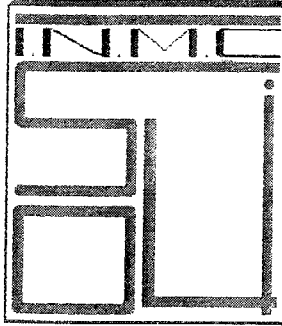


République Algérienne Démocratique et Populaire

INSTITUT NATIONAL DES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

- BOUMERDÈS -

جامعة بومرداس
كلية الهندسة
مكتبة
رقم: T.H. 6.1



mémoire de Magister

en

SCIENCES et TECHNOLOGIE des MATERIAUX de CONSTRUCTION

Option: Technologie des liants et bétons

Thème

Contribution expérimentale à l'élaboration d'un ciment
à prise réglable.

Soutenu par: **YADI Ahmed El-Mostefa** le 30 mars 1997 à *Boumerdès*
devant le jury d'examen composé de:

MM. BALI Abderrahim	Professeur, E.N.P.-El Harrach	Président
ABADLIA Med Tahar	Professeur, I.N.M.C.-Boumerdès	Rapporteur
GHOMARI Abdelhamid	Ph.D., C. C., I.N.E.S.-Mostaganem	Examineur
BENMOUNAH Abdelbaki	Ph.D., C.C., I.N.M.C.-Boumerdès	Examineur
SILHADI Kamel	Dr. d'Etat, C.C., E.N.P.-El Harrach	Examineur

SOMMAIRE

<u>Titre:</u>	<u>Page:</u>
Préambule	1
<u>Chapitre 1: INTRODUCTION</u>	3
a) Choix des ciments Portland	4
b) Le ciment alumineux	5
c) Etapes de travail	6
<u>Chapitre 2: ANALYSES ET RÉSULTATS</u>	9
I. Etude des liants utilisés	9
I-1. Généralités	9
I-1.1. Les oxydes purs essentiels	9
I-1.2. Les composés complexes	10
I-2. Les ciments utilisés	14
I-2.1. Analyse chimique	14
I-2.2. Composition minéralogique	16
I-2.3. Propriétés physiques et rhéologiques	19
I-2.4. Propriétés mécaniques	19
II. Etude des mélanges de ciments	21
II-1. La consistance normale des pâtes	21
II-2. La prise	23
II-3. L'intervalle de prise ou durée de prise	27
II-4. Essais de résistances sur les mélanges choisis	32
A- Les mélanges de CPJ-Raïs Hamidou	33
B- Les mélanges de CPA-Meftah	36
C- Les mélanges de CPZ-Béni Saf	38
II-5. Interprétation des résultats d'essais	39
III. Etude des mélanges sélectionnés	43
III-1. Caractérist. physiques et rhéologiques des mél. retenus	43
III-2. Caractéristiques mécaniques des mélanges retenus	45
IV. Le comportement des mélanges en milieu acide	51

Chapitre 3: AMÉLIORATION DES PERFORMANCES

DE LA COMPOSITION RETENUE 55

Introduction	55
I. Travaux antérieurs	56
I-1. Paramètres de réactivité des ciments	57
I-1.1. Le mode de broyage	57
I-1.2. La relation SSB/spectre granulométrique	58
I-2. L'hydratation du ciment portland	58
I-2.1. La réaction de C_3A en présence de $CaSO_4$	60
I-2.2. L'hydratation des silicates de calcium	63
I-3. L'hydratation du ciment alumineux	66
I-4. Délais de conversion des hydroaluminates de calcium	69
I-5. Conclusion	71
II. Etude expérimentale	72
II-1. Tests d'accélération de la cristallisation	74
II-2. Choix des proportions d'ajout	81
II-3. Propriétés des mélanges	82
II-3.1. Propriétés physiques et rhéologiques	82
II-3.2. Propriétés mécaniques	83
II-3.3. Interprétation des résultats d'essais	84
III. Conclusion générale	98

FIGURES

N°	Titre	Page
01	«Diagramme binaire du système chaux-alumine.»	11
02	«Constitution de la couche-écran d'ettringite autour du grain de C ₃ A.»	14
03	«Diffractogramme d'analyse du ciment alumineux étudié.»	16
04	«Evolution de la consistance normale des mélanges.»	21
05	«Evolution des débuts de prise des trois types de mélanges.»	24
06	«Evolution de l'accélération du début de prise des différents mélanges.»	25
07	«Evolution comparée de D.P. et de la durée de prise pour les mélanges de Raïs Hmd»	27
08	«Evolution comparée de D.P. et de la durée de prise pour les mélanges de Meftah.»	29
09	«Evolution comparée de D.P. et de la durée de prise pour les mélanges de Béni-Saf.»	31
10	«Evolution de la R _c , pour différents âges, des mélanges pré-sélect. de R. Hamidou.»	33
11	«Evolution de la R _f , pour différents âges, des mélanges pré-sélect. de R. Hamidou.»	34
12	«Evolution comparée de la R _c des mélanges de Raïs Hamidou.»	35
13	«Evolution de la R _c , pour différents âges, des mélanges présélectionnés de Meftah.»	36
14	«Evolution de la R _f , pour différents âges, des mélanges présélectionnés de Meftah.»	36
15	«Evolution comparée de la R _c des mélanges de Meftah.»	37
16	«Evolution de la R _c , pour différents âges, des mélanges présélectionnés de B. Saf.»	38
17	«Evolution de la R _f , pour différents âges, des mélanges présélectionnés de Béni-Saf.»	39
18	«Evolution de la R _c pour les mélanges de Raïs Hamidou retenus.»	46
19	«Evolution de la R _f pour les mélanges de Raïs Hamidou retenus.»	46
20	«Evolution de la R _c pour les mélanges de Meftah retenus.»	47
21	«Evolution de la R _f pour les mélanges de Meftah retenus.»	47
22	«Evolution de la R _c pour les quatre mélanges retenus.»	48
23	«Analyse statistique de l'évolut. du pH de la solution de traitement des éprouvettes.»	51
24	«Evolution des résistances des différ. compositions conservées en milieu acide.»	52
25	«Evolution des résistances, à long terme, d'un ciment alumineux.»	56
26	«Evolutions comparées des quantités de C ₃ A et d'eau liée en fonction du temps.»	59
27	«Evolutions comparées des taux de C ₃ S et de portlandite en fonction du temps.»	59
28	«Evolution comparée du taux de C ₃ A, en présence ou non de gypse.»	60
29	«Evolution comparée du taux de C ₃ S, en présence ou non de gypse.»	64
30	«Comportement des mélanges au traitement hydrothermal»	79

