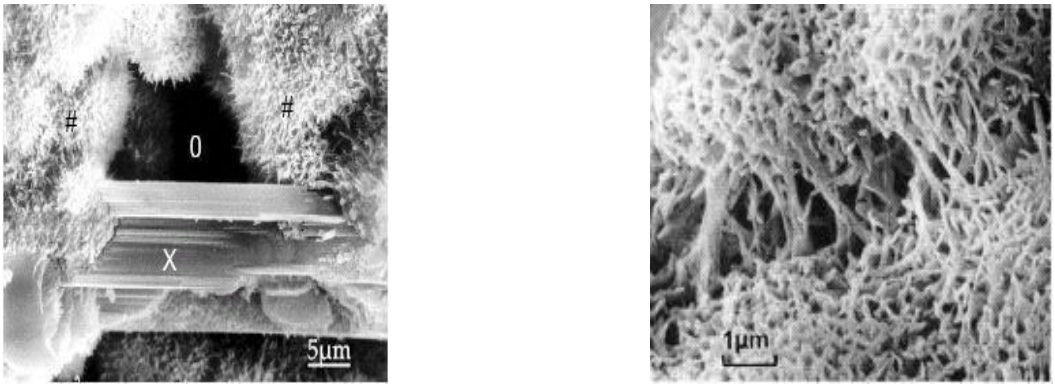
Figure 1.3 : Processus de développement des hydrates autour d'un grain de ciment anhydre [24].

Les produits d'hydratation et en particulier le gel CSH (figure 1-2) remplissent progressivement les espaces entre les grains anhydres occupés originellement par les molécules d'eau. Les grains hydratants finissent par se connecter et former ainsi une phase continue comportant des discontinuités à différentes échelles. Cette période d'hydratation se manifeste par une augmentation de la cohésion de la pâte et un durcissement du matériau. Cela se traduit par un développement considérable de la résistance mécanique [25, 26].

Les « cristaux de silicates de calcium hydratés » s'assemblent pour former une structure amorphe que certains nomment de fait : gel CSH. La morphologie de cette structure évolue au cours de l'hydratation. Diamond (S.) [27] propose une classification des différents « type de CSH ».

Type I : CSH fibreux que l'on observe aux jeunes âges ou dans des pâtes fortement diluées sur les grains de C3S ;
Type II : CSH en réseaux réticulé ;
Type III : CSH en grains ou en lattes de quelques centaines de micromètres ;
Type IV: les produits internes ou « inner-products », dont la formation débute aux tous premiers stades de l'hydratation du C3S.

Il semblerait en définitive que ces différentes « morphologies » correspondent à des conditions particulières de gâchage (CSH fibreux favorisés par un E/C important) ou à divers degrés de maturité de la pâte, le gel se structurant de façon à être de plus en plus dense au cours de l'hydratation. La figure I.9 illustre les deux premiers types de CSH.



(a) (b)

Figure 1.4 : CSH fibreux avec Cristal de Portlandite (X) entre des CSH (#), La porosité est repérée par (O), (a) [28] et les CSH forment un réseau réticulé (b) [9].

Il semblerait en particulier que la résistance en compression est tributaire du développement de ces hydrates et de leur degré de connexion dans l'espace qui leur est imparti. Un point important dans la cinétique d'hydratation d'un ciment est le passage du comportement 'fluide' au comportement 'solide' de la pâte, cet instant est nommé la prise. Elle correspond au moment où il y a une percolation mécanique de phases solides. Cette percolation mécanique est apportée par les hydrates, et en particulier par les CSH, mais aussi localement, par la Portlandite qui peut jouer le rôle de ponts d'hydrates (figures 1.4 et 1.5).

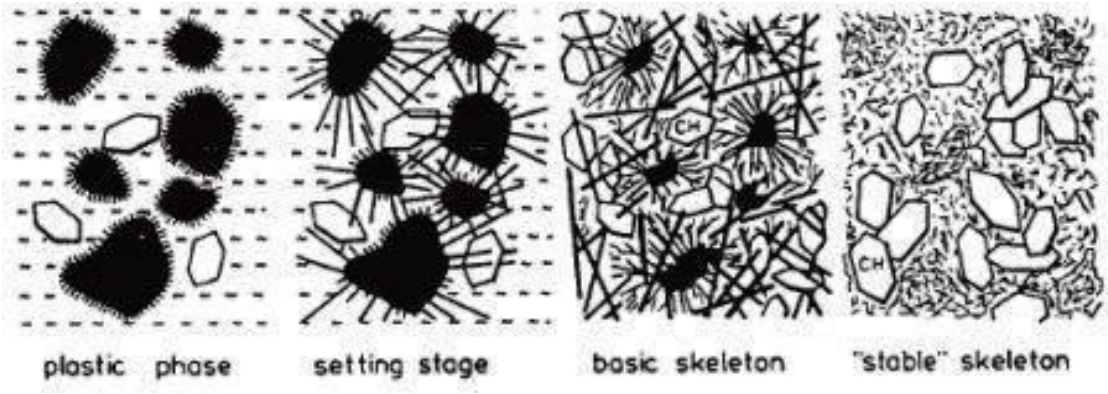


Figure 1.5 : Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, d'après F.W. Locher [29].

- **Etats de l'eau dans la pâte de ciment durcie :**

Certains modèles traitant de la structure de la pâte de ciment durcie [21, 23, 30, 31] décrivent l'état de l'eau dans la structure du CSH sous trois formes (figure 1.6) qui sont (par ordre décroissant d'énergie de liaison avec le solide) :

- L'eau hydroxylique : ce sont les hydroxyles –OH liés soit à des atomes Si soit à des atomes Ca.
- L'eau inter feuillets : elle est fixée avec les hydroxyles par des ponts hydrogènes
- L'eau adsorbée inter lamellaire : c'est l'eau située entre les lamelles. Elle est soumise

au champ des forces émanant des lamelles.

- L'eau libre : cette eau échappe aux forces superficielles de la phase solide. En excès par rapport à l'eau nécessaire à l'hydratation, elle occupe les pores capillaires et les macros pores (de l'ordre de quelques millimètres). Elle est la première à migrer lorsque les échanges hygrométriques sont possibles avec le milieu ambiant.

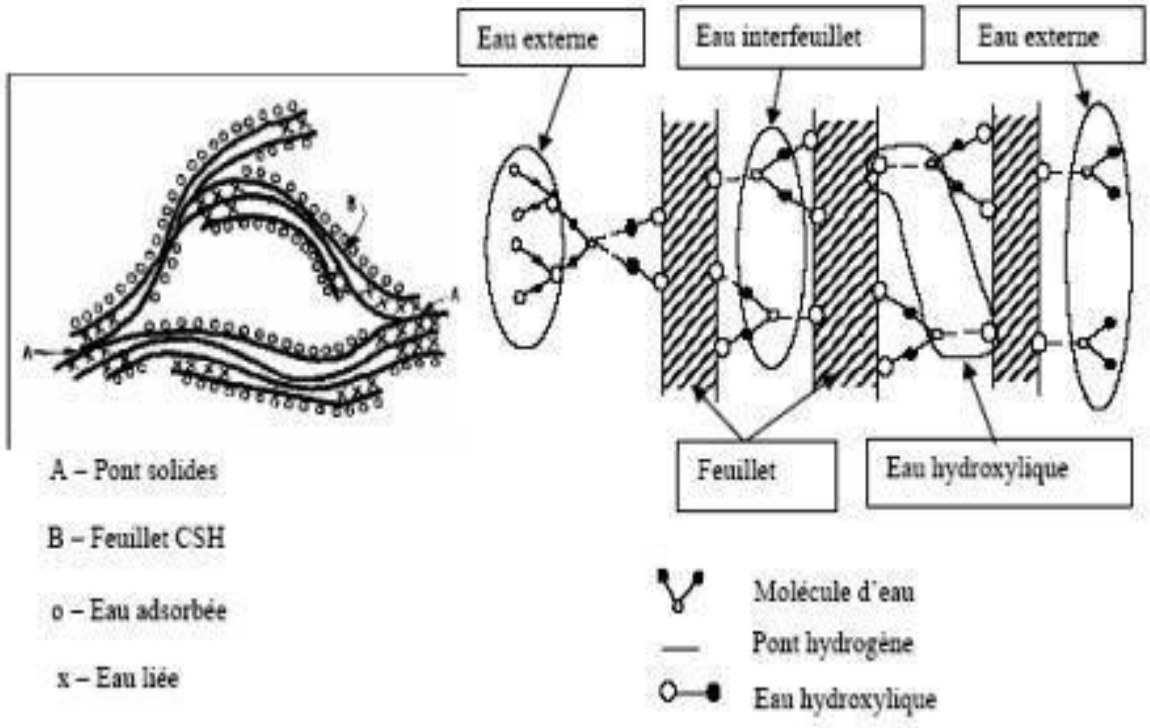


Figure 1.6 : Microstructure et configuration de l'eau dans le CSH, (Sur l'image de gauche d'après Feldman et Sereda [22] et Sur l'image de droite d'après R. Sierra [32]).

1.7.4.2 Formation de la Portlandite (Ca (OH)2⇒ CH) :

La Portlandite est composée de feuillets d'octaèdres de calcium reliés entre eux par des arêtes. La maille est hexagonale avec a =3.593*10-9m, c = 4.909*10-9m [19]. Les forces agissant entre les feuillets sont minimales. D'autres forces interviennent mais sont négligeables, nommées «ponts hydrogène ».

Les adjuvants affectent beaucoup la morphologie de CH spécialement le rapport c/ a (rapport de maille). La figure I.14 illustre une seule couche de CH où les petites cordes représentent les atomes de Ca, les grandes cordes vides et pleines représentent les atomes d'oxygène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés [33].

La Portlandite se développe dans l'espace libre entre les grains de ciment, et préférentiellement autour des granulats dans le cas de mortiers ou de bétons [14]. Le développement des autres hydrates finit par enrober la Portlandite qui se trouve finalement confinée dans le gel CSH. Inclusion fragile au sein du liant, sa croissance en milieu confiné développe des contraintes internes qui pénalisent la résistance mécanique du matériau.

1.7.4.3 Formation de l'Ettringite :

Les réactions chimiques de la formation de l'ettringite sont décrites dans la section (I.3.2b) hydratation de C3A. L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles (à base hexagonale) (cf. figure I.15-a), souvent rayonnant autour des grains de ciment anhydre (non expansive). La forme et la taille de l'ettringite dépendent directement de la nature des ions dans la phase interstitielle, de la concentration de Ca(OH)2 et de la température ambiante. Dans certains cas, la formation d'ettringite peut s'accompagner de gonflement.

Cinq explications existent concernant le gonflement de l'ettringite (LI, 34) :

1. Expansion par croissance cristalline,
2. Gonflement lié à l'absorption d'eau par les particules d'ettringite [35],
3. Gonflement lié à la pression de cristallisation de l'ettringite,
4. Expansion par pression osmotique sur une membrane semi-perméable entre la phase interstitielle et la surface des grains anhydres,
5. Gonflement par formation de mono sulfo aluminate de calcium hydraté [36]. La Photo I.15-b présente une ettringite expansive.

1.8 Conclusion :

La réaction d'hydratation du ciment combine les réactions d'hydratation des principaux composants du clinker et, éventuellement, celles de ses composants secondaires. Cependant, les réactions sont plus complexes du fait des interactions chimiques et thermiques qui se produisent au cours du processus d'hydratation et du fait des impuretés présentes dans la solution solide qui influencent beaucoup l'hydratation de chaque phase.

Un des arguments souvent avancé en faveur de l'utilisation des ajouts minéraux est qu'ils permettent d'économiser de l'énergie et de préserver les ressources naturelles comparées au ciment Portland. Cet argument est en partie juste, mais le principal argument en faveur de l'incorporation de ces matériaux dans les mortiers et bétons est en réalité qu'ils apportent des avantages techniques considérables. En effet, ils affectent la cinétique de la réaction d'hydratation, améliorent les caractéristiques physiques des mortiers et bétons à l'état frais et contribuent positivement aux résistances mécaniques des mortiers et bétons à l'état durci et ceci en raison de leur composition chimique, de leur réactivité, de leur granulométrie ainsi que de la forme de leurs éléments.

CHAPITRE II

Effets des ajouts minéraux sur les performances mécaniques et la durabilité des matériaux

2.1 Introduction :

Arriver à pouvoir garantir une stabilité, une maîtrise des propriétés mécaniques d'un ouvrage dans son environnement et dans le temps est un grand enjeu du Génie Civil.

Le développement durable, concerne les structures futures et les réalisations actuelles. Il implique à la fois une prise en compte du comportement durable constituant la structure et un suivi de l'ouvrage au cours de son exploitation. Le but est de pouvoir garantir une durée de vie d'un ouvrage autrement que par des critères conventionnels.

Il est essentiel que chaque structure en béton puisse se conserver avec résistance et continuer de remplir sa fonction tout au long des durées de vie. Le béton doit être en mesure de résister aux mécanismes de détérioration aux quels il peut être exposé. On dit d'un tel béton qu'il a une bonne durabilité.

Le concept de durabilité ne signifie pas une durée de vie infinie, pas plus qu'il ne signifie que le béton doit résister à n'importe quelle agression. De plus, on constate de nos jours que, dans certains cas, un entretien régulier du béton est nécessaire.

La durabilité des ouvrages en béton est une caractéristique très importante, surtout pour les ouvrages importants de génie civil (ponts, silos, réservoirs, barrages, enceintes nucléaires….), car en cas de dégradations de tels ouvrages, les conséquences seront néfastes voire graves, sur les couts de réparation, la limitation de la durée de vie de l'ouvrage, et dans des cas extrêmes la ruine partielle ou totale de l'ouvrage. S'occuper des facteurs qui peuvent affecter la durabilité des ouvrages, leur économie et leur sécurité, est impératif lors de la conception et de l'élaboration de ces ouvrages.

Si on exclut, d'une part les événements accidentels, et d'autre part les effets à long terme des sollicitations mécaniques, tels que la fatigue engendrée par des sollicitations répétées ou le fluage pouvant causer des pertes de précontrainte ou encore l'abrasion, la durée de vie des ouvrages en béton armé ou précontraint peut être diminuée à cause de :

1- la pénétration d'agents agressifs.
2- les réactions chimiques internes, mettant en jeu des espèces issues du milieu environnant ou déjà présentes dans le matériau, telles que les attaques sulfatiques, sources de gonflement et de fissuration du béton.

L'altération est un phénomène physico-chimique destructif du ciment durci, un ciment est dit stable chimiquement s'il supporte l'agressivité du milieu et donc on peut dire que la durabilité peut être définie comme la résistance du ciment ou du béton aux agressions chimiques, physico-chimiques ou physiques, en maintenant son comportement et ses performances dans de bonnes conditions desservies prévu pour l'ouvrage.

La corrosion du ciment ou sa détérioration dépend de certains phénomènes très complexes, engendrés par des causes et agissant simultanément ou successivement.

On doit préciser que l'attaque chimique du ciment nécessite la présence d'eau ou tout au moins d'une certaine humidité et quelques milieux agressifs divers sont très généralement

liquides (solution aqueuse) eaux des sols, eaux de surface, eaux de mer…..etc., contenant des acides, des sulfates, des sulfures, de magnésium, d'ammonium et même des composés organiques….etc.

La possibilité et l'intensité de l'attaque chimique dépendent, d'une part de la solubilité, des concentrations et du pouvoir de dissociation dans le milieu agressif; d'autre part des conditions dans lesquelles elle se déroule.

Les propriétés du béton ont une influence directe sur la durabilité de l'ouvrage facteurs liés à la conception de l'ouvrage [37].