31	«Evolution des résistances des composés étudiés.»	85
31b	«Evolution des résistances de chaque composition selon différentes périodes.»	85
32	«Evolution des résistances, jusqu'à 6 heures, des composés étudiés.»	88
33	«Formation de la couche-écran autour d'un grain de C ₃ A partiellement sulfaté.»	89
34	«Evolution des résistances, jusqu'à 72 heures, des composés étudiés.»	91
35	«Evolution des résistances, jusqu'à 7 jours, des composés étudiés.»	94
36	«Evolution des résistances, jusqu'à 120 jours, des composés étudiés.»	95

TABLEAUX

N°	Titre	Page
01	«Constitution minéralogique d'un ciment alumineux courant.»	6
02	«Composition chimique des ciments utilisés.»	15
03	«Composition minéralogique des ciments utilisés.»	16
04	«Compositions minéralogiques potentielles du ciment alumineux.»	18
05	«Propriétés physiques et rhéologiques des ciments utilisés.»	19
06	«Propriétés mécaniques des mortiers de ciments Portland utilisés.»	20
07	«Propriétés mécaniques du mortier de ciment alumineux utilisé.»	20
08	«Composition des mélanges présélectionnés pour essais mécaniques.»	32
09	«Résistances mécaniques des mélanges de Raïs Hamidou présélectionnés.»	33
10	«Résistances mécaniques des mélanges de Meftah présélectionnés.»	36
11	«Résistance mécaniques des mélanges constitués avec le CPZ de Béni-Saf.»	38
12	«Proport. d'oxydes de silicium et de fer contenues dans les mél. présélectionnés.»	42
13	«Compositions des mélanges retenus pour essais finaux.»	43
14	«Propriétés physiques et rhéologiques des mélanges retenus.»	44
15	«Propriétés mécaniques des mélanges de CPJ-Raïs Hamidou.»	45
16	«Propriétés mécaniques des mélanges de CPA-Meftah.»	47
17	«Résistances des éprouvettes conservées en milieu acide.»	51
18	«Types d'hydrates caractérisant le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.»	72
19	«Composition chimique du ciment RH-96.»	73
20	«Composition minéralogique du ciment RH-96.»	73
21	«Propriétés physiques et rhéologiques du ciment RH-96.»	73
22	«Propriétés mécaniques du ciment RH-96.»	73
23A	«Résultats du traitement à l'autoclave des éprouvettes de pâtes pures et de mortiers de différentes compositions.»	74
23B	«Résultats du traitement à l'autoclave des éprouvettes de pâtes pures de différentes compositions.»	79
24	«Propriétés physiques et rhéologiques des mélanges étudiés.»	83
25	«Résistances à la compression des mélanges étudiés.»	84

Abréviations contenues dans le texte

TERMINOLOGIE CHIMIQUE et MINÉRALOGIQUE

Composés anhydres:

C	=	CaO
A	=	Al ₂ O ₃
CA	=	CaO. Al ₂ O ₃ (alumine monocalcique)
C ₃ A	=	3CaO. Al ₂ O ₃ (alumine tricalcique)
C ₁₂ A ₇	=	12CaO. 7Al ₂ O ₃ (hepta-alumine dodécacalcique)
CA ₆	=	CaO. 6Al ₂ O ₃ (hexa-alumine monocalcique)
C°	=	CO ₂
S	=	SiO ₂
CS	=	CaO. SiO ₂ (pseudowollastonite)
β-C ₂ S	=	2CaO. SiO ₂ = Ca ₂ SiO ₄ (larnite)
C ₃ S	=	3CaO. SiO ₂ (alite)
C ₃ S ₂	=	3CaO. 2SiO ₂ (rankinite)
C ₂ AS	=	CaO. Al ₂ O ₃ SiO ₂ (gehlénite)
CAS ₂	=	CaO. Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂ (anorthite)
F	=	Fe ₂ O ₃
CF	=	CaO. Fe ₂ O ₃
C ₄ AF	=	4CaO. Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ (célite, brownmillérite, aluminoferrite tétracalcique)
C ₆ A ₂ F	=	6CaO. 2Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ (aluminoferrite hexacalcique)
S°	=	SO ₃
CS°	=	Ca SO ₄ (anhydrite)
C ₄ A ₃ S°	=	4CaO. 3Al ₂ O ₃ . SO ₄ (monosulfo-alumine tétracalcique)
M	=	MgO
CMS ₂	=	CaO. MgO. 2SiO ₂ (diopside)
C ₂ MS ₂	=	2CaO. MgO. 2SiO ₂ (akermanite)
C ₃ MS ₂	=	3CaO. MgO. 2SiO ₂ (merwinite)
T	=	TiO ₂
CT	=	Ca TiO ₃ (pérovskite)

composés hydratés:

H	=	H ₂ O
CH	=	Ca(OH) ₂ (portlandite)
CAH ₁₀	=	CaO. Al ₂ O ₃ 10H ₂ O
C ₂ AH ₈	=	2CaO. Al ₂ O ₃ 8H ₂ O
C ₃ AH ₆	=	3CaO. Al ₂ O ₃ 6H ₂ O
C ₄ AH ₁₃	=	4CaO. Al ₂ O ₃ 13H ₂ O
C ₃ S ₂ H ₃	=	3CaO. 2SiO ₂ 3H ₂ O (tobermorite)
C ₂ ASH ₈	=	2CaO. Al ₂ O ₃ SiO ₂ . 8H ₂ O (strätlingite)
CS°H ₂	=	Ca SO ₄ 2H ₂ O (gypse)
C ₄ AC°H ₁₁	=	3CaO. Al ₂ O ₃ . CaCO ₃ 11H ₂ O (monocarbo-alumine tricalcique)

TERMINOLOGIE TECHNIQUE

Cm. Al.	=	Ciment alumineux
CP = C.P.	=	Ciment Portland
CPR	=	Ciment à prise réglable
C.N.	=	Consistance normale
R _c	=	Résistance à la compression
R _f	=	Résistance à la flexion
R-H	=	Rais Hamidou
MFT	=	Meftah
BS	=	Béni-Saf

PRÉAMBULE

Différents procédés existent ou ont été étudiés pour la production de ciments à prise et durcissement rapides; le plus ancien étant celui de la production du ciment prompt naturel lequel est un produit qui diffère du portland par une teneur supérieure en aluminates de calcium et en silicate bicalcique. Celui-ci contient, en effet, environ 15% d'aluminates et 52% de silicate bicalcique et sa température de cuisson est aussi différente de celle du Portland (1200 à 1300°C).

D'autres méthodes ont été étudiées durant ces dernières décennies, plus exactement depuis la fin des années 60, et consistent en des modifications des ciments Portland à l'aide d'adjuvants [9, 10, 11, 12]. Celles-ci se développent toujours autour du système «CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃».

Un autre procédé, datant de 1950 (ROBSON) mais constaté depuis le début du siècle (BIED - 1908), consiste en l'association d'un ciment Portland ordinaire et d'un ciment alumineux pour l'obtention d'un liant à prise réglable [13, 14]. Cependant, ce produit a toujours posé des problèmes de stabilité qui ont conduit au délaissement de cette technologie au profit de celle de la fabrication du ciment prompt.

Dans notre cas de figure, le premier procédé est délicat et, surtout, nécessite un investissement de capital qui n'est évidemment pas disponible, et le second (diverses méthodes) a montré des inconvénients particuliers qui en rendent impossible l'application industrielle ou l'utilisation. Ainsi, à titre d'exemple, la

méthode proposée par SIMEONOV et DJABAROV [9], qui n'est d'ailleurs pas la seule, permet bien d'obtenir des accélérations de prises et de durcissements mais les auteurs évitent de citer dans leur article certains paramètres physiques et rhéologiques tels la stabilité et le gonflement qui limitent beaucoup l'emploi d'un tel liant. Ils ne donnent pas non plus d'information sur la durabilité de leur produit car leurs essais s'arrêtent aux résistances à 28 jours.

Partant de ce constat, il nous a semblé opportun de reprendre ce procédé, qui consiste en l'association d'un ciment alumineux et d'un Portland ordinaire, afin de proposer une solution peu onéreuse et simple à mettre en œuvre.

Mais, si cette technique d'obtention de liant à prise rapide est connue depuis de nombreuses années, elle a toujours été associée à un abaissement notable des résistances mécaniques à moyenne et longue échéances. De même, les retraits et gonflements de la pâte et du mortier peuvent, parfois, être importants.

Ainsi, l'objectif second et essentiel, que nous nous sommes attaché à régler dans notre étude, est l'amélioration des performances de ce liant recherché pour l'élargissement du domaine d'emploi.

En résumé, notre travail a été réalisé en deux étapes successives. Dans la première, nous avons étudié les possibilités d'obtention d'un mélange présentant les meilleures caractéristiques avec l'utilisation des ciments Portland disponibles au Centre (Alger). Dans la seconde étape, nous nous sommes attachés à améliorer les performances du mélange sélectionné.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les études les plus récentes sur les mélanges de ciments Portland et de ciment alumineux ont éclairci plusieurs points importants qui demeuraient énigmatiques dans la préparation et l'utilisation de ces mélanges. Ainsi, on sait maintenant que la réactivité des mélanges est très liée aux caractéristiques du Portland. En effet, chaque ciment Portland réagit de manière unique et nécessite une quantité d'ajout de ciment alumineux spécifique pour l'atteinte de certaines caractéristiques recherchées (délais de prise, résistances initiales, durabilité, etc...). Ces caractéristiques du Portland comprennent aussi la quantité et la nature du gypsage [14].

Les propriétés du mélange, très dépendantes du ciment Portland, sont caractérisées par:

- l'accélération plus ou moins rapide de la prise, allant parfois jusqu'à la prise éclair ou même à l'impossibilité d'obtention d'une accélération significative sans une proportion notable de ciment alumineux;
- l'obtention de prises rapides, à des proportions élevées de ciment alumineux, sans développement de résistances précoces;
- le déclenchement des performances précoces très dépendantes de la qualité du Portland utilisé, imposant par là des taux de ciment alumineux très variables;

- une relation inversement proportionnelle entre les performances mécaniques à 24 heures et celles précoces, par blocage d'hydratation des silicates de calcium.

Par ailleurs, l'association d'adjuvants peut modifier l'hydraulicité de ces mélanges et permettre d'obtenir des composés à prise réglable en développant des performances significatives aux échéances précoces. L'effet de l'hémihydrate présent dans le ciment Portland peut être très atténué par les autres constituants, dans le cas de tels mélanges complexes.

Cette première partie du travail, ici présentée, a été effectuée en deux phases; la première a consisté en l'analyse des ciments choisis pour les mélanges, alors que la seconde a touché la constitution et l'analyse des mélanges de ces ciments.

Sur les composants purs ont été effectuées des analyses chimiques et physiques ainsi que les déterminations des caractéristiques physico-mécaniques.

a) Choix des ciments Portland:

A la demande de l'Entreprise, il a été prévu, à l'origine, de travailler avec des échantillons de production des trois cimenteries du Centre (Raïs Hamidou, Meftah et Sour El Ghozlane) mais, n'ayant pu obtenir le ciment de la troisième unité, nous avons été contraints de réduire notre champ d'investigation. Toutefois, afin de mieux illustrer notre étude et nous permettre d'étayer nos observations et conclusions, nous avons ajouté, à nos essais, ceux relatifs à un mélange

avec un ciment pouzzolanique dont les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont un peu différentes des deux ciments du Centre.

Ainsi, les ciments Portland, retenus donc pour cette étude, sont:

- le C.P.J. de Raïs Hamidou, contenant environ 20% de poussière de four;
- le C.P.A. de Meftah,
- le C.P.Z. de Béni-Saf, contenant environ 16% de pouzzolane.

b) Le ciment alumineux:

Toutes les expérimentations ont été réalisées avec un lot homogène de ciment alumineux importé en juillet 1995 (Ciment Fondu LAFARGE - FRANCE).

Nous devons, avant d'aller plus loin, préciser que, par «ciment alumineux», nous entendons ici le ciment alumineux gris sombre que l'on appelle parfois «alumineux normal», ou encore «ciment fondu» et les Anglo-saxons utilisent l'expression de «high-alumina cement», par opposition au ciment alumineux blanc parfois dénommé «secar». Leurs caractéristiques cimentières montrent beaucoup de similitudes: sur le plan chimique, le blanc contient plus d'alumine et le gris plus de composés associant du fer.

Le clinker alumineux gris est généralement fabriqué par fusion à 1551~1600°C, dans des fours réverbères, d'un mélange de carbonate de calcium (calcaire, craie) et de bauxite (minerai d'aluminium constitué essentiellement par des hydroxydes d'aluminium). Le ciment alumineux est obtenu à partir du broyage de ce clinker, sans ajout de gypse, jusqu'à une finesse qui, selon la norme BS.915 (1993) [1], doit être supérieure ou égale à 2250 cm²/g. Il est toutefois à noter que ce type de ciment, fabriqué et commercialisé par LAFARGE,

montre toujours une surface spécifique supérieure à 4000 cm²/g et il est essentiellement constitué comme suit:

Tableau 01: Constitution minéralogique d'un ciment alumineux courant.