La logique veut que pour fabriquer un ouvrage durable, il faut utiliser un matériau durable.
Les caractéristiques du béton qui contrôlent sa durabilité peuvent être regroupées ainsi :

(A) ⟶ Le choix des matériaux.
(B) ⟶ La formulation du béton.
(C) ⟶ La cure du béton.
(D) ⟶ Facteurs liés à la mise en œuvre de l'ouvrage.
(E) ⟶ Facteurs liés à la conception de l'ouvrage.

2.2 La perméabilité :

Les trois principaux fluides qui peuvent pénétrer dans le béton et mettent en cause sa durabilité sont: l'eau pure ou contenant des ions agressifs, le gaz carbonique et l'oxygène.

Ils peuvent se déplacer au travers du béton de différentes manières, mais tous les mouvements dépendent principalement de la structure de la pâte de ciment.

La durabilité du béton dépend largement de la facilité avec laquelle les fluides, quels qu'ils soient, peuvent pénétrer et se déplacer à l'intérieur du béton; c'est ce qu'on appelle communément la perméabilité du béton. Elle se définit comme l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression, elle s'exprime au moyen de la relation de DARCY.

$$\mathbf{Q} = -\mathbf{K}\,\frac{\mathbf{A}}{\mu} * \frac{\mathbf{dP}}{\mathbf{dZ}}$$

Avec:
- $\mathbf{Q}$ = débit volumétrique (m^3/s) du fluide de viscosité μ
- $\mathbf{K}$ = perméabilité du milieu
- $\mathbf{A}$ = aire apparente du matériau (m^2)
- $\frac{\mathbf{dP}}{\mathbf{dZ}}$ = gradient de pression

La perméabilité du béton est un paramètre fondamental contrôlant la durabilité des structures. La perméabilité du béton et celle de la pâte de ciment hydratée lié eaux caractéristiques du réseau de pores capillaires qui influencent la perméabilité.

Parmi les principales caractéristiques du réseau de pores capillaires qui influencent la perméabilité, on distingue : **la porosité.**

Le béton durci courant présente une porosité de 10 à 12% due à la présence de pores inclus dans la texture même des hydrates, et de capillaires qui se développent dans la structure des grains. Les capillaires, qui sont dimensionnellement les plus importants, ne dépassent pas un diamètre de quelques microns. Les pores des hydrates sont 10 à 100 fois plus petits.

Le comportement du béton et son évolution ont montré, dès l'origine, l'influence de la porosité sur la résistance (relatif on établie par Ferret). Mais les corrélations entre durabilité et résistances mécaniques, entre absorption d'eau et résistance eau gel, ou perméabilité et carbonatation a été mises en évidence plus récemment.

Il est aujourd'hui admis que la réduction de la porosité du béton, qui est, entre autre la condition pour réaliser des bétons de hautes performances, est requise pour l'amélioration de la résistance du béton, aussi bien d'un point de vue mécanique que vis-à-vis d'agressions d'ordre physico-chimique. La réduction de la porosité du béton dépend principalement de sa conception et de sa mise en œuvre. Trois facteurs sont prépondérants dans la conception d'un béton de faible porosité :

- Un dosage en ciment adéquat.
- Une faible teneur en eau.
- Une granulométrie comportant des éléments fins, éventuellement actifs, en quantité suffisante pour remplir les espaces entre les plus gros granulats.

Les progrès réalisés dans la connaissance des adjuvants ont permis d'élaborer des plastifiants qui autorisent des réductions importantes de la teneur en eau sans diminuer la plasticité du mélange.

2.3 L'absorption :

L'absorption est la tendance du béton à prendre l'eau en l'absence d'une pression hydraulique externe. Ceci est censé se produire presque totalement dans les pores capillaires en dehors du gel. L'eau liquide est tirée dans ces pores par la tension superficielle, juste comme l'eau se lèvera dans un capillaire de verre. L'absorption est le mécanisme principal par lequel le béton sec ou partiellement sec prend l'eau. Si l'eau contient des produits chimiques nocifs, ceux-ci pénétreront également dans le béton [38]. Plus les pores sont petits, plus l'aspiration est grande.

2.4 L'alcali réaction :

La réaction alcali silice est une pathologie des bétons qui se caractérise par une réaction chimique entre la silice amorphe ou mal cristallisée contenue dans les granulats réactifs et certains ions de la solution interstitielle. Les conséquences macroscopiques de la réaction sont le gonflement d'ouvrages atteints qui entraînent la fissuration et la chute des caractéristiques mécaniques du béton. Ces phénomènes sont préoccupants pour les gestionnaires des structures atteintes car ils mettent en péril la sécurité des personnes et l'exploitation des ouvrages.

De plus, il n'existe aucun moyen d'arrêter la réaction. Ainsi la prédiction de l'évolution du gonflement et des dégradations des ouvrages atteints et l'évaluation de l'efficacité et de périodicité des opérations d'entretiens ont des points cruciaux [39, 40].

Il existe trois types de réactions alcali granulats :

2.4.1 La réaction alcali carbonate: elle implique des granulats contenant des inclusions argileuses, le mécanisme de gonflement est lié à l'absorption d'eau des argiles.
2.4.2 La réaction alcali silicate: elle est semblable à la réaction alcali silice mais de cinétique plus lente, elle est très rare.
2.4.3 La réaction alcali silice il s'agit de la plus courante, surtout si l'environnement est fortement humide et la teneur en alcalis du béton est élevée.

2.5 La carbonatation :

C'est une réaction entre le gaz carbonique (CO_2) existant soit en phase gazeuse, soit par suite ; dissolubilité dans l'eau (eaux pluviales) avec la chaux ($Ca(OH)_2$) libérée lors de l'hydratation des silicates bicalciques (C_2S) et tricalciques (C_3S) pour former le carbonate du calcium (CaCO3) appelé aussi calcite.

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O} \qquad \mathbf{(2.1)}$$

Cette réaction n'est pas en elle-même pathologique et doit être considérée comme une évolution normale du béton. Cependant, elle consomme peu à peu la réserve d'alcalinité du milieu assurée par la chaux, qui a un pH initial compris entre 12 et 13, et évolue vers la neutralité (pH-9). Conséquence : l'alcalinité n'est plus capable de maintenir la passivité du film d'oxyde. Une telle situation augmente considérablement la vulnérabilité des armatures aux phénomènes de corrosion, en particulier si des facteurs aggravants (sel, chlorures, eaux etc.) Se trouvent présents.

La progression de la carbonatation se fait de l'extérieur de l'ouvrage en contact avec l'air ambiant, vers l'intérieur, mais se trouve freinée par la formation des carbonates. La vitesse de progression de la carbonatation diminue donc avec la profondeur atteinte. Cette progression est en fait modifiée par des facteurs liés au béton lui-même à savoir: son dosage en ciment, son dosage en eau, sa porosité. L'humidité relative de l'air joue, en particulier, un rôle important: la vitesse de carbonatation est maximum pour une humidité relative de l'ordre de 60 %, pratiquement nulle en atmosphère sèche ou saturée.

2.6 La corrosion des armatures :

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même des environnements ou du système technique constitué par les deux facteurs. Ce phénomène, d'un caractère essentiellement chimique, a une très grande importance économique puisque actuellement, les pertes dues à la corrosion et les dépenses occasionnées par celle-ci dépassent largement des milliards de dollars par an. Au niveau mondial, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, soit 5 tonnes par secondes.

Dans des conditions normales, les armatures enrobées de béton sont protégées contre la corrosion par un phénomène de passivation qui résulte de la création, à la surface du métal, d'une pellicule protectrice de ferrite Fe_2O_3CaO. Cette pellicule est formée par l'action de la

chaux libérée par les silicates de calcium sur l'oxyde de fer. Tant quel a présence de chaux maintient la basicité du milieu entourant les armatures, celles-ci sont protégées. Plusieurs agents peuvent neutraliser cette protection: le gaz carbonique, les chlorures, les sulfates, mais aussi l'eau pure.

La plus ou moins grande rapidité d'action de ces divers agents est en relation directe avec la porosité du béton et avec la présence de fissures qui favorisent la diffusion des gaz ou de liquides agressifs.

Selon Mamillan [41] l'évolution de la corrosion des armatures du béton s'effectue généralement en deux étapes :

Première étape : Au départ, l'acier est stabilisé par la couche de passivation qui empêche la formation de la rouille. Puis durant la phase de l'amorçage, les espèces néfastes vis-à-vis de la corrosion pénètrent dans le béton et l'acier se dé passive alors progressivement. Cette dépassivation peut être engendrée par de nombreux facteurs dont la carbonatation et la pénétration des ions de chlorure.

Deuxième étape : Les oxydes et hydroxydes produits par des réactions d'oxydation à la sur face du métal s'accumulent. La formation de ces produits d'oxydation va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage du béton.

2.7 La lixiviation en eau douce :

La phase interstitielle contenue dans le béton a un pH très élevé. Si le béton se trouve au contact d'une eau douce, très peu chargée en ions, et donc de pH plus faible que celui de la solution interstitielle, la pâte de ciment durcie se trouve en déséquilibre avec ce milieu. On constate alors une lixiviation progressive des hydrates se traduisant par une décalcification de la pâte: dissolution de la portlandite et attaque progressive des C-S-H [42]. Ce phénomène est lent (quelques centimètres pour plusieurs centaines d'années) et ne pose problème que dans le cas où le béton est potentiellement au contact permanent avec l'eau douce. La lixiviation entraîne une variation très importante de la porosité et donc une variation forte des propriétés de transfert, notamment la diffusivité.

Les propriétés mécaniques sont également affectées: on constate par exemple que la résistance à la compression chute fortement [43]. Les autres propriétés mécaniques comme le module d'élasticité et la résistance en flexion sont affectées [44].

Les cinétiques de dégradation sont très variables et dépendent en particulier du matériau et de l'environnement aqueux. Par exemple, Badouix [45] rapporte que pour des durées d'exposition et un environnement agressif comparables (53 et 66ans), les couches superficielles dégradées du barrage de saint Etienne du Vigan et de l'écluse de Kremb ont pour épaisseur respectives 6 à8mm d'une part, et 1à3mm d'autre part. Cet écart est imputé aux ciments utilisés, un CEMI/CPA pour le barrage et un CEM II/CPJ pour l'écluse.

Y. Fujiwara [46] a montré que la présence d'ions dissous dans l'eau modifie aussi fortement les cinétiques de dégradation de béton enfouis dans un sol. En effet, certains de ces bétons, âgés de 60 à 100 ans, ont été dégradés sur quelques centimètres en présence d'une eau saline, soit des épaisseurs dix fois plus importantes qu'en eau douce.
Des études précédentes [42,44] 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.

La variation de porosité (et donc des autres caractéristiques) dépend notamment de la quantité de portlandite présente. L'utilisation d'un ciment aux cendres volantes ou l'ajout de fumée de silice, en réduisant la quantité de portlandite, permet en général d'améliorer la résistance à la lixiviation et à réduire la chute de résistance [43]. Un rapporteur/liant plus bas permet également de diminuer la vitesse de lixiviation.

2.8 Action des sels :

De très nombreux sels attaquent la pâte de ciment durcie en formant des sels solubles dans l'eau, lesquels sont lessivés. Tous les sels de magnésium, à l'exception du sulfate de magnésium très difficilement soluble dans l'eau sont ainsi à même de remplacer les ions de calcium dans la pâte de ciment durcie. Il se forme à la surface du béton de l'hydroxyde de magnésium et des silicates de magnésium, qui empêchent une autre attaque. L'hydroxyde de magnésium se présente toutefois sous forme de masse molle, gélatineuse, qui est emportée par l'eau coulant plus rapidement [47]. Les sels d'ammonium dissolvent sur tout le $Ca(OH)_2$ de la pâte de ciment durcie, ce qui engendre de l'ammoniac. Pour le chlorure d'ammonium, la réaction est par exemple :

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + 2(NH_4)CI \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3} \qquad \mathbf{(2.2)}$$

Hydroxyde de calcium + chlorure d'ammonium chlorure de calcium + ammoniac

L'ammoniac libéré, une base se dissout dans l'eau. Il n'attaque pas le béton. Le carbonate d'ammonium et le fluorure d'ammonium, qui engendreraient du carbonate de calcium et de fluorure de calcium, des composés difficilement solubles, ne sont pas dangereux pour la pâte de ciment durcie [47]. Contrairement à l'armature, la pâte de ciment durcie n'est altérée par les ions de chlorure que s'ils sont fortement concentrés. Dans l'eau de gâchage, les chlorures accélèrent l'hydratation du clinker Portland encore existant. Par réaction avec les aluminates hydratés, les ions de chlorure se transforment en chloroaluminates difficilement solubles, par exemple $3CaO.Al_2O_3.H_2O$, partiellement fixés dans le béton.

2.9 Action des bases :

Les bases sont en général peu nuisibles pour le béton. Les bases fortes, telles que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, réagissent toutefois avec les composés d'aluminates hydratés, en particulier avec l'aluminium tri calcique hydraté.

Le ciment Portland ne contenant que peu d'aluminates, ses réactions sont d'importance secondaire. Avec l'hydroxyde de sodium, on a observé que des solutions à 10% avaient pour effet d'augmenter la résistance ce n'est qu'à partir de concentrations à 25% que les bases entraînent d'importantes pertes de résistance [48].

2.10 **Action des sulfates :**

Le béton est un matériau poreux. L'eau de l'extérieur peut pénétrer dans son réseau de pores et de capillaires et apporter avec elle des ions agressifs qui peuvent réagir avec les hydrates et changer leur structure.

Lorsqu'il s'agit d'une attaque par les sulfates provenant de l'extérieur, il ya formation de couches de gypse et d'ettringite secondaire ainsi que la thaumasite à partir de la surface exposée aux sulfates. L'attaque par les sulfates externes est souvent combinée avec l'attaque par le cation correspondant, selon la provenance des sulfates, qui peuvent réagir avec certains granulats ou fillers, ou avec les C-S-H ou la portlandite, et contribuer davantage à la dégradation du béton. De plus, l'attaque par les sulfates externes peut être combinée à une attaque par l'acide ce qui accélère également la destruction de la pâte hydratée.

Lorsqu'il s'agit d'une attaque interne par les sulfates, ces derniers proviennent presque uniquement des sulfates de calcium qui se trouvent dans le béton dès sa confection. Par conséquent, ces sulfates sont uniformément répartis dans la pâte hydratée et le seul produit expansif de la réaction est l'ettringite. L'ettringite secondaire qui est le résultat d'une attaque par les sulfates externes, n'est pas seule à endommager le béton, c'est plutôt la formation du gypse qui contribue à la fissuration, la lixiviation et le délaminage des couches superficielles.

2.10.1 Mécanismes d'attaques :

Les sulfates peuvent détériorer le béton selon deux mécanismes physico-chimiques :

- Expansion
- Perte des propriétés liantes des C-S-H

Les aluminates et la portlandites ont les deux produits les plus sensibles à l'attaque par les sulfates [49].

- **Cas de sulfate de sodium (Na_2SO_4)**

1. Formation de gypse secondaire:

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4.2H_2O + 2NaOH} \qquad \mathbf{(2.3)}$$

NaOH: alcalinité élevée ⟶ Stabilisation des C-S-H

$CaSO_4.2H_2O$: produit expansif mais qui se forme uniquement dans les espaces internes de la pâte de ciment hydraté (pas ou peu d'expansion).