Constituant	Formule	Taux %	Observations
Aluminate monocalcique	CA	50 et plus	
Ferrites	C _x A _y F _z	10 et plus	
Hepta-aluminate	C ₁₂ A ₇	2 à 5	
Ménilite	C _n A _m M _x S _y	faible	solution solide
Verre pléochroïque	C ₆ A ₄ (MF ²⁺)S	faible	} Ensemble, ils ne dépassent pas 10% du poids total
Larnite	β-C ₂ S	faible	
Pérovskite	CT	≈ 1 à 2	
Sulfates, phosphates	RSO ₄ , RPO ₄	traces	
Fer métallique	F ^o	traces	

c) Etapes de travail:

La première étape est constituée de quatre phases qui sont:

1) Chaque ciment Portland a été mélangé avec le ciment alumineux en proportions variant de 5 en 5%, donnant ainsi dix neuf (19) compositions pour tester l'évolution des temps de prise et celle de la consistance normale. Le CPZ n'a été testé que pour 14 proportions; les observations fines (de 5 en 5%) ont été faites sur les 8 premières puis les mélanges ont été variés de 10 en 10% pour obtenir l'allure générale des courbes d'évolution des délais de prise.

La composition à 100% de ciment alumineux n'a été testée qu'une seule fois et comparée aux caractéristiques figurant sur la fiche technique fournie par le Producteur.

L'analyse de la composition à 100% de CPA ou CPZ a été effectuée avec chaque mélange et comparée aux tests mentionnés sur la fiche technique fournie par l'usine.

2) Sélection des mélanges ayant montré des débuts de prise rapides allant de 7 à 30÷35 mn, pour couvrir les domaines des ciments prompts à prises lente et semi-lente, et constitution d'éprouvettes pour essais de résistance; cette sélection a donné:

- cinq (5) mélanges avec le ciment de RAIS HAMIDOU,
- quatre (4) mélanges avec le ciment de MEFTAH,
- deux (2) mélanges avec le ciment de BENI SAF.

3) Les résistances ont été déterminées sur éprouvettes de mortier 1:2 et E/C égal à 0,32. Elles ont été mesurées aux échéances suivantes:

- début de prise + 2 heures (DP + 2h),
- 6 heures (6h),
- 24 heures (24h),
- 7 jours (7j).

Remarque: La première échéance étant de durée très courte, nous avons choisi de compter le temps à partir du début de prise afin de comparer les différents mélanges à des temps de durcissement identiques.

4) Le choix des compositions optimales a été effectué sur la base des résultats physico-mécaniques obtenus avec les mélanges sélectionnés.

Nous avons choisi des mélanges, qui nous paraissaient intéressants par leurs résistances aux courtes échéances, auxquels nous avons appliqué les essais et analyses normalisés pour l'établissement des caractéristiques requises et la désignation d'une composition idéale.

La seconde étape de notre travail concerne:

1) l'examen du comportement des mélanges sélectionnés, avec la composition retenue, conservés en milieu acide;

2) l'étude de l'évolution des résistances, à long terme, de la composition retenue ainsi que de ses formes stabilisées.

CHAPITRE 2

ANALYSES ET RESULTATS

I - ETUDE DES LIANTS UTILISES

I-1. Généralités

Les composés chimiques principaux des liants hydrauliques sont des silicates, des aluminates, des silico-aluminates et ferro-aluminates de calcium que l'on symbolise par C_xS_y ; C_xA_y ; $C_xA_yS_z$; $C_xA_yF_z$; les indices x , y et z représentant des valeurs variables (solutions solides), indépendantes d'un composé à l'autre.

I-1.1 Les oxydes purs essentiels:

L'oxyde de calcium, CaO , composé prédominant dans les deux types de ciments traités dans la présente étude, est obtenu par calcination, à partir de $900^\circ C$, du carbonate de calcium constituant le calcaire du mélange cru. Il cristallise dans le système cubique, ne présente aucune variété allotropique et constitue une base énergique qui se combine avec la silice, l'alumine et l'oxyde de fer sans nécessité de fusion (réaction métamorphique solide-solide).

La silice, SiO_2 , au contraire de la chaux, est polymorphe et se présente, fréquemment dans la nature, sous les variétés cristallines que sont les **quartz** α et β , la **tridymite** γ , et la **crystalbite** β ainsi que sous quelques formes vitreuses ou cryptocristallines comme la silice volcanique amorphe et certaines variétés sédimentaires, hydratées ou non, telle l'opale ou la calcédoine.

posés des ciments. Cette réaction ne nécessite parfois pas de grandes températures ou pressions; ainsi, en présence de vapeurs d'eau saturées, à la température voisine de 180°C, la silice, même cristallisée, réagit avec la chaux pour former des hydrosilicates.

L'alumine, Al_2O_3 , est un oxyde amphotère qui existe à l'état naturel sous diverses formes cristallines.

A l'état d'oxyde pur et cristallisé (système rhomboédrique), l'alumine est représentée par le **corindon** de forme α , stable à l'état naturel.

A l'état d'hydroxyde, ou d'oxyde hydraté, on connaît trois variétés, constituant une paragenèse caractéristique des gîtes de bauxite; il s'agit de l'**hydrargillite** ($Al[OH]_3$) ou **gypsite**, cristallisant dans le système monoclinique, du **diaspore** ($HAIO_2$ - système orthorhombique) et de la **boëhmite** ($AlOOH$, système orthorhombique).

Mais la plus grande proportion de ce composé se retrouve sous forme combinée, surtout avec la silice, pour former des silicates anhydres ou hydratés très répandus dans l'écorce terrestre et constituant les roches de la famille des argiles, utilisées en cimenterie.

L'oxyde de fer, Fe_2O_3 , est la forme d'oxyde de fer la plus intéressante pour le cimentier car facilement réductible. C'est, en outre un oxyde amphotère donnant des sels ferriques et des ferrites.

I-1.2 Les composés complexes:

Les silicates de calcium, C_xS_y , se présentent sous quatre formes: CS , C_3S_2 , C_2S et C_3S ; les deux dernières constituant les composés les plus caractéristiques des ciments et montrant de nombreuses formes allotropiques.

I-1.2 Les composés complexes:

Les silicates de calcium, C_xS_y , se présentent sous quatre formes: CS, C_3S_2 , C_2S et C_3S ; les deux dernières constituant les composés les plus caractéristiques des ciments et montrant de nombreuses formes allotropiques.

Le silicate tricalcique ou **alite**, C_3S ; se présente sous l'aspect de cristaux polygonaux (parallélépipédiques hexagonaux), fréquemment monocliniques. En s'hydratant, il développe des résistances initiales élevées.

Le silicate bicalcique ou **bélite**, C_2S , présente quatre variétés allotropiques: α , α' , β et γ . La forme β (**larnite**) est la forme active et la plus fréquente; celle-ci peut cependant, dans certaines conditions (refroidissement lent), se transformer en variété inactive γ . La bélite, par son hydratation, est responsable des résistances à long terme.

Les aluminates de calcium, C_xA_y , se présentent sous cinq variétés: CA_6 , C_3A_5 , CA, C_5A_3 (ou $C_{12}A_7$) et C_3A . Les trois dernières sont caractéristiques des aluminates qui se retrouvent dans les ciments et particulièrement dans les ciments alumineux, les portland ne contenant que l'aluminate tricalcique C_3A .

Ces aluminates constituent une série de solution solide de composition très complexe dont les cristaux sont, pour la plupart, de forme cubique.

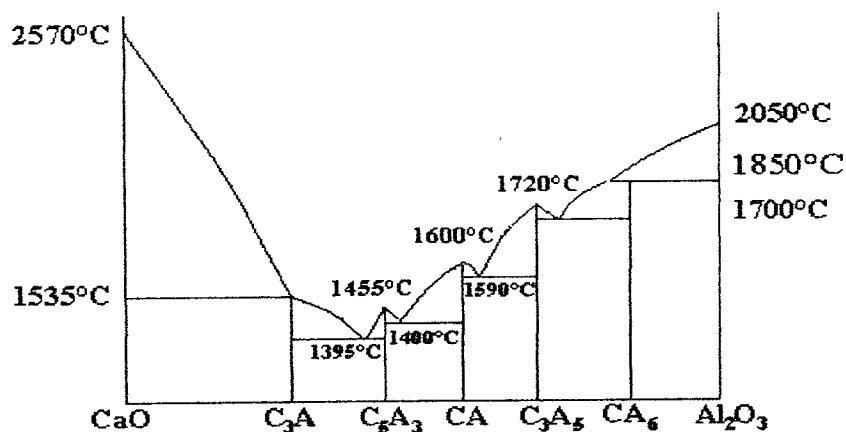


Figure 1: Diagramme binaire chaux-alumine

-L'aluminate tricalcique, en s'hydratant, est caractérisé par une haute vitesse de prise mais développe une faible résistance par rapport à celle du silicate tricalcique.

-Le trialuminate pentacalcique, C_5A_3 , se présente sous deux formes allotropiques mais on le trouve fréquemment noté $C_{12}A_7$ ou, rarement, C_9A_5 ou encore C_2A ; certains auteurs parlent même de composés différents et de formules voisines. De récentes observations associent ces formulations à l'atmosphère de cuisson et mentionnent la cristallisation de $C_{12}A_7$ en atmosphère oxydante et C_5A_3 en milieu réducteur.

-L'aluminate monocalcique, CA , est le constituant principal des ciments alumineux; il se présente en grains irréguliers de forme prismatique ou fibreuse.

-Le penta-aluminate tricalcique, C_5A_3 , se présente aussi sous deux formes allotropiques dont l'une est stable et l'autre non; cette dernière se transformant facilement, à chaud, sous la forme première.

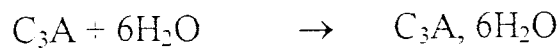
-L'hexa-aluminate monocalcique, CA_6 , découvert et étudié après RANKIN, constitue le composé extrême de la série, avant l'alumine, actuellement connu. Il ne constitue pas une phase importante dans la composition du ciment alumineux et n'est d'ailleurs même pas très signalé.

Les silico-aluminates de calcium, $C_xA_yS_z$ se présentent essentiellement sous la forme de deux combinaisons qui sont l'anorthite artificielle, CAS_2 et la géhlénite, C_2AS . Nous dirons que seule la géhlénite joue un certain rôle dans les ciments.

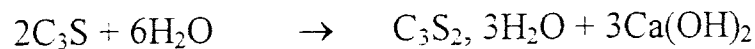
Les ferrites et aluminoferrites de calcium, $C_xA_yF_z$ peuvent être classées parmi les minéraux accessoires dont les plus répandus sont

l'aluminoferrite de calcium C_4AF ou **brownmillérite** et les ferrites monocalciques CF et dicalciques C_2F . Il s'agit en fait d'une série limitée de cristaux mixtes que forme le sesquioxyde de fer en combinaison avec la chaux et l'alumine. Leur caractéristique essentielle est une faible réactivité hydraulique.

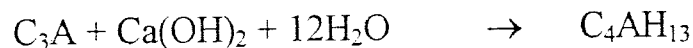
En fait, la poudre de ciment n'est pas une matière liante; ce n'est que par ses produits d'hydratation que cette substance exerce un effet liant dont les caractéristiques dépendent essentiellement de la nature des composants et de leurs quantités respectives. Nous résumons, ci-après, les réactions chimiques d'hydratation selon la chronologie de leur déroulement, et donc selon l'activité de chacun des minéraux du clinker.



Cette réaction, liée à un fort dégagement de chaleur, est très rapide et est la source des problèmes de prise-éclair; elle est immédiatement suivie par la réaction d'hydratation de l'alite, selon la réaction:

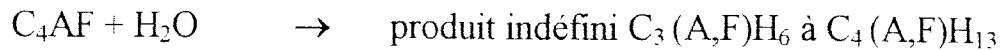


Cette seconde réaction est donc presque aussi rapide que la première et libère de la portlandite qui va se combiner avec l'aluminate tricalcique, durant une troisième étape, selon la réaction suivante:



Ici, il faut noter que cette réaction peut commencer dès la première étape lorsque le ciment contient de la chaux libre.

La quatrième étape d'hydratation concerne les réactions du silicate bicalcique et de l'aluminoferrite tétracalcique; ces réactions sont lentes:



Revenons maintenant à la première réaction d'hydratation (d'un ciment contenant du C_3A) et soulignons que la réaction du C_3A avec l'eau est si rapide qu'elle entraîne un raidissement en quelques minutes. Afin de ralentir cette prise, du gypse est ajouté en petites quantités pour réagir avec C_3A et donner un minéral insoluble, l'ettringite. Ce minéral croît à la surface de l'aluminate tricalcique, forme une couche-écran qui va ralentir la pénétration de l'eau dans le grain de C_3A (fig. 2). La prise-éclair est ainsi évitée.