2. Formation d'ettringite secondaire:

A partir du C_3A anhydre résiduel

$$\mathbf{C_3A + 3\ CaSO_4.2H_2O + 26H_2O \longrightarrow C_3A.3CaSO_4.32H_2O} \qquad \mathbf{(2.4)}$$

A partir des aluminates hydratés (mono sulfo aluminate)

$$C_3A.\ CaSO4.\ 18H_2O + 2Ca(OH)_2 + 2SO_4 + 12H_2O \longrightarrow C3A.3CaSO4.32H2O \quad (2.5)$$

- **Cas de sulfate de magnésium $MgSO_4$** (double action)

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 \longrightarrow CaSO_4 + Mg(OH)_2 \quad (2.6)$$

$Mg(OH)_2$: brucite caractérisée par une faible solubilité et un faible pH

$$C_3A + 3CaSO_4.2H_2O + 26H_2O \longrightarrow C_3A.3CaO_4.32H_2O \text{ (expansive)} \quad (2.7)$$

Substitution des ions Ca^{2+} par les ions Mg^{2+} dans les C-S-H:

$$C\text{-}S\text{-}H + MgSO_4 \longrightarrow CaSO_4.2H_2O + (C, M)\text{-}S\text{-}H \text{ (cohesion faible)} \quad (2.8)$$

Etant donné la très faible solubilité du $Mg(OH)_2$, cette réaction se poursuit jusqu'à ce qu'elle soit terminée de sorte que, dans certaines conditions, l'attaque par le sulfate de magnésium est plus sévère que celle des autres sulfates.

Une réaction ultérieure entre le $Mg(OH)_2$ et le gel de silice est possible et peut aussi provoquer une détérioration des C-S-H [49].

Le gypse formé occupe un volume plus grand que la portlandite, sa formation causant ainsi le gonflement et la fissuration de la pâte. Lorsque la concentration en sulfates est assez élevée, le gypse restera stable et de nouveaux cristaux de gypse continueront à se former. Cependant, lorsque l'apport des sulfates est faible, le gypse sera dissous en libérant des ions SO_4^{2-} qui, en réagissant avec des aluminates, formeront de l'ettringite. Cette dernière occupe plus de place que les composants solides à partir desquels elle se forme, causant ainsi l'expansion [50].

Lors d'une attaque du béton par des sulfates externes, sa dégradation se produit par la formation d'ettringite ou de gypse et par la pression et la fissuration conséquentes.

2.11 Action des acides :

2.11.1 Sources des acides :

Les effluents des fours utilisant des combustibles riches en soufre et effluents des industries chimiques peuvent contenir de l'acide sulfurique. La décomposition des matières organiques dans les égouts, les silos ou dans les réservoirs d'entreposage peut conduire à la formation de H_2S (gaz) qui peut être transformé en acide sulfurique par l'activité bactérienne.

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

Le béton peut être attaqué par des liquides dont le pH est inférieur à 6.5, mais cette attaque ne devient grave que pour des pH inférieur à 5.5 ; en dessous de 4.5, l'attaque devient très sévère.

Le béton est aussi attaqué par l'eau contenant de CO_2 libre, telles les eaux minérales, qui peuvent aussi contenir du sulfure d'hydrogène. Tout le CO_2 n'est pas agressif par ce qu'une partie de ce CO_2 est nécessaire pour former et stabiliser le bicarbonate de calcium dans la solution.

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

Quoi que les eaux usées domestiques elles-mêmes soient alcalines et n'attaquent pas le béton, on a observé dans plusieurs cas, d'importants désordres dans des égouts, en particulier à des températures assez élevées, lorsque des composés contenant du soufre sont transformés en H_2S par des bactéries anaérobies.

Ce composé n'est pas en lui-même un agent destructeur, mais il est dissout par le mince film d'humidité recouvrant la surface du béton et subit une oxydation par les bactéries anaérobies, ce qui produit finalement de l'acide sulfurique. L'attaque apparaît donc au dessus de l'eau à l'intérieur de la canalisation. La pâte de ciment durci est dissoute graduellement provoquant une détérioration progressive du béton. Une forme d'attaque assez similaire peut survenir sur les réservoirs de stockage pétroliers en haute mer.

L'acide sulfurique est un acide très agressif qui réagit avec la chaux libre Ca $(OH)_2$ dans le béton et forme une gypse ($CaSO_4.2H_2O$). Cette réaction est associée à une augmentation du volume du béton par un facteur de 2.2. Une action bien plus destructive est la réaction entre l'aluminate de calcium et les cristaux formés de gypse. Ces deux produits forment l'ettringite ($3CaO.AI_2O_3.3CaSO4.32H_2O$) moins soluble de produit de réaction.

Ces composés très expansifs causent la pression interne dans le béton, qui mène à la formation de fissures. La surface corrodée devient molle et blanche. Quand la corrosion continue, la structure en béton corrodé perd sa propriété mécanique. La diminution du dosage du ciment dans le béton peut être bénéfique, à condition, bien sur, que la masse volumétrique du béton reste intacte.

2.11.2 Mécanisme d'attaque :

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

Acide X + CH ⟶ CX + H **(2.9)**

acide hydroxyde de calcium Sel de calcium eau

Par exemple :

$$\mathbf{2HCl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O} \quad \textbf{(2.10)}$$

acide chlorhydrique hydroxyde de calcium chlorure de calcium eau

$$\mathbf{2HNO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O} \quad \textbf{(2.11)}$$

acide nitrique hydroxyde de calcium nitrate de calcium eau

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

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

$$\mathbf{H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(SO_4) + 2H_2O} \quad \textbf{(2.12)}$$

acide sulfurique + hydroxyde de calcium sulfate de calcium + eau.

(Le produit de sulfate de calcium contribue à l'attaque de sulfate).

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

Les attaques acides sont, dans leur principe, similaires au phénomène de lixiviation. En effet, l'acide réagit avec la portlandite qui est dissoute, puis avec les autres hydrates qui sont décalcifiés.

La nocivité de l'attaque acide dépend essentiellement de la solubilité du sel formé par réaction avec la portlandite. Par exemple, pour l'acide oxalique on a :

$$\mathbf{(COOH)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(COO)_2 + 2H_2O} \quad \textbf{(2.13)}$$

Le sel formé (oxalate de calcium) est insoluble dans l'eau et donc le béton n'est pas endommagé, c'est aussi le cas avec les acides phosphoriques et tartriques

Dans d'autres cas, comme celui de l'acide acétique on a :

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + 2H_2O \quad (2.14)$$

Le sel formé (acétate de calcium) est très soluble dans l'eau. Comme dans le cas de la lixiviation, la porosité augmente alors et on observe une altération des propriétés du béton. Parmi les acides fonctionnant sur ce modèle, on citera également les acides, lactiques et formiques, issus par exemple de l'industrie agro-alimentaire.

Le cas de l'acide carbonique (solution aqueuse de CO_2) est un peu particulier. En effet, comme dans le cas du CO_2 sous forme gazeuse, l'acide carbonique réagit avec la portlandite pour former de la calcite. Mais, s'il ya du CO_2 en excès et si l'eau est douce, la calcite va réagir avec l'acide carbonique pour donner du bicarbonate de calcium très soluble dans l'eau, il ya alors lixiviation. L'agressivité d'une eau contenant du gaz carbonique dépend donc de la quantité de gaz dissous et de la dureté de l'eau.

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2H2O \quad (2.15)$$

Dioxyde de Carbonne calcite

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \longrightarrow CaH_2(CO_3)_2 \quad (2.16)$$

Dioxyde de Carbonne bicarbonate de calcium

2.12 Influence des ajouts sur les performances mécaniques :

Tan et Pu [51] ont étudié l'effet des cendres volantes finement broyées (FGFA), du laitier de hauts fourneaux (FGGBS) et de leur combinaison sur la résistance à la compression. Ils ont trouvé que l'incorporation de 20% FGFA ou de FGGBS peut de manière significative augmenter la résistance à la compression du béton après 3 jours. Ils ont constaté aussi que la résistance à la compression du béton incorporant la combinaison de 10% FGFA et 10% FGGBS est plus élevée que celle du béton de FGFA et du béton de FGGBS (tableau 2.1).

	1 jour	**3 jours**	**28 jours**	**56 jours**
Ciment	39.0	53.8	60.6	73.8
Ciment + 20% FGFA	37.3	51.4	79.3	81.1
Ciment + 20% FGGBS	37.7	57.4	79.9	82.3
Ciment + 10% FGFA+10% FGGBS	41.6	60.7	80.7	86.0
Ciment + 6,6% fumée de silice	44.7	60.8	81.2	86.4

Tableau 2.1: Résistance à la compression des bétons à différents âges (MPa) [51]

Bai et Al [52] ont étudié le développement de la résistance du béton contenant les cendres volantes pulvérisées (PFA) et le méta kaolin (MK). Ces auteurs ont trouvé que les rôles joués par PFA et MK dans le développement de résistance, en particulier au jeune âge, peuvent être combinés pour produire des mélanges efficaces pour le ciment. Aux courtes périodes de cure, seulement les mélanges avec les faibles niveaux de substituant de ciment Portland et les rapports élevés de MK/PFA donnent des résistances au-dessus du contrôle. Cependant, après 90 jours de cure, les mélanges avec les niveaux élevés de substituant de ciment Portland et les rapports faibles de MK/PFA donnent également des résistances au-dessus du contrôle.

Khan et Lynsdale [53] ont étudié l'effet des systèmes de ciment binaires et ternaires à base de ciment Portland ordinaire (OPC), les cendres volantes pulvérisées (PFA) et les fumées de silice (FS) sur les performances des bétons. Ils ont constaté quel 'incorporation de 8-12% de fumée de silice rapportait les valeurs optimales de résistance. L'incorporation de FS a augmenté la résistance au jeune âge pour tous les mélanges, compensant la perte de résistance causée par l'incorporation de PFA. Les mélanges de béton contenant 30% PFA et plus avec ou sans FS ne pouvaient pas atteindre la résistance du béton contrôle.

El-Khadiri et Al [54] ont étudié le comportement mécanique des mortiers contenant à la fois des cendres volantes et du calcaire (ajout inerte). Ils ont trouvé que la substitution du clinker par le calcaire a donné des meilleures résistances mécaniques que celles des mortiers contenant des cendres volantes.

Au jeune âge. Après 28 jours, le ciment contenant des cendres volantes a donné des résistances importantes. Du point de vue mécanique, ces auteurs ont opté pour un dosage optimal composé de 77.5% de clinker, 2%de gypse, 7.5% de cendres volantes et13% de ca1caire.

Menendez et al. [55] ont étudié le développement de la résistance des liants ternaires contenant des fillers calcaires et du laitier. Ils ont trouvé que la combinaison des fillers calcaire et du laitier de haut fourneau est complémentaire.

Les fillers calcaires améliorent la résistance du ciment au jeune âge tandis que le laitier de haut fourneau améliore la résistance à long terme par la réaction pouzzolanique qui raffine les systèmes de pore. Ils ont montré que le mélange de ciment ternaire offre un avantage par rapport aux ciments binaires et aux ciments Portland sans ajouts. Ces auteurs ont trouvé une combinaison optimale renfermant 70% de ciment Portland, 20% de laitier et10%de filler calcaire.

L'étude expérimentale faite par S.Bhanja et B.Sengupta de l'université de Kolkata à l'inde sur l'influence de la fumée de silice sur les performances mécaniques des bétons à haute performance (B.H.P) [56] a révélé que la résistance optimale à 28 jours pour la compression à été détectée à un taux de substitution variant de 15 à 25% avec un rapport E/L= 0.26.

2.13 Influence des ajouts sur l'absorption (sorptivité) :

Tasdemir [57] a étudié les effets combinés des additions et des conditions de cure sur la sorptivité et la résistance à la compression du béton de CPA42.5. Il a évalué le coefficient de sorptivité pour des bétons contenant des ciments avec les cendres volantes (FA), la poudre degrés (PS), la poudre de calcaire (LP) et de la fumée de silice (SF). Il a étudié aussi le coefficient de sorptivité et la résistance à la compression des bétons avec un CPA32.5. Il a

prouvé que les additions minérales sont bénéfiques pour l'augmentation et la réduction de l'absorption capillaire du béton.

Tsivilis et Al [58] ont étudié l'effet de l'addition du calcaire sur la sorptivité des bétons. Ils ont constaté que le béton contenant le ciment au calcaire a donné des valeurs de sotptivité légèrement plus basses, comparées au béton contenant le ciment sans ajout. Ils ont trouvé que la sorptivité du béton contenant le ciment au calcaire avarié de 0.220 à 0.238 mm/min^{05} avec l'augmentation du niveau de substitution du calcaire de 10 à 20%, alors que le béton contenant le ciment sans ajout a présenté une sorptivité de 0.237 mm/min. Ces auteurs ont conclu que l'addition de calcaire affecte d'une manière positive l'absorption de l'eau du béton. Ils ont noté que le coefficient de sorptivité estimé évalue seulement les grands pores capillaires, en raison de la grande valeur de E/C des bétons étudies.

Selon Khatib et Clay [59] l'absorption par l'action capillaire est un paramètre principal de la durabilité. Ils ont étudié l'absorption d'eau (WA) par immersion totale et par hauteur d'ascension capillaire de béton contenant des ciments à base de méta kaolin (MK) (0-20%).

Les résultats trouvés par ces auteurs prouvent que la présence du MK est considérablement avantageuse en réduisant l'absorption d'eau par l'action capillaire. Ils ont trouvé une réduction systématique d'absorption par l'action capillaire avec l'augmentation du contenu de MK en béton. Cette réduction est encore soutenue par l'examen visuel des spécimens. L'absorption par immersion totale, ce pendant, tend à augmenter légèrement avec l'augmentation du contenu de MK. Entre 14 et 28 jours de cure, il ya légère augmentation d'absorption par immersion totale et par hauteur d'ascension capillaire pour tous les bétons de MK. Ils ont conclu que la substitution partielle du ciment par le MK réduit la pénétration de l'eau dans le béton par l'action capillaire.

2.14 Influence des ajouts vis-à-vis des attaques sulfates :

Yeginobali et Dilek [60] ont évalué la résistance aux deux types de fumées de silice, des fours de ferrosilicium (FeSi) et de silico ferrochromium (FeSiCr) en utilisant deux méthodes d'essais ASTM C452 (mesure de l'expansion des barres de mortier) et ASTMC1012 (mesure de changement de longueur des barres de mortier). Ils ont utilisé des spécimens de mortier qui ont été immergés séparément dans des solutions de 10% Na_2SO_4et8.4% MgSO4.

Après avoir été soumis au changement de masse périodique, ces spécimens ont été testés à la compression à l'âge de 60 semaines pour évaluer leur détérioration relative vis-à-vis des spécimens gardés dans l'eau. Ils ont trouvé que les spécimens contenant la fumée de silice ont eu un plus petit changement de masse. Pour les spécimens immergés dans la solution 8.4% $MgSO_4$ la perte de masse s'est produite presque au début.

L'addition de fumée de silice a augmenté l'importance des pertes masse. Ils ont trouvé aussi, selon les valeurs de la résistance à 60 semaines (tableau 2.2), que les spécimens immergés dans l'eau et dans les solutions de sulfate, la fumée de silice a encore eu un effet bénéfique dans la solution de Na_2SO_4 et un effet néfaste dans la solution $MgSO_4$.

Type de ciments +FS	Rc28 MPa	Rc (60 semaines) MPa		
		Dans l'eau	10% Na_2SO_4	8.4% $MgSO_4$
NPC1+0%	36.5	64.8	52.5	57.3
NPC1+8%	42.5	66.7	60.8	40.9
NPC1+15%	53.5	73.2	66.9	30.1
NPC1+8%	38.3	56.9	49.2	40.8
NPC2+15%	38.3	74.1	64.4	40.6

Tableau 2.2: Résistance à la compression des spécimens [60].