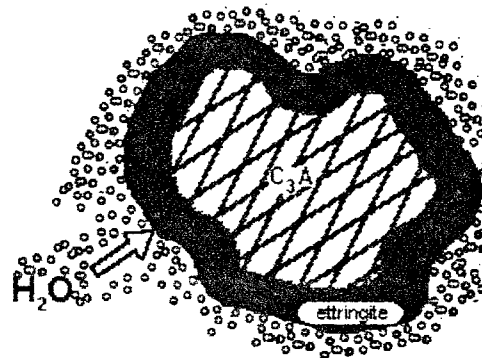


Figure 2: Constitution de la couche-écran d'ettringite autour d'un grain de C_3A .

La formation de l'ettringite, durant l'hydratation d'un ciment portland se traduit par la réaction très rapide suivante:



I-2. Les ciments utilisés

I-2.1 Analyse chimique:

les résultats sont représentés ci-après:

tableau 02: Composition chimique des ciments utilisés.

Ciment	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	PF	CaO _L	RI	Na ₂ O	K ₂ O
R-Hamidou	18,66	2,87	3,57	61,56	1,27	2,40	8,58	3,24	2,68	0,28	0,39
Meftah	20,85	2,98	5,50	63,25	1,24	2,70	1,42	0,27	0,95	-	-
Béni-Saf	25,72	4,27	7,12	53,72	1,60	2,17	-	0,13	5,25	-	-
alumineux	3,54	13,47	40,43	37,96	0,54	0,10	0,73	-	-	0,04	0,37

Concernant le ciment de Béni-Saf, l'analyse des résultats obtenus montre un taux relativement élevé en SiO₂ et faible en CaO; ceci est dû à l'ajout pouzzolanique riche en silice, dont l'activité mesurée est de 114,87mg/g, valeur identique à celle signalée par une étude, datant de 1980, portant sur cette même pouzzolane [2]. Ce fait est aussi confirmé par le taux élevé de résidu insoluble (≈ 5%). Ce type de composition permet d'avoir un ciment plus ou moins résistant à certains milieux agressifs.

Par contre, le ciment de Rais Hamidou paraît très actif (CaO ≈ 61%) mais la perte au feu élevée et le résidu insoluble sont significatifs d'un ajout carbonaté (poussière) qui peut compromettre la réactivité.

Quant au ciment de Meftah, il présente la composition d'un C.P.A. ordinaire.

Pour le ciment alumineux, on constate que le rapport A/C est égal à 1,07 montrant ainsi que le constituant minéralogique principal est l'aluminate monocalcique (NF P15-315) [3]. Toutefois, la forte proportion d'oxyde de fer est à considérer avec attention; nous y reviendrons lorsqu'il sera question de la composition minéralogique de ce ciment et de la réactivité des mélanges.

I-2.2 Composition minéralogique:

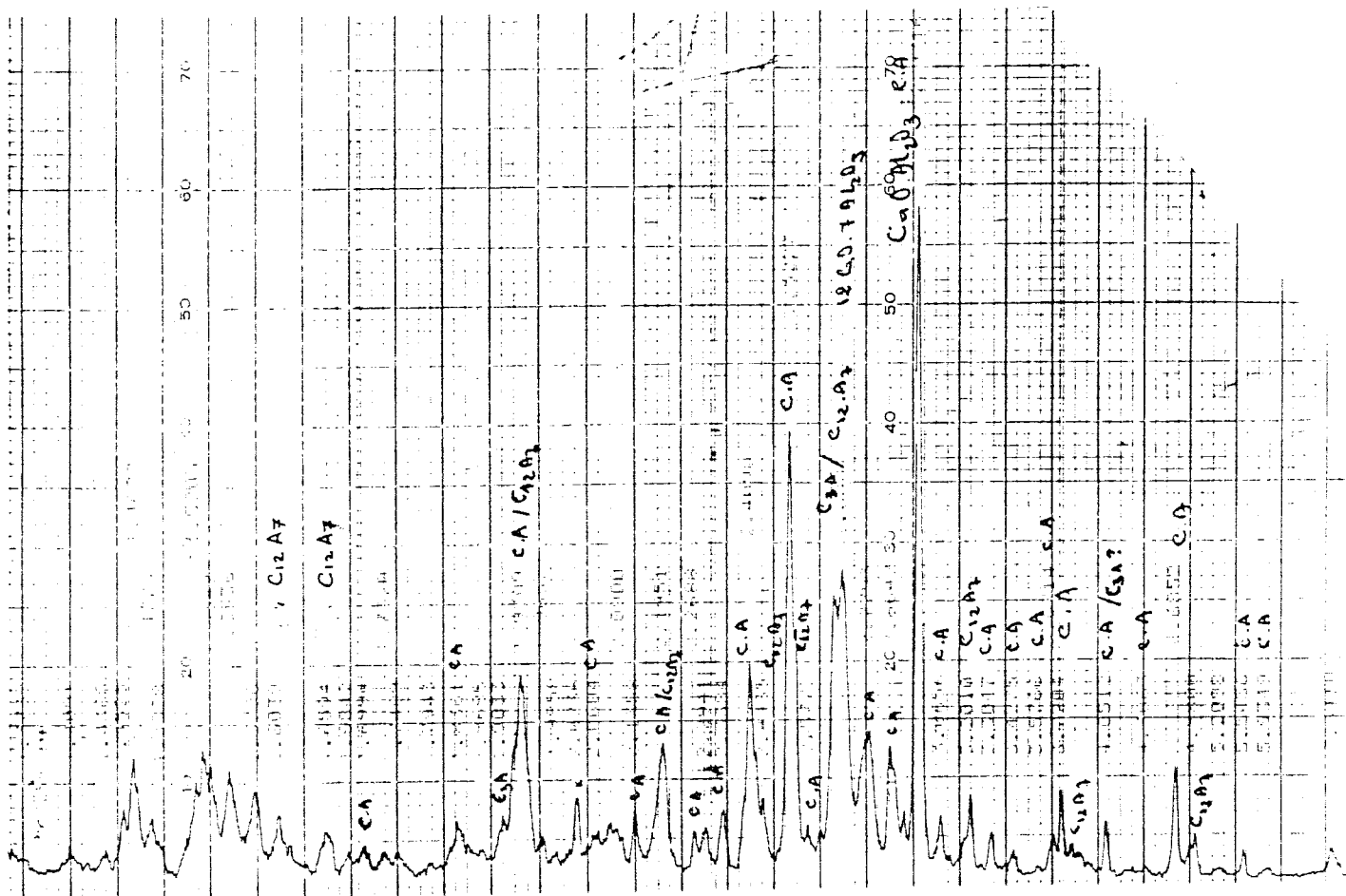


Figure 3: Diffractogramme d'analyse du ciment alumineux étudié.

Tableau 03: Composition minéralogique des ciments utilisés.

Composants	C ₃ S %	C ₂ S %	C ₃ A %	C ₄ AF %	C ₁₂ A ₇ %	CA %	Reste %
Clinkers							
Rais Hamidou	59,25	13,67	6,96	9,06	-	-	11,06
Meftah	55,50	15,27	9,81	9,06	-	-	10,36
Béni Saf	52,57	24,33	7,02	11,31	-	-	4,77
Alumineux	-	-	-	40,9	7,8	49,3	2

1- Les compositions minéralogiques ont été déterminées, pour les clinkers de Portlands utilisés, à partir de la formule de BOGUE, alors que pour le ciment alumineux, nous nous sommes inspirés d'un travail réalisé par J. CALLEJA [4].

L'auteur propose une base de calcul des compositions potentielles possibles pour le ciment alumineux qui, nous le savons, présente une grande complexité des systèmes de phases. Cette proposition est bien sûr axée sur des hypothèses discutables mais son but essentiel est d'essayer d'établir une relation entre la nature minéralogique du ciment et ses caractéristiques physiques et rhéologiques alors que, jusque là, ces évaluations ne se faisaient que sur la base de la composition chimique.

Cette méthode permet aussi de rechercher des solutions plus complètes aux problèmes importants que pose le ciment alumineux, c'est-à-dire celui de la conversion, celui de la carbonatation et de l'hydrolyse carbo-alcaline.

A titre d'exemple, J. TALABER (1974) a, dans une étude détaillée, réussi à distinguer deux types de ciments alumineux, l'un contenant une proportion majeure de $CA + C_{12}A_7$, qui développe de grandes résistances initiales, l'autre contenant plutôt CA et CA_2 en grandes proportions développe, au contraire du premier, de faibles résistances initiales mais de plus grandes à long terme. En outre, la gehlénite C_2AS est considérée comme un composant indésirable car il constitue une phase non hydraulique du ciment alumineux (parmi les phases alumineuses constituantes).

Ainsi, n'ayant pas de meilleure possibilité d'estimer la composition minéralogique potentielle de notre ciment alumineux, nous avons retenu la méthode que J. CALLEJA a testée sur le ciment fondu espagnol dont la composition chimique varie dans les limites suivantes, pour ce qui est des composants majeurs:

A:	39 à 42%	S:	1,5 à 6%
C:	37 à 42%	F:	9 à 18%

Soulignons que la composition chimique de notre ciment demeure dans cette fourchette et, considérant l'approche qualitative par diffraction X que nous avons obtenue (fig. 3), nous avons tenté de calculer la composition potentielle à l'aide des six méthodes proposées.

- La première méthode tient compte d'une paragenèse minérale constituée de CA, C₁₂A₇, C₄AF et C₂S;

- la seconde considère une association du type CA - C₁₂A₇ - C₆A₂F - et C₂S;

- dans la méthode n°3, on envisage l'association CA - C₄AF - C₂AS - C₂S;

- dans la quatrième variante de calcul, on tient compte de la paragenèse minérale représentée par CA - C₆A₂F - C₂AS - C₂S;

- la méthode n°5 tient compte de la paragenèse CA - C₁₂A₇ - C₄AF;

- la méthode n°6 tient compte de la paragenèse CA - C₁₂A₇ - C₆A₂F;

Tableau 04: Compositions minéralogiques potentielles du ciment alumineux selon les six variantes de calcul.

Méthode	Teneurs (%)					
	CA	C ₁₂ A ₇	C ₂ AS	C ₂ S	C ₆ A ₂ F	C ₄ AF
1	69,2	24,9	-	10,2	-	41
2	74,5	- 48,4	-	10,2	59	-
3	35,1	-	24,6	-5,3	-	40,9
4	8,4	-	48	-23	59	-
5	49,3/43,2	7,8				40,9
6	48,4	-15,7	-	-	59	-

Considérant les résultats obtenus avec les différentes variantes, seule la cinquième semble montrer des valeurs acceptables avec, toutefois, une incertitude quant à la proportion de l'aluminate monocalcique. Aussi, tenant compte des caractéristiques de notre ciment et de la faible hydraulicité que développe C₄AF, la quantité de 49,3% de CA semble plus adéquate.

Ainsi, la composition minéralogique potentielle, présentée dans le tableau n°3, nous semble correspondre tant au comportement technologique de ce ciment qu'à la composition chimique présentée dans le tableau n°1, bien qu'aucun silicate ne soit exprimé. Nous considérons que le reste (faible) regroupe ces minéraux mineurs que ne fait pas ressortir le calcul.

2-Le CPZ de Béni Saf se caractérise par des teneurs nettement faible en silicate tricalcique et importantes en C_2S et en C_4AF , ce qui laisse prévoir une hydraulicité, à moyen terme, plus faible.

I-2.3 Propriétés physiques et rhéologiques:

Les propriétés physiques et rhéologiques ont été déterminées conformément aux normes AFNOR [5] et les résultats sont reportés ci-après:

Tableau 05: Propriétés physiques et rhéologiques des ciments utilisés.

PROPRIETES	Propriétés physiques			Propriétés rhéologiques		
	M_v g/cm ³	SSB cm ² /g	expansio n mm	CN %	délais de prise (h : min)	
CIMENT					DEBUT	FIN
Rais Hamidou	1,010	2932	2,5	26	3 : 27	5 : 52
Meftah	1,043	3343	0,5	24,5	2 : 59	4 : 54
Béni-Saf	1,004	3931	2	26,5	2 : 55	4 : 50
alumineux	1,15	4612	-	25	3 : 48	4 : 30

I-2.4 Propriétés mécaniques:

Les résultats présentés dans les tableaux 06 et 07, présentés ci-après, indiquent les valeurs moyennes de résistances obtenues (NF EN 196-1).

Tableau 06: Propriétés mécaniques des mortiers de ciments Portland utilisés.