O'Farrell et coll. [61] ont étudié l'expansion des mortiers contenant de la brique broyée, exposés à une solution de 2.1% de sulfate de sodium (Na_2SO_4). Ils ont utilisés quatre types de briques dont les compositions chimiques et minéralogiques sont différentes. Ils ont trouvé que les briques dont la phase vitreuse a une teneur élevée en calcium (CaO) ou une faible proportion de phase vitreuse ne devraient pas être employées comme pouzzolanes, et les briques avec une proportion élevée en verre de faible teneur en calcium font des pouzzolanes très efficaces.

Une étude faite par Janotka et Krajci [62] sur l'augmentation de la résistance aux sulfates des mortiers contenant 15% de zéolite (pouzzolane naturelle) au ciment, pour cela ils ont utilisé trois types de ciments: ciment Portland type CEMI42.5 (PC), ciment résistant aux sulfates (SRPC), et un ciment à base de zéolite naturelle (PPC). Ils ont laissé les mortiers dans l'eau pure et dans une solution de 5% Na_2SO_4 pendant 365 jours. Ils ont constaté une diminution de 32.6% de la résistance à la compression des mortiers de PC immergés pendant 365 jours dans la solution Na_2SO_4 comparés à ceux conservés dans l'eau. En revanche, ils ont observé une augmentation de 10% et 2.6% de la résistance à la compression des mortiers de SRPC et de PPC respectivement.

S.A. Hartshorn et coll.[63] ,identifient la présence de thaumasite après 126 jours d'exposition dans 1.8% de solution de $MgSO_4$ d'un mortier de ciment Portland avec ajout de 35% de calcaire. En plus de la thaumasite ils trouvent aussi le gypse et la brucite sur la couche de surface ceci est révélé par les images électroniques, les rayons X et la DSC (analyse calorimétrique différentielle).

Mulanga et coll [64] ont substitué le ciment Portland par l'addition des cendres volantes et ils ont suivi l'effet de cet ajout sur la résistance des mortiers aux attaques chimiques sulfatiques. Les échantillons ont été exposés à une solution de 5% Na_2SO_4. Ils ont trouvé, après 84 jours d'immersion, que les expansions des échantillons de mortiers contenant 30%, 40% et50% de cendres volantes sont inférieures à l'expansion des mortiers témoins.

Selon l'étude de Torres et coll [65], l'incorporation des fillers calcaires comme substitution au ciment sans ajouta affecté négativement la résistance au sulfate de magnésium des éprouvettes de mortiers. En augmentant le pourcentage de substitution, le prisme de mortier est plus

affecté par rapport au prisme contenant du ciment sans ajout. Selon Torres, ce comportement est du a la formation de la thaumasite qui est très importante dans les ciments contenant des fines calcaires. Les analyses aux rayons X ont montré l'accroissement du taux de la thaumasite en fonction de la quantité de fillers calcaire introduite.

Turanli et coll [66] ont étudié l'effet de l'ajout de la pouzzolane naturelle de Turquie sur la résistance à l'attaque des sulfates combinée à un ciment hydraulique. Dans leurs travaux, ils ont suivi l'expansion (selon ASTMC1012) des barres de mortiers composées à partir des 4 combinaisons et immergées dans une solution de 5% de $MgSO_4$:

- PC (ciment Portland);
- BC30 (70% ciment portland+30% pouzzolane);
- BC45 (55% ciment portland+45% pouzzolane);
- BC55 (45% ciment portland+55% pouzzolane);

D'après leurs résultats, ils ont montré l'effet bénéfique de l'ajout de la pouzzolane sur la résistance à l'expansion, due à l'attaque sulfatique, des éprouvettes de mortiers confectionnées avec des taux de pouzzolanes élevés. Il est à noter que la composition de la pouzzolane de Turquie est très proche de celle de béni-Saf. Après 36 semaines d'immersion dans la solution de sulfate de magnésium, le ciment contenant 55% de pouzzolane résiste mieux à l'attaque sulfatique.

D'après l'auteur, cette diminution de l'expansion est due à la fixation de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ par la pouzzolane, ce qui réduits a réactivité avec la solution de sulfate de magnésium et par conséquent influe sur la formation des produits expansifs (ettringite et thaumasite).

Une étude expérimentale de S.T. Lee e tcoll. [67] a montré que la fumée de silice substituée à une partie de ciment a un effet bénéfique sur la perte de résistance due à l'attaque par les sulfates. L'incorporation de 5 à 10% de la fumée de silice comme substitution au ciment donne de meilleurs résultats de la résistance de la pâte de ciment durcie dus à l'attaque des sulfates. Ils ont traité l'effet de l'ajout de la fumée de silice sur la résistance des mortiers dans des environnements sulfatiques; le sulfate de sodium et le sulfate de magnésium. Les différentes compositions des ciments ont: OPC (ciment Portland ordinaire) sans ajout et OPC avec 5%,10% et 15% de fumée de silice. Ils ont conclu que le ciment avec la fumée de silice comme ajout présente moins de perte de résistance que le ciment sans ajout.

Mangat et Khatib [68] ont étudié l'influence des cendres volantes, fumée de silice et laitier sur la résistance aux sulfates des bétons. Ils ont trouvé que la résistance aux sulfates de la matrice du béton s'améliore considérablement avec la substitution du ciment Portland ordinaire par 22 et 32% de cendres volantes, de5 à 15% de fumée de silice et 80% de laitier granulé de haut fourneau.

L'étude expérimentale faite par Y. Senhadji [69] a montré que la substitution de15% de pouzzolane de Beni-Saf au ciment Portland artificiel (CPA) Zahana permet une réduction de perte de masse de 19% et de 3% des mortiers immergés respectivement dans une solution de 5% de Na_2SO_4 et 5% de $MgSO_4$ par rapport aux mortiers contrôles pendant une période d'immersion de 180 jours.

S.Mansour [70] a étudié l'effet des ajouts minéraux à savoir: la pouzzolane naturelle, la fumée de silice et le calcaire sur la résistance aux attaques sulfates des mortiers. Il a suivi l'expansion (sel on la norme ASTMC-1012) des barres de mortiers de dimensions 25x25x285mm^3 immergées dans deux solutions sulfatiques: 5% Na_2SO_4 et 5% $MgSO_4$ pendant 28 semaines. Les ajouts ont été substitués à des taux différents au C.P.A provenant de la cimenterie de Oued-Sly (ECDE). Les différents résultats de l'étude sont résumés au tableau suivant (tableau 2.3).

Notation	**C70P30LO**	**C85POL15**	**C90POF10**	**C70P20L10**	**C70P20F10**
Taux de substitution de l'ajout	30% pouzzolane 0% calcaire	0% pouzzolane 15% calcaire	0% pouzzolane 10% fumée de silice	20% pouzzolane 10% calcaire	20% Pouzzolane 10% fumée de silice
Taux de réduction d'expansion 5% Na_2SO_4	55%	36%	83%	40%	84%
Taux de réduction d'expansion 5% $MgSO_4$	45%	21%	63%	18%	64%

Tableau 2.3 : Mesure d'expansion des barres de mortier [70]

2.15 Influences des ajouts vis-à-vis des attaques acides :

Janotka [71] a étudié l'influence de la Zéolite (pouzzolane naturelle) sur l'attaque par l'acide chlorhydrique (HCL). Ila utilisé la Zéolite comme ajout au ciment:

- ciment Portland (PC) +sable Silicieux(SS)
- ciment Portland (PC) + sable Zéolitique (SZ)
- ciment Zéolitique (ZC) + sable Zéolitique (SZ)
- ciment Zéolitique (ZC) +sable Silicieux (SS)

Il a trouvé que la résistance des spécimens de mortiers contenant le matériau zéolite (ZC+ZS, PC+ZS) par l'attaque de la solution de HCl de concentration 0.5% et 1.0% est supérieure à celle contenant les constituants siliceux (PC+SS, ZC+SS). Il a supposé que cela a été provoqué par la liaison chimique entre la CaO et la zéolite en réduisant le contenu de Ca $(OH)_2$ dans les spécimens de mortier, en plus, le sable zéolite (ZS) neutralise les solutions de HCl et affaiblit ainsi leur effet néfaste sur la pâte de ciment durcie.

L'étude faite par Sayamipuk [72] a montré l'influence du métakaolin sur la résistance des mortiers à l'attaque des acides (5% HCl et 5% H_2SO_4). Les pourcentages de substitution dans le poids pour les mortiers contenant le métakaolin, immergés dans HCl étaient inférieurs à ceux immergés dans H_2SO_4. Plus le pourcentage de métakaolin augmente, plus la résistance à l'attaque acide est haute, la résistance de l'attaque acide a été réduite lorsque le rapport eau/ liant diminuait.

Roy et coll [73] ont étudié l'effet de fumée de silice, métakaolin, et cendres volantes sur la résistance chimique des mortiers. Pour simuler les conditions d'environnement chimiques, ces auteurs ont utilisé les produits chimiques suivants:1% et 5% d'acide sulfatique (H_2SO_4), 1% d'acide chlorhydrique (HCl), 1% d'acide nitrique (HNO_3), 5% d'acide acétique (CH_3COOH) et 5% d'acide phosphorique (H_2PO_3). La résistance chimique a été évaluée par la mesure de la perte en poids des spécimens. Ils ont trouvé que les mortiers ont été relativement peu affectés par les environnements de1% d'acide chlorhydrique, de 1% d'acide sulfatique et de 1% d'acide nitrique, mais ces mortiers ont montré une résistance faible à des concentrations acides plus élevées : environnements de 5% d'acide sulfatique, de 5% d'acide acétique et de 5% d'acide phosphorique. La résistance chimique se trouve nettement plus améliorée avec la fumée de silice qu'avec le métakaolin. A son tour, ce dernier, donne une meilleure résistance qu'avec les cendres volantes et diminue à mesure que le niveau de substitution augmente du niveau de 0-10% au niveau de 15-30%.

L'étude faite par A. Ali Aichouba [74] a montré l'influence de l'ajout de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf sur la résistance des mortiers à l'attaque des acides (1% HCl et 2% H_2SO_4). Elle a constaté qu'après 60 jours d'immersion, les mortiers qui contiennent différents pourcentages de la pouzzolane naturelle, augmentent leur aptitude à résister aux acides.

A 105 jours d'immersion, l'incorporation de 30% de pouzzolane naturelle réduit les pertes de masse de 61% par rapport au mortier contrôle. La perte de masse est due au fait que le ciment Portland après hydratation a libéré une partie considérable d'hydroxyde de calcium libre (CH) qui peut être lixiviée à l'extérieur quand elle est soumise à l'acide.

S**.** Mansour [70] a étudié l'effet des ajouts minéraux (pouzzolane naturelle, fumée de silice et fines calcaires) sur la résistance aux attaques acides des mortiers. Il a suivi la perte de masse (selon NORMEASTMC-267) des spécimens de mortiers de dimensions 40x40x80 mm^3 immergés dans deux solutions acides 1% HCl et 3% H_2SO_4 durant une période d'immersion de 180 jours.

La réduction de la perte de masse des spécimens des mortiers avec ajouts a été évaluée par rapport aux mortiers contrôles confectionnés à base de C.P.A provenant de la cimenterie de Oued-Sly (ECDE).Le tableau (2.4) résume les résultats de l'étude.

Notation	**C70P30LO**	**C85POL15**	**C90POF10**	**C70P20L10**	**C70P20F10**
Taux de substitution de l'ajout	30% pouzzolane 0%calcaire	0% Pouzzolane 15%calcaire	0% Pouzzolane 10%F.S	20% Pouzzolane 10%calcaire	20% Pouzzolane 10%F.S
réduction de perte masse 1% HCl	16%	34.6%	26%	6.3%	26.5%
réduction de perte masse 3% H_2SO_4	faible	24%	40%	9.6%	19.4%

Tableau 2.4 : Réduction de perte masse des spécimens de mortier [70].

Y.Senhadji [69] dans son étude a confirmé l'apport bénéfique des ajouts sur la résistance des mortiers aux attaques acides. Il a suivi la perte de masse des mortiers cubiques de dimensions $50x50x50mm^3$ conservés dans trois milieux différents : 5% HCl, 5% H_2SO_4 et 5% CH_3COOH pendant 28 jours. La réduction de perte de masse des mortiers a été évaluée par rapport aux mortiers contrôles formulés à base de CPA provenant de la cimenterie de Zahana. Les résultats de l'étude sont résumés au tableau (2.5).

Notation	**Taux de substitution de l'ajout**	**Réduction de perte de masse en%**		
		5% HCl	**5% H_2SO_4**	**5% CH_3COOH**
MZ15	15% pouzzolane	8	37.3	30
MZ30	30% pouzzolane	19.4	58.2	32
MF15	15% fillers calcaire	7.1	2.1	2.2
MF30	30% fillers calcaire	8.7	5.3	5.3

Tableau 2.5: Réduction de perte de masse des mortiers cubiques [69]

2.16 Conclusion :

Un des arguments souvent avancé en faveur de l'utilisation des ajouts minéraux est qu'ils permettent d'économiser de l'énergie et de préserver les ressources naturelles comparées au ciment Portland. Cet argument est en partie juste, mais le principal argument en faveur de l'incorporation de ces matériaux dans les mortiers et bétons est en réalité qu'ils apportent des avantages techniques considérables. En effet, les ajouts minéraux actifs tels que : pouzzolane naturelle, fumée de silice, laitier de hauts fourneaux…etc., et inertes tels que : fillers calcaire ont un apport bénéfique sur les propriétés de durabilité des mortiers et bétons réalisés à base de ciments avec ajouts. Leurs substitutions à des taux optimaux bien étudiés aux différents ciments contribuent à la résolution de pas mal de problèmes de dégradations des bétons dans le domaine de Génie Civil. Les ajouts minéraux confèrent donc aux bétons et mortiers :

- Une diminution de perméabilité à l'eau.
- Une diminution d'absorption à l'eau.
- Une bonne résistance mécanique.
- Une bonne résistance aux sulfates.
- Une bonne résistance aux acides.

-

CHAPITRE III

Partie Expérimentale

Résultats et discussions

3.1 Introduction:

Dans le but de mettre en évidence l'influence des ajouts minéraux sur les propriétés mécaniques et sur la durabilité des mortiers confectionnés à base de ciment Portland artificiel avec ajouts (C.P.J) des essais physiques, chimiques, minéralogiques et mécaniques ont été effectués au sein du Laboratoire Central des Travaux Publics « LCTP ».

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des différents essais effectués sur les mortiers confectionnées selon les différentes combinaisons d'ajouts (Cendres d'incinération et Fumée de silice).

Ces résultats portent sur les résistances mécaniques (compression et flexion) à l'échéance de 28 jours, ainsi que sur la durabilité et la résistance de ces mortiers aux attaques acides.

3.2 Matériaux utilisés :

3.2.1 Ciment:

Le ciment utilisé dans tous les essais est un Ciment Portland Composé C.P.J–CEM II 42,5.

Figure 3.1: Ciment Portland Composé C.P.J–CEM II 42.5

3.2.2 Sable :

Dans notre étude expérimentale, nous avons utilisé un sable normalisé originaire de France, certifié CEN, EN 196-1, conforme ISO 679 :2009, contrôlé par le Laboratoire d'Essais des Matériaux de la Ville de Paris « L.E.M.V.P », société nouvelle du littoral.

Figure 3.2 : sable normalisé

3.2.3 Eau de gâchage :

L'eau utilisée pour le mélange des échantillons est une eau distillée déminéralisée.

3.2.4 Fumée de silice :

La fumée de silice présente un intérêt particulier car elle réagit chimiquement dans les mortiers et bétons en améliorant certaines propriétés telles que la maniabilité, la perméabilité, l'adhérence, la résistance mécanique, la résistance au gel dégel.

La fumée de silice utilisée dans notre étude est d'une granulométrie de 80 µm de type ferro-silicium.

Figure 3.3 : fumée de silice

Composés	Ferro-silicium (grise)
SiO_2	87.3
AL_2O_3	1.0
CaO	0.4
Fe_2O_3	4.4
MgO	0.3
Na_2O	0.2
K_2O	0.6

Tableau 3.1: Composition chimique de la Fumée de Silice

3.2.5 Cendres :

La cendre utilisée dans notre étude expérimentale est d'une granulométrie de 80 µm, résultante d'incinération de produits et médicaments pharmaceutiques périmés et/ou non conformes, la cendre est très riche en minéraux inorganiques, cette cendre va être utilisée comme additif au ciment portland.

Figure 3.4 : cendres d'incinération

Composition chimique (%)	FA1
SiO_2	46.3
Al_2O_3	16,6
CaO	05.2
N_2O_3	16.6
MgO	11.0
Fe_2O_3	11.6
TiO_2	02.2
SO_3	00.7
K_2O	01.3
PbO	00.8

Tableau 3.2: Composition chimique de la cendre

3.3 Réalisation des mortiers à étudier :

Le malaxage du mortier normal est réalisé à l'aide d'un malaxeur **« MATEST »** (fig3.5) dans une cuve de cinq litres répandant aux caractéristiques de la norme NF EN 196-1 [75].

Figure 3.5: Malaxeur **«** MATEST »

La procédure de malaxage du mortier est celle préconisée dans la norme NF EN 196-1 [75].

a) verser l´eau dans le récipient et introduire le ciment ;

b) mettre alors immédiatement le malaxeur en marche à petite vitesse (voir annexe 1) et après 30 s, introduire régulièrement tout le sable (pendant les 30 s suivantes). Lorsqu´il est fait usage de fractions de sable séparées, ajouter successivement les quantités spécifiées de chaque fraction en commençant par la plus grosse. Mettre le malaxeur à sa vitesse la plus grande (voir annexe 1) et continuer à mélanger pendant 30 s supplémentaires ;

c) arrêter le malaxeur pendant 1 min 30 s. Pendant les 15 premières secondes, enlever au moyen d´une raclette en caoutchouc tout le mortier adhérant aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci ;

d) reprendre ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60 s.

La durée des diverses périodes de malaxage doit être observée à ± 1 s près.

3.4 Essai Mécanique :

3.4.1 Lieu des essais :

Département Laboratoires, Laboratoire Matériaux, Atelier : Essai Sur Ciments.

3.4.2 Confection des éprouvettes :

On a utilisé des éprouvettes prismatiques, conçues dans des moules à alvéoles de dimensions 40 x 40 x 160 mm^3 pour les essais de flexion et compression. Les mortiers normalisés ont été préparés selon les combinaisons suivantes :

Six (06) combinaisons ont été préparées à partir de différents pourcentages d'ajout: cendres «CE» (0-30%) et Fumée de Silice «FS» (0-20%) avec un rapport E/C= 0.5 (tableau 3.1).

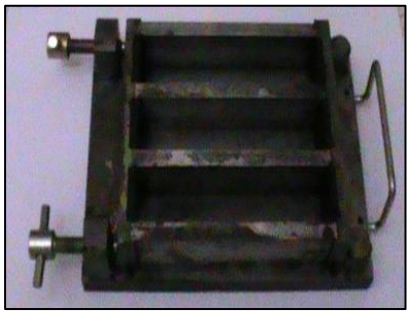


Figure 3.6 : Moule à alvéoles

3.4.3 Composition du ciment avec les ajouts utilisés :

Composition de l'éprouvette témoin:

Ciment: 450g

Sable: 1350g

Eau (E/C=0,5) = 225g

Indice	Composition du mortier (ajout utilisé %)
TEMOIN	0% Cendres 0% Fumée de Silice
CE_{10}	10% Cendres
CE_{20}	20% Cendres
CE_{30}	30% Cendres
$CE_{15}FS_5$	15% Cendres 5% Fumée de Silice
$CE_{10}FS_{10}$	10% Cendres 10% Fumée de Silice
CE_0FS_{20}	0% Cendres 20% Fumée de Silice

Tableau 3.3 : Les différentes combinaisons « CE+FS»

Indice	Sable (g)	Ciment (g)	Cendres (g)	Fumée de silice (g)	Eau (cm^3)
TEMOIN	1350	450	0	0	225
CE_{10}	1350	405	45	0	225
CE_{20}	1350	360	90	0	225
CE_{30}	1350	315	135	0	225
$CE_{15}FS_5$	1350	360	67,5	22,5	225
$CE_{10}FS_{10}$	1350	360	45	45	225
CE_0FS_{20}	1350	360	0	90	225

Tableau 3.4 : Mortiers aux ciments composites

3.4.4 Préparation des éprouvettes : Les éprouvettes ont été confectionnées et conservées selon la norme NF EN 196-1.

3.4.5 Procédure de confection des éprouvettes:

Les échantillons d'essais ont été confectionnés conformément à la Norme ENV 196-1 dans des moules prismatiques 40 x 40 x 160 mm^3 et compactés mécaniquement à l'aide d'une table à choc (60 coups). Une fois arasés, les moules contenant les échantillons sont couverts de film en plastique et stockés dans l'environnement de laboratoire sous une température de 20° +/- 2°C et une humidité relative d'environ 55 +/-5%. Le démoulage est effectué après une durée de 24h et les échantillons sont conservés au laboratoire dans la chambre humide (humidité = 90%) jusqu'au $28^{ème}$ jour de l'échéance.

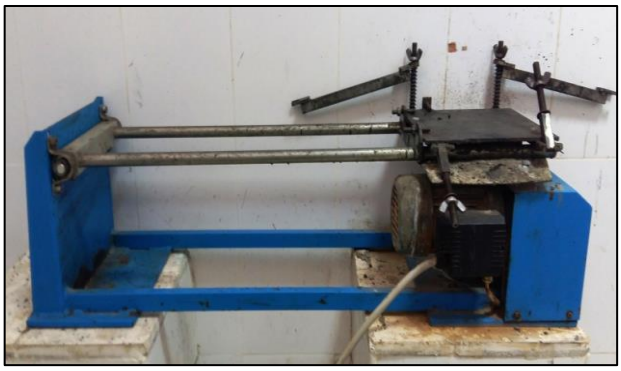
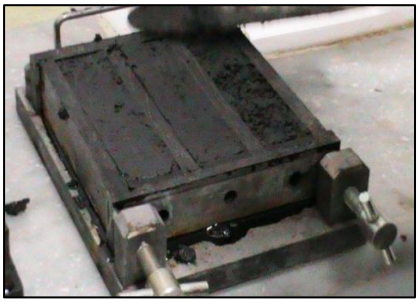
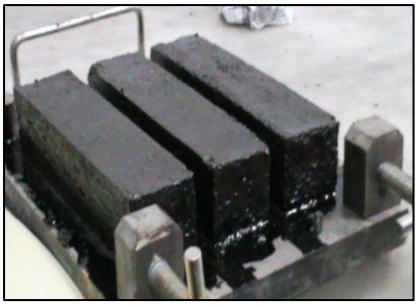


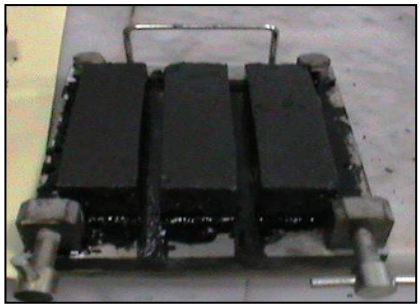
Figure 3.7: Table à choc « MATEST »

1ére étape : préparation du mélange



2ème étape : moulage





3ème étape : démoulage

Figure 3.8 : Etapes de confection des éprouvettes

3.4.6 Mesure des résistances des mortiers :

a) **Résistance à la flexion:**

La mesure de la résistance à la flexion a été effectuée à l'aide d'un appareil « **BUEHL/FAUBEL»** pourvu d'un dispositif de flexion trois points (fig3.8).

Les essais de flexion sont réalisés sur l'appareil de flexion en plaçant l'éprouvette symétrique et centrée sur le plateau de la presse hydraulique puis une charge continue est appliquée sur l'éprouvette jusqu'à la rupture. La charge P en KN et la résistance à la flexion Rf en MP sont affichées sur l'écran de l'appareil où l'on effectue la lecture.

Les essais sont effectués conformément à la Norme NF EN 196-1 [75].

b) **Résistance à la compression:**

La résistance à la compression des mortiers a été évaluée sur les six demi primes issues de la flexion. Le demi prisme est centré entre les deux plateaux de l'appareil BUEHL/FAUBEL (fig3.8) et un chargement est effectué à une vitesse constante de 0.5KN/ jusqu'a la rupture. On effectue la lecture de la charge d'écrasement P en KN et la résistance à la compression Rc en MP sur l'écran de l'appareil.

Les essais sont effectués conformément à la Norme NF EN 196-1 [75].

Figure 3.9 : Appareil « BUEHL/FAUBEL» (Essai de flexion et compression)

3.4.7 Effet des cendres :

3.4.7.1 Résistance à la flexion :

L'effet de la cendre sur la résistance à la flexion des mortiers aux différents âges : 7-14-21 et 28 jours est illustré à la figure (3.10).

Aux âges de 7 à 28 jours, les résistances à la flexion des mortiers contenant la cendre restent comparables à celle du mortier contrôle malgré que le taux de substitution augmente de 0 à 30%.

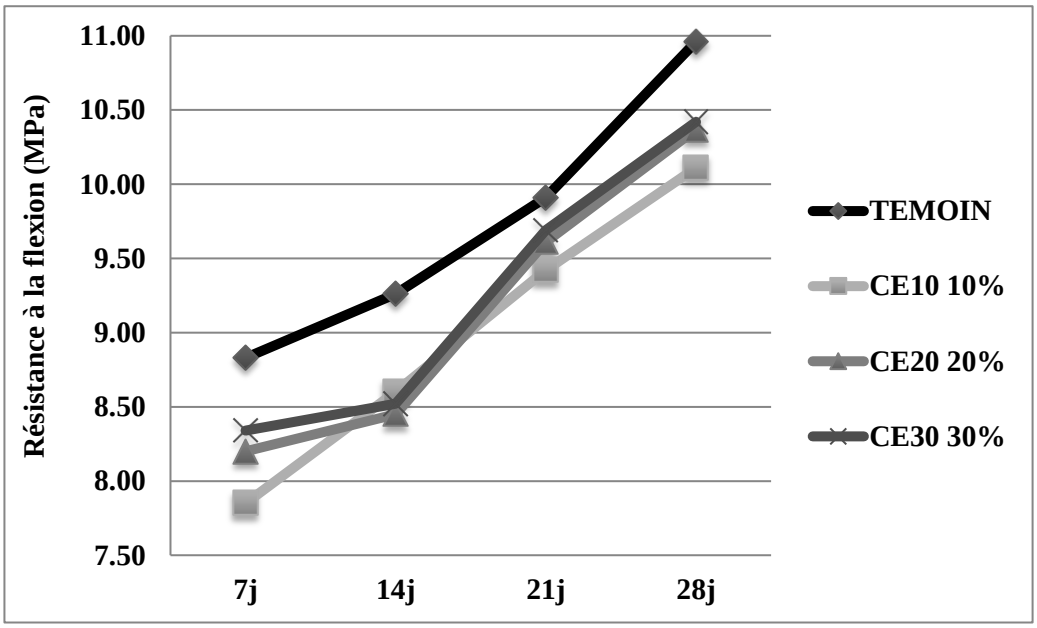


Figure 3.10 : Effet des cendres sur les résistances à la traction par flexion

3.4.7.2 Résistance à la compression :

La figure (3.11) présente l'effet de la cendre sur la résistance à la compression des mortiers aux différentes échéances. A 7 jours, la différence de 2,2 % de résistance pour le dosage de 10%, de 1,5% et de 1,9% s'avère négligeable, ce qui la rend comparable à celle du mortier contrôle. La substitution de 10%, 20% et 30% de cendre au ciment CPJ semble donner la même performance comparativement au mortier contrôle.

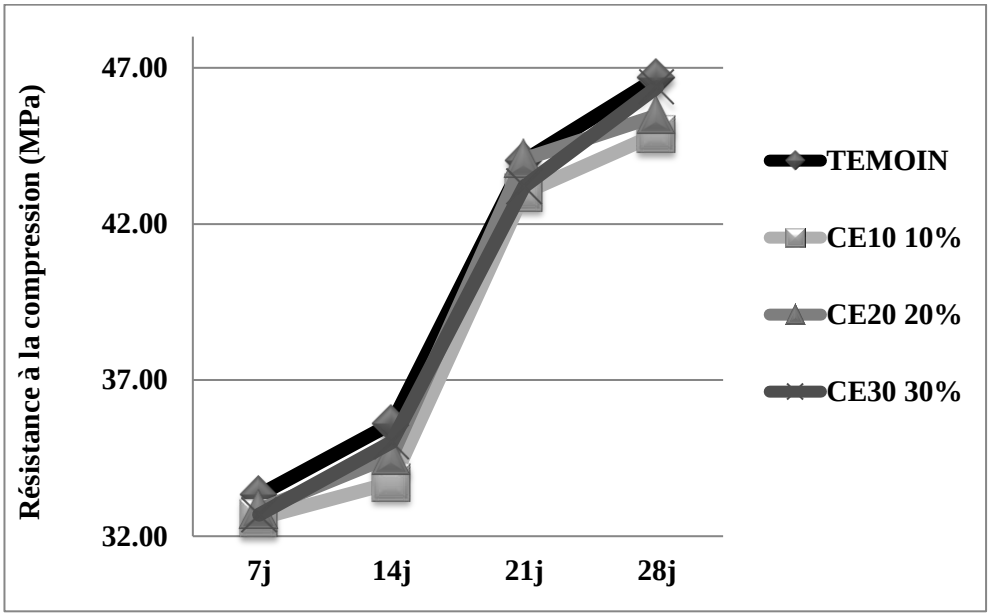


Figure 3.11 : Effet des cendres sur les résistances à la compression

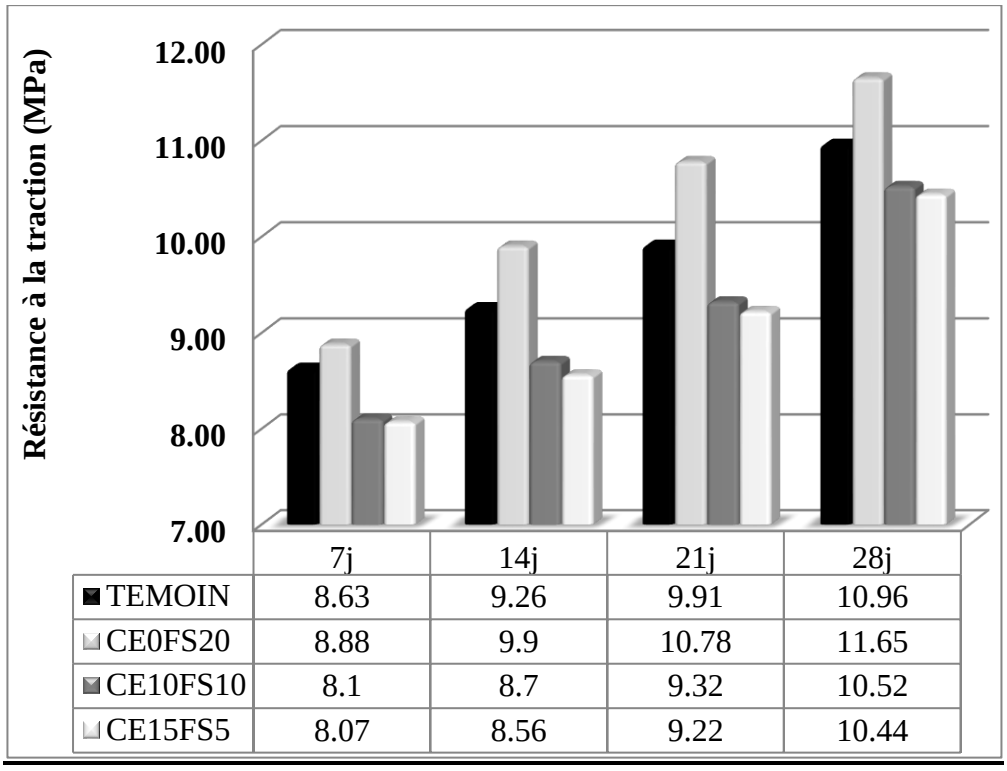
Résultat :

L'incorporation de la cendre au ciment CPJ s'avère bénéfique même au jeune âge car elle permet une augmentation de résistance à la flexion et à la compression comparable à celle du mortier témoin ce qui témoigne l'effet positif de la substitution du ciment par la cendre.

3.4.8 Effet de la combinaison cendre/fumée de silice :

3.4.8.1 Résistance à la flexion :

La figure (3.12) illustre l'évolution de la résistance à la flexion des mortiers confectionnés selon la combinaison CE/FS. Au jeune âge (7 jours) la résistance à la flexion des mortiers contenant uniquement de la fumée de silice à un taux de 20% était bonifié à celle du mortier contrôle, se trouve atténuée grâce à l'incorporation de la cendre avec un taux allant de 5 à 10%. Aux 14ème et 21ème jours, cette résistance s'améliore généralement pour les trois mortiers mais la combinaison (0% CE/ 20%FS) semble la plus satisfaisante. A long terme (28 jours) les mortiers à base de (10% CE /10% FS) et (15% CE /5% FS) développent des résistances à la flexion performantes mais restent en tout cas inférieures à celle du mortier à base. La combinaison qui semble la plus efficace est celle qui combine (0% CE / 20% FS) suivie de la combinaison (10% CE /10% FS).

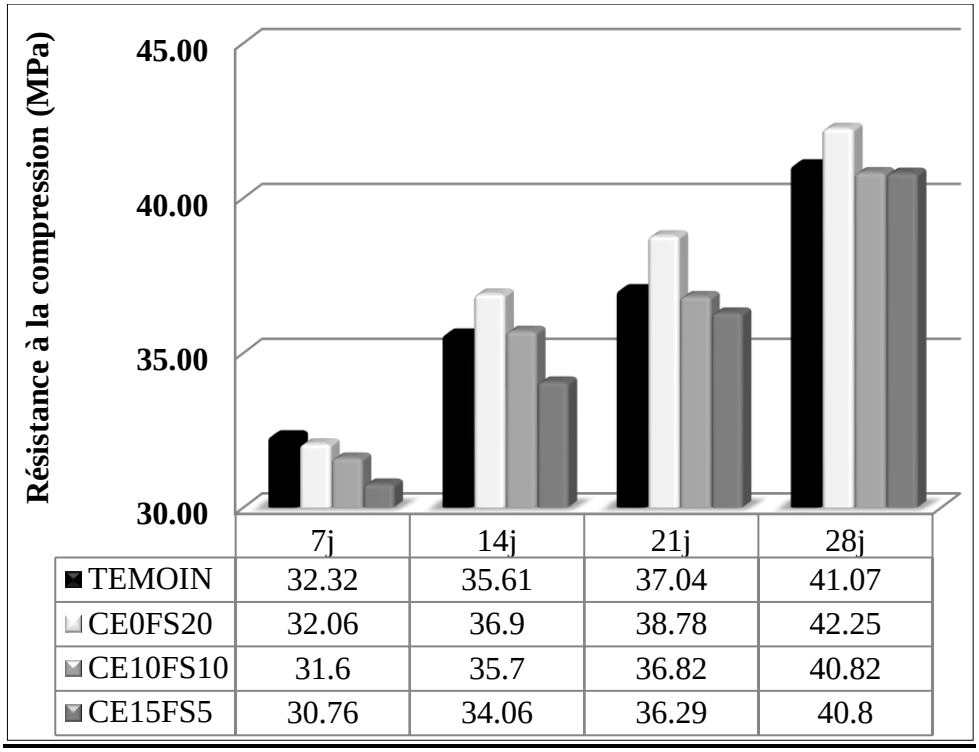


	7j	14j	21j	28j
TEMOIN	8.63	9.26	9.91	10.96
CE0FS20	8.88	9.9	10.78	11.65
CE10FS10	8.1	8.7	9.32	10.52
CE15FS5	8.07	8.56	9.22	10.44

Figure 3.12 : Effet de la combinaison (CE/FS) sur les résistances à la traction par flexion

3.4.8.2 Résistance à la compression :

La figure (3.13) présente l'influence de la combinaison CE/FS sur la résistance à la compression des mortiers aux différents âges : 7- 14- 21 et 28 jours. à 7 jours, la résistance à la compression des mortiers contenant des ajouts de cendre et de fumée de silice reste comparable à celle du mortier contrôle, à 14- 21 et 28 jours, les mortiers élaborés selon les combinaisons de (10% CE /10% FS) et (15% CE /5% FS) développent des résistances à la compression inférieurs mais tout de même proches (1 à 4%) à celle du mortier contrôle, une augmentation de la résistance à la compression du mortier confectionné avec (20%) FS est remarqué en comparant avec celle du mortier contrôle.



	7j	14j	21j	28j
TEMOIN	32.32	35.61	37.04	41.07
CE0FS20	32.06	36.9	38.78	42.25
CE10FS10	31.6	35.7	36.82	40.82
CE15FS5	30.76	34.06	36.29	40.8

Figure 3.13 : Effet de la combinaison (CE/FS) sur les résistances à la compression

Résultat :

La performance de la résistance à la compression des mortiers due à l'addition de l'ajout FS avec un taux de 10% à 20% et à l'ajout CE avec un taux de 5% à 10% maximum comme substitution au ciment CPJ peut jouer un rôle avantageux au sein de la matrice cimentaire dont la conséquence est l'amélioration de l'adhérence pâte-granulats avec la formation d'une zone de transition moins poreuse.

L'incorporation de la cendre et de la FS au ciment CPJ donne naissance à un rôle complémentaire de l'effet filler de ces deux ajouts. L'effet filler réduit la porosité de la zone de transition d'où une structure plus dense et plus compacte et par conséquent une meilleure résistance.

Essai chimique

(Essais de durabilité)

3.5 Essai chimique (essais de durabilité) :

3.5.1 Lieu des essais :

Direction technique, Département Laboratoires : Laboratoire Matériaux, Atelier chimie.

3.5.2 Préparation des échantillons:

Les éprouvettes ont été confectionnées et conservées selon la norme ASTM C 267 – 97 [76] (Standard Test Methods for Chemical Résistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacings and Polymer Concretes1).

3.5.3 Attaque des mortiers par les acides :

3.5.3.1 Procédure de l'essai :

Pour la caractérisation de la résistance chimique, des éprouvettes prismatiques de mortier 40 x 40 x 160mm^3 ont été confectionnées selon la Norme ENV196-1. Démoulées à 24 heures, les éprouvettes ont été conservées dans une chambre humide 20°+/-2°C, humidité = 90% jusqu'à 28 jours. Après 28 jours, les éprouvettes sont pesées pour déterminer leurs masses avant l'attaque chimique puis elles sont immergées dans les différentes solutions suivantes.

- 5% d'acide chlorhydrique (HCl);
- 5% d'acide sulfurique (H_2SO_4);

La résistance due aux agressions chimiques des éprouvettes immergées dans ces solutions acides est évaluée selon la Norme ASTM C 267-97.

Les éprouvettes sont nettoyées 3 fois avec l'eau douce pour éliminer le mortier altéré puis laissées sécher pendant 30mn. Ensuite on procède à la pesée des éprouvettes avec une balance de précision de 0.01g (fig 3.8). Cette opération est effectuée à 7- 14- 21 et 28 jours après l'immersion dans la solution.

Les solutions d'attaque sont contrôlées par un pH-mètre pour vérifier si le pH est constant et égale à un.

Le degré de l'attaque est évalué par la formule de perte de masse suivante:

$$\textbf{Perte de masse (\%)= [(M1-M2)/M1)] x100}$$

Avec M1 : masse des éprouvettes avant immersion.

M2 : masse des éprouvettes après immersion.

Figure 3.14 : « Balance » de précision 0.1 g

3.5.3.2 Préparation des solutions d'attaque :

- Première solution : cinq pour cent d'acide chlorhydrique (HCl) 5%
- Deuxième solution : cinq pour cent d'acide sulfurique (H_2SO_4) 5%

Indice	Composition	Solution d'attaque N°1	Solution d'attaque N°2	Date de préparation
TEMOIN	0% Cendres 0% Fumée de Silice	HCl (5%)	H_2SO_4 (5%)	25/05/2016
CE_{10}	10% Cendres			
CE_{20}	20% Cendres			
CE_{30}	30% Cendres			
$CE_{10}FS_{10}$	10% Cendres 10% Fumée de Silice			
$CE_{15}FS_5$	15% Cendres 5% Fumée de Silice			
CE_0FS_{20}	0% Cendres 20% Fumée de Silice			

Tableau 3.5 : Les différentes combinaisons des mortiers avec les différentes solutions d'attaque

N.B : Les échantillons sont pesés pour déterminer leurs masses avant l'attaque chimique.

Eprouvettes avec ajout de cendre immergées dans HCl

Eprouvettes avec ajout de cendre et fumée de silice immergées dans H_2SO_4

Eprouvettes avec ajout de cendre et fumée de silice immergées dans HCl

Eprouvettes avec ajout de cendre immergées dans H_2SO_4

Figure 3.15 : Les différentes combinaisons de mortiers dans les solutions d'attaque

- **L'examen visuel :**

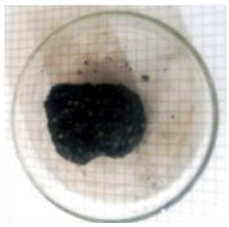
La figure **3.16** montre la comparaison de l'effet de l'attaque acide et l'état des éprouvettes après immersion de 28 jours dans 5 % HCl et 5% H_2SO_4.

Eprouvette témoin avant immersion dans une solution acide

Eprouvette témoin après immersion dans HCl

Eprouvette témoin après immersion dans H_2SO_4

Eprouvette avec ajout de cendre avant son immersion dans une solution acide



Eprouvette avec ajout de cendre après immersion dans une solution acide

Figure 3.16: l'état des éprouvettes après immersion de 28 jours dans 5 % HCl et 5% H_2SO_4

3.5.3.3 Attaque avec 5% d'acide chlorhydrique:

a) <u>Pour les mortiers aux ciments avec ajouts de cendres :</u>

La figure (3.17) illustre les combinaisons de mortiers aux ciments et cendres immergés dans la solution 5% d'acide chlorhydrique aux échéances: 7- 14- 21 et 28 jours.

Après quatorze jours d'immersion dans la solution 5% d'acide chlorhydrique, les résistances des mortiers avec (10%, 20 % et 30% de cendres) sont marquées par un taux de réduction de perte de masse évalué à 23 %, 21% et à 17 % respectivement par rapport au mortier de référence.

Ces trois mortiers continuent à résister au fil du temps et provoquent une réduction de perte de masse de 11 % pour le mortier avec (10% CE), 7% avec (20%CE) et 5 % pour le mortier avec (30% CE) à l'âge de 28 jours et cela toujours par rapport au mortier de référence.

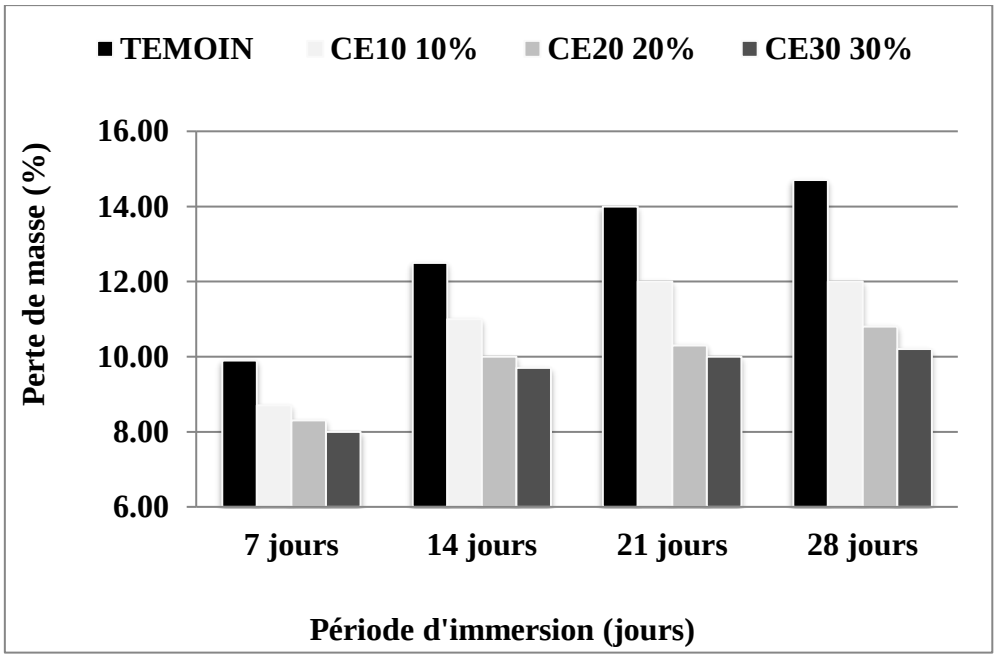


Figure 3.17 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide chlorhydrique des mortiers avec ajout de cendres

b) <u>Pour les mortiers aux ciments avec ajouts de cendres et fumée de silice :</u>

Les variations de perte de masse des mortiers aux ciments avec la substitution des cendres immergés dans la solution 5% d'acide chlorhydrique de 7 à 28 jours sont présentées à la figure (3. 18).

On constate qu'à long terme (21 et 28 jours) une stabilisation générale dans la perte de masse.

Après sept (07) jours d'immersion, tous les mortiers développent une résistance négligeable par rapport au mortier contrôle ;

Aux (21ème et 28ème jours) les mortiers marquent des résistances considérables traduites par une réduction de perte de masse d'une moyenne de 12 % et de 15 % respectivement et cela par rapport au mortier contrôle.

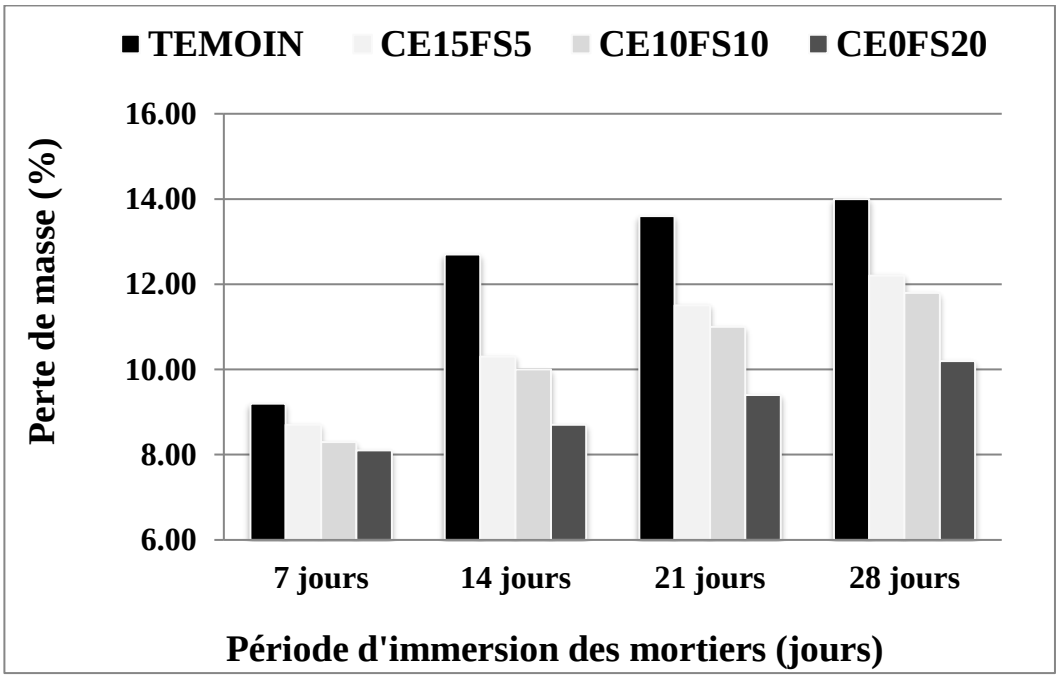


Figure 3.18 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide chlorhydrique des mortiers avec ajout de (CE/FS)

<u>Résultat :</u>

Les résultats donnés lors de l'attaque par l'acide chlorhydrique avec ajouts de cendre et fumée de silice donnent des résultats meilleurs en comparant avec celles du mortier avec ajout de cendre seulement, cela peut s'expliquer par l'effet filler de la fumée de silice qui donne de meilleurs résultats pour la durabilité des matériaux cimentaires.

3.5.3.4 Attaque avec 5% d'acide sulfurique:

a) <u>Pour les mortiers aux ciments avec ajouts de cendres :</u>

La figure (3.19) montre l'évolution de la perte de masse des mortiers à base de cendre immergés dans 5% H_2SO_4 de 7 à 28 jours. On constate qu'au cours du temps la perte de masse est permanente et constante.

Les mortiers immergés présentent une résistance à l'agression chimique causée par la solution de 5% d'acide sulfurique.

Cette résistance se traduit par une réduction des pertes de masse par rapport au mortier de référence pour les mortiers avec (10%, 20% et 30% CE) respectivement :

- 14 jours (8%, 6%, 6%)
- 21 jours : (6%, 5%, 5%)

Cette aptitude de résister à l'agression chimique se prolonge dans le temps et provoque une réduction de perte de masse évaluée à 4% pour le mortier avec (10% CE) ,4% avec (20% CE) et de 3% pour le mortier avec (30% CE) à l'âge de 28 jours.

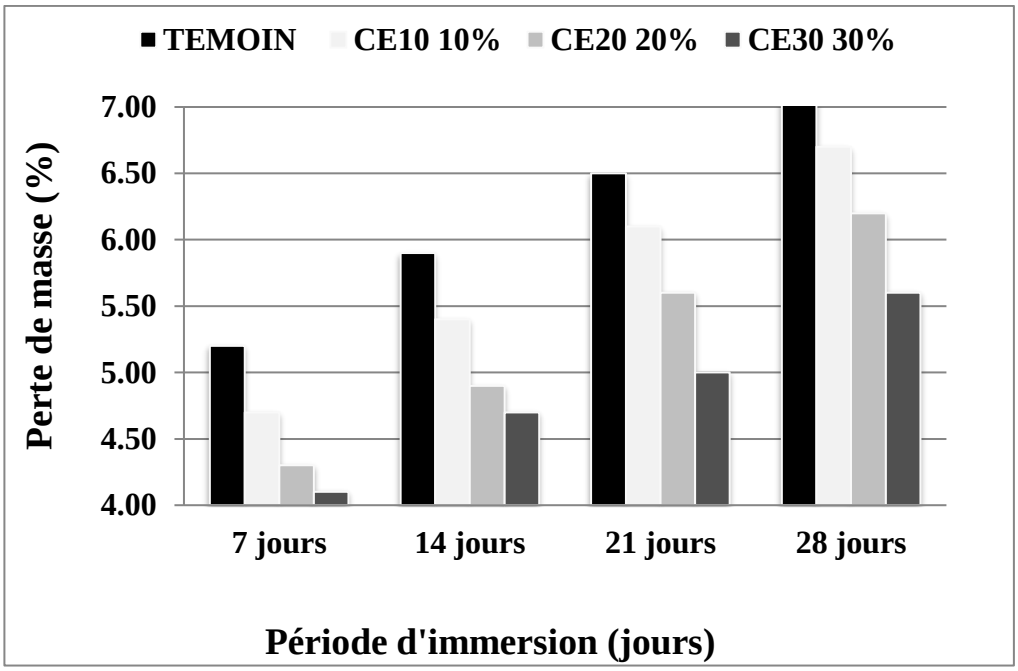


Figure 3.19 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide sulfurique des mortiers avec ajout de cendres

b) <u>Pour les mortiers aux ciments avec ajouts de cendre et fumée de silice :</u>

La figure (3.20) montre l'évolution de la perte de masse des mortiers aux ciments composés de cendre et fumée de silice immergés dans 5% H_2SO_4 de 7 à 28 jours. On constate une perte de poids permanente et linéaire au cours du temps.

Après les 28 jours d'immersion, la perte de la masse pour le mortier sans ajout est de l'ordre de 29%.

Elle est de 11.8% pour la combinaison (15% CE/5% FS), de 11.0 % pour (10% CE/10% FS) et de 17.8% pour (0% CE/20% FS).

L'incorporation de (10% CE/10% FS) réduit nettement les pertes de masse, par rapport au mortier contrôle.

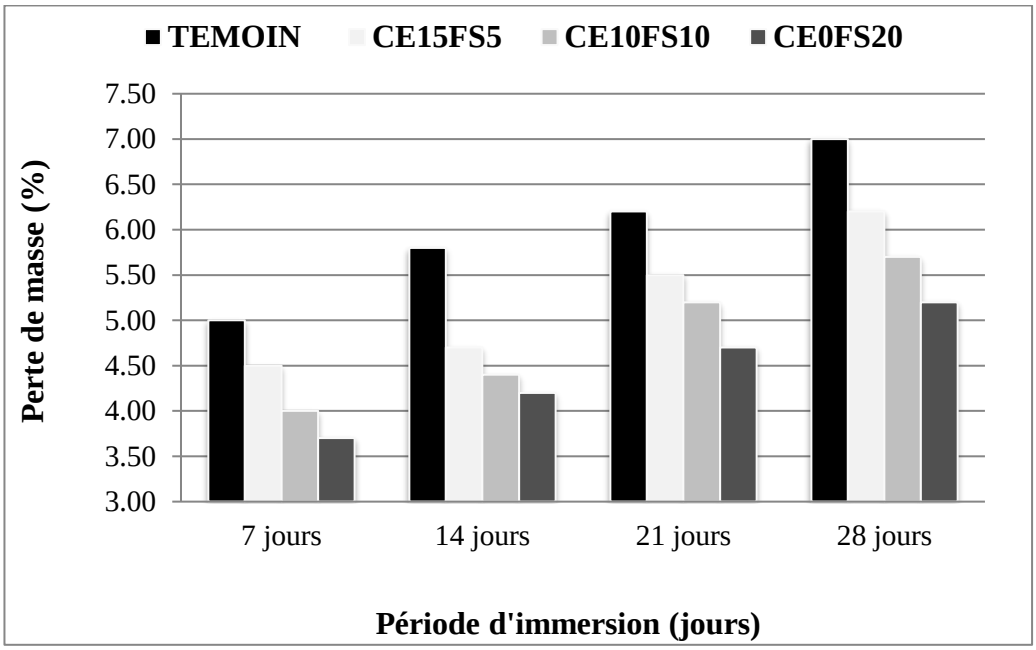


Figure 3.20 : Evolution de la perte de masse des mortiers dans l'acide sulfurique des mortiers avec ajout de (CE/FS)

<u>Résultat :</u>

L'incorporation de 30% de cendre améliore d'une façon considérable la capacité du mortier à résister à l'attaque par l'acide sulfurique.

L'incorporation de 20% de fumée de silice augmente nettement la résistance des mortiers, la combinaison d'ajout (10% CE/10% FS) donne de très bons résultats également.

3..3. Variation de la perte en masse après 28 jours d'immersion dans les différentes solutions d'acides des mortiers :

a) Pour les mortiers aux ciments avec ajouts de cendres :

La figure (3.21), montre l'effet de l'attaque acide sur les différents mortiers composés de cendres. Après 28 jours d'immersion, on remarque pour l'ensemble des spécimens, que les pertes en masse dues à l'acide chlorhydrique sont supérieures d'une moyenne de 50% à celles dues à l'acide sulfurique.

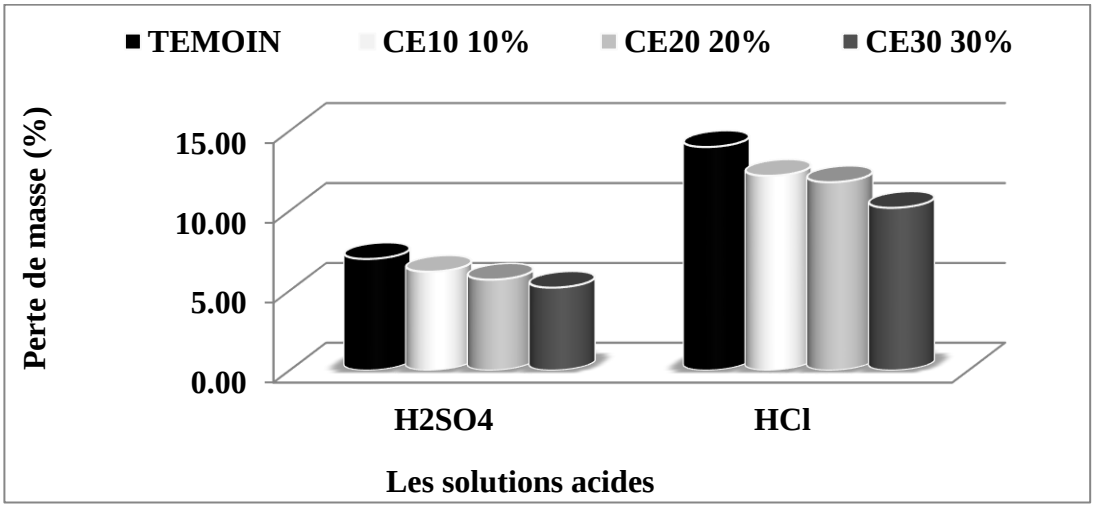


Figure 3.21 : Variation de la perte en masse après 28 jours d'immersion dans les différentes solutions d'acides des mortiers avec ajout de cendre

b) Pour les mortiers aux ciments avec ajouts de cendre et fumée de silice :

La figure (3.22), montre l'effet de l'attaque acide sur les différents mortiers composés de cendres et fumée de silice après 28 jours d'immersion. Si on compare les résultats on remarque que la perte de poids moyenne due à la solution de 5% H_2SO_4 est inférieure de 46% par rapport à l'attaque due à la solution de 5% HCl.

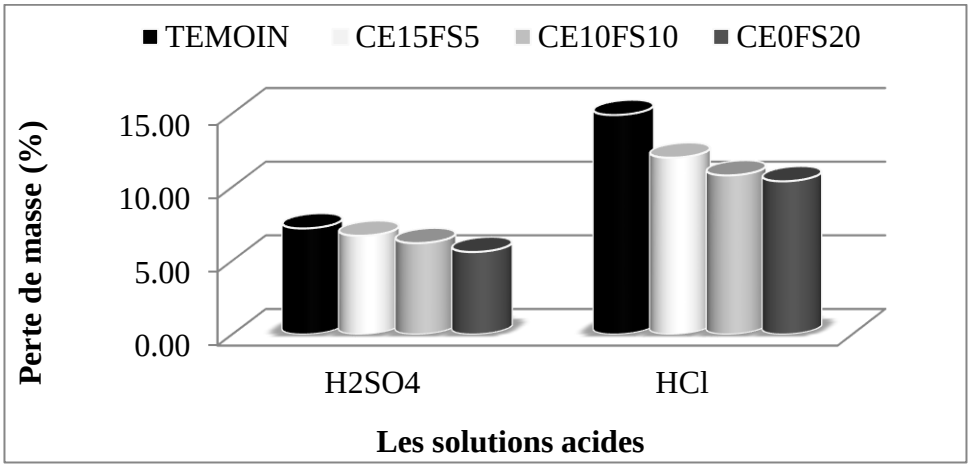


Figure 3.22 : Variation de la perte en masse après 28 jours d'immersion dans les différentes solutions d'acides des mortiers avec ajouts de cendre et fumée de silice

Résultat :

En conséquence la perte de masse des mortiers à l'attaque par l'acide sulfurique reste inférieure à celle développée avec l'acide chlorhydrique, cela s'explique par :

- Les acides inorganiques comme dans notre étude (l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide chlorhydrique (HCl)) sont les plus nuisibles pour les bétons et mortiers.
- Les acides inorganiques forment avec le $Ca(OH)_2$ (hydroxyde de calcium) contenu dans la pâte de ciment durcie des composés facilement solubles dans l'eau. Concernant les acides inorganiques utilisés dans notre étude, on a :

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O}$$

Hydroxyde de calcium + acide chlorhydrique → chlorure de calcium

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O}$$

Hydroxyde de calcium + acide sulfurique → sulfate de calcium

- L'acide chlorhydrique est plus agressif, pour cause, la composition du ciment très riche en fer et donc très susceptible aux chlorures.
- L'acide sulfurique devrait être relativement inoffensif, mais les ions de sulfates jouent en l'occurrence un rôle nuisible pour le béton (gonflement dû aux sulfates).
- Les acides inorganiques forts ne réagissent pas uniquement avec l'hydroxyde de calcium, 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).
- Les solutions sulfatiques conduisent à une formation de gypse en surface et d'ettringite au contact de la matrice cimentaire tandis qu'avec l'acide chlorhydrique, la surface du mortier est recouverte de chlorure de calcium (dihydrate) et d'hydroxyde de fer. Les résistances mécaniques sont plus ou moins affectées par la concentration mais aussi et surtout par la nature des acides avec dans l'ordre le plus agressif l'acide HCl puis l'acide H_2SO_4.

3.6 Conclusion :

A la lumière de ce qui précède, on remarque que l'incorporation de cendre à 30% (dans le cas d'ajout de cendre uniquement) et un taux de 10% cendre, 10% fumée de silice (dans le cas d'ajout binaire).donnent les meilleurs résultats et performances mécaniques et chimiques.

Les ajouts minéraux (Cendre – Fumée de silice) au ciment CPJ, contribue d'une façon positive sur les prouesses mécaniques et la durabilité des mortiers confectionnés selon les différentes combinaisons avec ces ajouts. Ils permettent une amélioration de la résistance mécanique des mortiers qui surpasse celle du mortier contrôle à court et à long terme, augmentent la résistance de ces mortiers envers les attaques des milieux acides.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

L'étude entreprise dans ce mémoire, confirme qu'il est possible d'exploiter les résidus industriels tels que les cendres d'incinération des déchets. Ces derniers présentent des intérêts incontestables du point de vue technique, économique, écologique et du point de vue durabilité envers les différentes attaques chimiques. Cette approche qui consiste à unir divers matériaux cimentaires (ciment Portland + ajouts) se montre de plus en plus réceptive à la nouvelle façon d'élaborer des bétons et mortiers. Les résultats expérimentaux menés à travers cette étude permettent de dégager les conclusions générales et les perspectives pour des futurs travaux de recherche.

Les résultats obtenus dans cette recherche peuvent mener aux conclusions générales suivantes:

- La résistance à la traction par flexion et à la compression des mortiers avec l'incorporation d'un pourcentage de cendre s'améliore en fonction du temps et atteint son optimum à long terme. L'incorporation d'un taux de cendre au CPJ s'avère efficace puisque la résistance du mortier devient comparable à celle du mortier témoin.

- Les mortiers élaborés avec les ajouts : [cendre / fumée de silice] présentent des résistances comparables à celles du mortier de référence à court et à long terme et la combinaison [(10%) cendre / 10% fumée de silice] semble la plus performante. Cela est dû aux rôles complémentaires joués par ces deux ajouts à court et à long terme car les effets bénéfiques de l'un permettent de compenser les inconvénients que pourrait présenter l'autre.

- L'incorporation de 20% de fumée de silice au ciment CPJ permet au mortier de développer la meilleure résistance en comparant avec celle du mortier témoin, par contre son effet semble être plus négatif sur le plan économique.

- L'introduction des ajouts minéraux améliore le comportement des matériaux à matrice cimentaire dans les environnements acides, ces derniers contribuent à la densification de la pâte de ciment durcie, à l'amélioration de la zone de transition pâte – granulat et à la consommation de la portlandite et formation des gels C-S-H.

- L'ajout de 30% de cendre au ciment CPJ donne de satisfaction lors des attaques acides.

- La résistance à l'attaque d'acide chlorhydrique, est améliorée grâce à l'addition de 10% de fumée de silice et 10% de cendre.

Perspectives et recommandations :

A la lumière des conclusions rapportées précédemment, nous recommandons quelques perspectives et axes de recherches suivants :

- Etude de la faisabilité économique de l'utilisation des cendres d'incinération dans l'industrie du ciment.
- Etude de la durabilité des mortiers par d'autres attaques chimiques telles que la carbonatation, l'attaque par les chlorures, l'attaque alcaline, la corrosion et l'attaque par les sulfates.
- Etude des effets des ajouts minéraux sur le comportement rhéologique des mortiers et bétons.
- L'influence des ajouts minéraux sur le comportement rhéologique des mortiers et bétons dans les milieux chimiques.

Références bibliographiques

[1] R. Lanchon, « Cours de laboratoire granulats-béton-sols », Formation continue (Bâtiment et travaux publics), B.T, B.T.n, B.T.s, Tome I, Desforges, Editions Casteilla, 1989.

[2] R. Dupain, R. Lanchon, J.-C. Saint-Arrom, « Granulats, Sols, Ciments et Bétons », Terminal STI Génie Civil, BTS bâtiment, BTS Travaux publics, DUT Génie Civil, MST Génie Civil, Ecole d'ingénieurs, Editions Casteilla, 1995.

[3] J. Baron – JP. Olivier et J.C.Weiss : « Les ciments courants » - « Les bétons, bases et données pour leur formulation » - Edition Eyrolles – 806p-1997.

[4] M Venuat – La pratique des ciments, mortiers et bétons – Tome 1 : « Caractéristiques des liants et des bétons, mise en œuvre des coulis et mortiers » - édition2 – Collection Moniteur. – 277p-1989.

[5] R. SERSALE, "Structure et caractérisation des pouzzolanes et des cendres volantes » thème VI- 17ème Congré International de la chimie des ciments - Volume 1- Partis 1980.

[6] H. PICHON, P. Gaudon, A. Benhassain, O. Eteradossi, «Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes naturelles », Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, N° 201- Jan-Fev 1996**.**

[7] P.C. AITCIN, C. jolicoeur et J. macgregor, « superplasticizers : how they word and why they accasionnelly don't », concrete international, pp 45-52 – Mai 1994.

[8] P.C. AITCIN«les propriétés minéralogiques des sables de laitier de haut fourneau de fonte thomas et leur utilisation dans les mortiers en béton » . Revue des matériaux de construction, pp 185-194 - Mai 1968.

[9] P.C. AITCIN, C., F. Autefage, A. carles-Macgreues., A. Vaquier., « comparative study of the cementitious of différent fly ashe », pp 91-114 - 1994.

[10] R. Dupain, R. Lanchon, J.-C. Saint-Arrom, « Granulats, Sols, Ciments et Bétons », Terminal STI Génie Civil, BTS bâtiment, BTS Travaux publics, DUT Génie Civil, MST Génie Civil, Ecole d'ingénieurs, Editions Casteilla, 1995.

[11] E. Sakai, J. Sujita, «Composite mechanism of polymer modified cement», Cement and Concrete Research, 25(1), p127-135, 1995.

[12] L. Bureau, «Comportement d'un composite mortier-élastomère», Rapport de DEA, Mécanique et Matériaux, Ecole Central Paris, 1998.

[13] T.C. Powers, « Structure and physical properties of hardened Portland cement paste », American Ceramic Society, vol. 41, n°1, p. 1-6, 1958.

[14] G.J. Verbeck et R.H. Helmuth, « Structures and physical properties of cement paste », The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, p.1-32, 1968.

[15] M. Regourd, « L'hydratation de ciment Portland », Dans *Le béton hydraulique : connaissance et pratique*, chap. 11, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982.

[16] Y. Older , « Hydration, setting and hardening of Portland cement », dans *Lea's - Chemistry of Cement and Concrete*, chap.6, Arnold, 4*th* éd., 1998.

[17] P. Barret, « Mécanismes d'hydratation des silicates de calcium (C_3S, C_2S) constituants des ciments vus à travers les concepts de la réactivité des solides », in Proceeding of 7th symp., Chemistry of cement Paris I, pp 86-92, 1980.

[18] D. Damidot, and A. Nonat, « Investigations of the C_3S hydration process during the first hours of hydration, Hydration and setting of cements », Edited by A. Nonat and J. C Mutin RILEM, pp 23-34, 1992.

[19] S.K. Handoo, S.N. Ghosh, « Progress in Cement and Concrete », 1, pp.222-252, 1992.
[20] C. Vernet et G. Cadoret, « Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours », dans *Les bétons à hautes performances*, chap. 6, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussés, 1992.
[21] D.C. Legrand, « La structure des suspensions de ciment », In Le Béton Hydraulique, Ed. BARON J., Paris, Presse de l'ENPC, 1982.
[22] T.C. Powers, «Some physical aspects of the hydratation of Portland cement», Portland Cement Association Bulletin N°125, pp 47-56, 1961.
[23] R. F. Feldman, P. J. Sereda, « A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption length change and mechanical properties», Materials and Structures, vol.1, pp509-520, 1968.
[24] A. Alliche, « Contribution à l'Étude du Comportement Mécanique des Matériaux a Matrice Cimentaire », Dossier d'Habilitation à Diriger Des Recherches de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Nov. 2003.
[25] S. Mindness, J.F. Young, F.V. Lawrence, « Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes », Cement and Concrete Researche, vol.8, pp 591-600, 1978.
[26] J.M. Torrenti « La résistance du béton au très jeune âge », Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées, N°179, pp 31-41, 1992.
[27] S. Diamond, « Cement paste microstructure: an overview of several levels », Conference on hydraulic cement paste- Their structures and Properties, Sheffield, p. 2-30, 1976.
[28] M. Regourd, H. Hornain, « Applications de la microscopie électronique à balayage », Revue des matériaux de construction, 693 : 73–87, 1975.
[29] F. W. Locher, « Die festgeit des zements », *Beton*, 7: pp 247– 249, 1976.
[30] V. Baroghel– Bouny, « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances », Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées Paris, 1994.
[31] D.L. Kantrot, S. Brunauer, C.H. Weise, « Advances in Chemistry », N°33, pp 199-219, 1962.
[32] R. Sierra, « Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C_3S et de ciment Portland », Actes du 7^{th} International Congres on the Chemistry of Cement, Paris, p. 201-206, 1980.
[33] H. F.W. Taylor, Chem. Ind., 620 pages, 1981.
[34] G. Li, « Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans le béton : comportement des enrobes de déchets radioactifs sulfates », thèse de doctorat ENPC, 241 pages, 1994.
[35] M. D. Cohen, « Theory of expansion in sulfoaluminate –type expansive cement – schools of thought», Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp 809- 818, 1983.
[36] S.Chatterji, J. W. Jeffery, « A new hypothesis of sulphate expansion », Magazine of Concrete Research, Vol. 15, N^o 44, pp 84-86, 1963.
[37] S.MANSOUR, M. GHRICI, M. KENAI : "Effets de la combinaison de la pouzzolane et du calcaire sur les propriétés des mortiers et bétons." Congre international sur la Réhabilitation des Constructions et Développement Durable. Alger 3 et 4 Mai- 2005.
[38] K.W. Meeks and N.J. Carino "Curing of High – Performance Concrete: Report of the state of the art". Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899, 181 pages-Mars 1999.
[39] A. M. Boddy-R.D. Hooton-M. D. A. Thomas " the effect of the silica content of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction" Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 1263-1268- 2003.

[40] M. H. Shehata, M.D.A. Thomas"The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due toi alkali-silica reaction" Cement and Concrete Research, Vol.30 pp. 1063-1072-2000.
[41] M. Mamillan. « Restauration des bâtiments en béton armé » Techniques de l'ingénieur, traité construction, C2III, pp. C2350-1, C2350-14-1993.
[42] **F.A**denot " Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de degradation du ciment " These de doctorat, Université d'Orléans – 1992.
[43] C. Carde R. François et J.M Torrenti. "Leaching of both calcium hydroxyde and C-S-H from cement paste : modelling the mechanical behaviour". Cement and Concrète Research, pp 1257-1268- 1996.
[44] B. Gerard. " 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.
[45] F. Badouix. " Modélisation de l'altération à long terme des bétons : prise en compte de la carbonatation " Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France- 2000.
[46] Y. Fujiwara,T. Mayura, E. Owki. "Dégradation of concrete buried in soil with saline ground water". Nuclear Engineering and Design, 138, pp143-150-1992.
[47] H. Weigler, S. Karl " Béton : arten -herstellung -eigenschaf-ten" Verlag Ernest and Sohn, Berlin, pp 383-404 – 1989.
[48] K. Krenkler " Chemie des bauwesens " tome I : anorganische chemie, springer-Verlag, Berlin, pp : 346-380 -1980.
[49] A. M. Neville " Propriétés des bétons" édition Eyrolles, Paris, pp. 463-506 -2000.
[50] A. Leroux, S. Orsetti " les réactions sulfatiques : conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés " Bulletin de liaison des Laboratoires Centrales des Ponts et Chaussées, N° 225, Réf 4316, pp 41-50 Mars-Avril -2000.
[51] K.Hermann " Substances excerçant une action chimique sur le béton " Bulletin du ciment 63 (11), pp 3-11-1995.
[52] J.Bai,,BB.Sabir,S.Wild and J.M.Kinuthia " Strength development in concrete incorporating PFA and metakaolin " Magazine of Concrete Research – Vol 52– N°03 ,pp153-162- Juin 2000.
[53] M.I. Khan and C.J. Lynsdale "Strength, permeability and carbonation of high performance concrete". Cement and Concrete Research – Vol 32, pp 123-131-2002
[54] I.El Khadiri, A.Diouri A.Boukhari,J. Aride and F.Puertas "Mechanical behaviour of various mortars made by combined fly ash and limestone in moroccan Portland" Cement and Concrete Research – Vol 32 , pp 1597-1603-2002.
[55] G.Menendez and Al "Strength development of ternary blended cement with limesotone filler and blast furnace slag" Cement and Concrete Research – Vol 25 , pp 61-67-2003.
[56] S. Bjanja and B.Sengupta "Influence of silica fume on the tensile strength of concrete" , Cement
and Concrete Research, University Kolkata – India,Vol 35, pp743-747-2005.
[57] C.Tasdemir " Combined effect of mineral admixtures and curing conditions on the sorptivity coefficient of concrete " Cement and Concrete Research, Vol 33, N^0 10,pp1637-1642- Oct 2003.
[58] S.Tsivilis. J.Tsantilas, G.Kakali, E.Chaniotakis and A.Sakellariou" The permeability of Portland limestone cement concrete" Cement and Concrete Research – Vol 33 , N°9 , pp 1465- 1471-Sep 2003.
[59] J.M. Khatib and R.M. Clay "Absorption characteristics of metakaolin concrete" Cement and Concrete Research – Vol 34 , N°1 ,pp 19-29- Jan 2004.

[60] A. YEGINOBALI, and F. T. Dilek, "Sulf"ate resistance of mortars containing silica fume as evaluated by different methods " Fly Ash , Silca Fume, Slag and Natural Pouzzolans Concrete, Proceedings, Fifth International Conference, Milwaukee, Wisconsin, USA- Vol 2 , pp 795-813 – 1995.
[61] M. O'Farrell,S. Wild and B. B. Sabir " Resistance attack of ground brick-PC mortar. Part I : Sodium Sulphate Solution " Cement and Concrete Research - Vol 29, pp 1781-1790-1999.
[62] I.Janotka and L.Krajci "Utilization of natural Zeolite in Portland Pozzolan cement of increased sulphate resistance"In"Durability of Concrete Proceedings "Fifth International Conference, Barcelona, Spain-Vol I, pp 223-236-2000.
[63] S. A. Hartshorn, J.H. Sharp, R.N. Swamy "the thaumasite form of sulphate attack in Porland limestone mortars stored in magnesium sulphate solution" Cement and Concrete Research- Vol 24, PP 351-359 -2002.
[64] D.M.Mulenga, J. Stark, P. Nobst "Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash " Cement & Concrete Composites- N^0 25, pp 907-912-2003.
[65] S. M. Torres, J.H. Sharp, R.N. Swamy, C.J. Lynsdale, S.A. Huntley "Long term durability of Portland-limestone cement mortars exposed to magnesium sulphate attack" Cement & Concrete Composites-N° 25, pp 947-954-2003.
[66] L. Turanli, B. Uzal, F. Bektas " Effect of large amounts pozzolan addition on properties of blended cement" Cement and Concrete Research- 2004.
[67] S. T. Lee, H. Y. Moun, R. N. Swamy "sulphate attack and role of silica fume in resisting strength loss" Cement & Concrete Composites- Vol 27 , pp 65-76-2005.
[68] P.S.Mangat and J.Khatib " Influence of flay ash , silica fume and slag on sulphate resistance of concrete " ACI Materials Journal – Vol 92 , pp 587 – 594 -1995.
[69] Y.Senhadji " L'influence de la nature du ciment sur le comportement de mortiers vis-à-vis des attaques chimiques (acides et sulfatiques) " Mémoire de Magister – I.G.C.M.O – ORAN –2006.
[70] S. Mansour " Etude des propriétés des mortiers et bétons à base de ciments ternaires " Mémoire de Magister – Université SAAD DAHLEB – BLIDA - 2003.
[71] I. Janotka " The influence of zeolitic cement and sand on resistance of mortar subjected to hydrochloric acid solution attack " Ceramics –Silikaty- Vol 43, N°. N° 2 pp 61-66- 1999.
[72] S. Sayamipuk "Strength and durability of mortars contaning métakaolin from Thailand" PhD Thesis School of Civil Engineering, Asian Institute of Technology – 2001.
[73] D. M. Roy. P. Arjunan & M. R. Silsbee" Effect of silica fume and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete" Cement and Concrete Research- Vol. 2, pp 1809-1813 – 2001.
[74] ALI AICHOUBA.A., "effets des pouzzolanes naturelles sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire » thèse de magister, IGCM ORAN - 2005.
[75] NF EN 196-1 " Méthodes d'essais des ciments : détermination des résistances mécaniques " AFNOR – 1995.
[76] ASTM C 267 – 97 (Standard Test Methods for Chemical Résistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacings and Polymer Concretes1) Annual Book of ASTM Standards,Vol 03.01.