CIMENT	Résistance à la flexion (MPa)			Résistance à la compression (MPa)		
	02 j	07 j	28 j	02 j	07 j	28 j
Rais Hamidou	3	6	7	13	26	39
Meftah	5	7	8	19	37	47
Beni-Saf	5	7	8	21	38	45

Tableau 07: Propriétés mécaniques du mortier de ciment alumineux utilisé.

Résistance à la flexion (MPa)				Résistance à la compression (MPa)			
6 h	01 j	03 j	28 j	6 h	01 j	03 j	28 j
2,5	5	8	10	19	68	75	79

Les résultats présentés dans les tableaux 5 et 6 confirment nos remarques précédentes, faites au sujet des compositions chimiques et minéralogiques:

1-Le ciment de Meftah, «plus propre», ainsi que celui de Béni-Saf contenant de la silice active, lequel montre en outre une surface spécifique voisine de $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$, présentent les meilleures performances mécaniques et rhéologiques.

2-Le ciment de Raïs Hamidou présente des résistances faibles par rapport aux deux autres lesquels dépassent d'ailleurs la classe pour laquelle ils sont commercialisés. Nous verrons cependant que ce «handicap», pour le CPJ de Raïs Hamidou, n'interfère pas négativement sur le comportement de ce ciment en mélange avec l'alumineux; bien au contraire, il nous conduit à de meilleures performances.

3-La résistance du mortier de ciment alumineux se développant très rapidement, il était nécessaire d'en faire la mesure à brève échéance (6 heures).

4-Quant aux consistances normales du ciment de Raïs Hamidou (26%) et de Béni-Saf (26,5%), qui paraissent un peu élevées, elles sont dues principalement à la présence des ajouts qui sont des matières poreuses donc absorbant plus d'eau de gâchage.

II. ETUDE DES MÉLANGES DE CIMENTS

La consistance et le temps de prise sont déterminés, pour les trois mélanges, suivant les normes NF P15-402 , et 473 [6] pour la consistance, NF P15-431 [7] pour la prise et NF EN-196/6 [8] qui traite des particularités relatives aux liants à prise rapide (ciment prompt).

II-1. La consistance normale des pâtes:

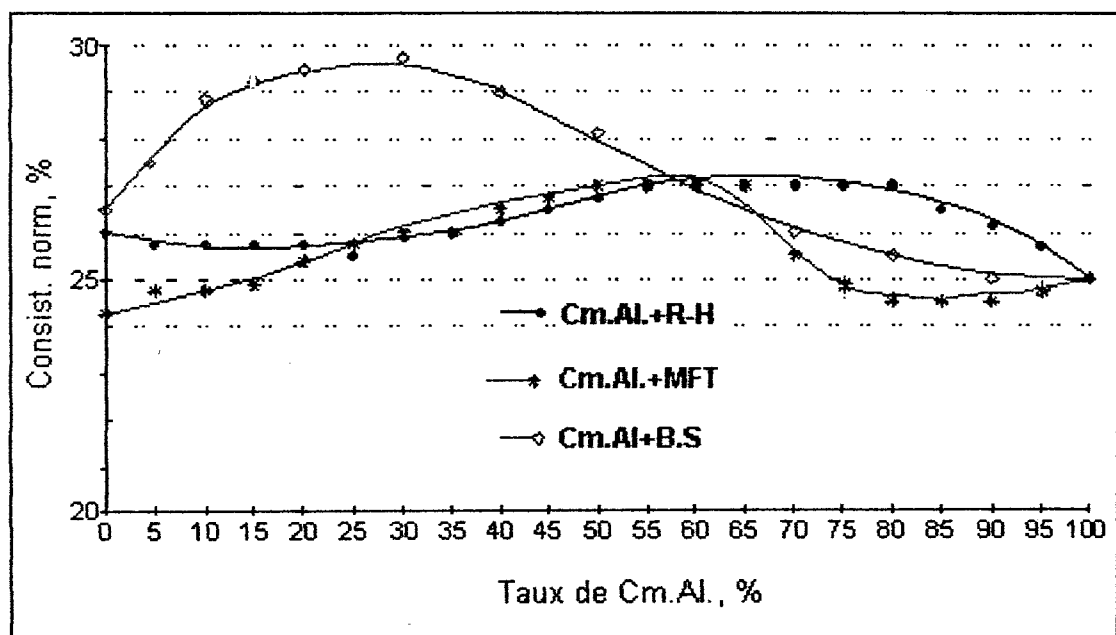


Figure 4: Evolution de la consistance des mélanges.

Avant d'aborder l'interprétation de ce graphique traduisant l'évolution de la consistance normale des mélanges confectionnés avec chaque ciment, il nous semble utile de rappeler que le rapport E/C d'une pâte, et donc sa consistance normale, sont fonction:

- du remplissage granulométrique (mouillage par insertion),
- de la surface spécifique globale des particules (mouillage par adsorption),
- de la nature minéralogique de chaque composant (porosité ouverte),
- de la forme géométrique de chaque composant (mobilité de l'eau),
- des charges électriques de surface (mobilité de l'eau).

L'analyse des courbes d'évolution de la consistance normale des mélanges, présentées dans la figure 4, nous permet de distinguer deux phases, l'une correspondant aux mélanges allant de 0 à environ 60 ÷ 70% de ciment alumineux, l'autre correspondant aux proportions allant jusqu'à 100%.

- Dans la première phase, ce qui est remarquable est la quasi-similitude des courbes caractérisant les mélanges de Meftah et de Raïs Hamidou qui montrent une croissance timide alors que celle caractérisant les mélanges de Béni-Saf se détache nettement par une croissance rapide et forte.

- La seconde phase ne correspond qu'à une tendance plus ou moins lente d'évolution vers la valeur de C.N. du ciment alumineux pur.

Pour ce qui est du ciment de Béni-Saf, sa surface spécifique est déjà à l'origine d'une demande d'eau plus importante que celle des autres Portlands. En outre, cette croissance rapide, jusqu'à 30% d'ajout de ciment alumineux, traduit très probablement une accélération des réactions d'hydratation des aluminates

due à la présence de la silice pouzzolanique active [9]. En effet, cette silice accélère l'hydratation du C_3A ainsi que la formation d'ettringite et de monosulfate hydraté et, en même temps, fixe immédiatement tout hydroxyde de chaux constitué au début du processus d'hydratation. Cet enchaînement de réactions maintient ainsi un état de sous-saturation de la solution qui permet la poursuite des réactions à vitesse quasi-identique. Cette série de réactions explique, en partie, cette croissance de la demande en eau; l'autre partie serait justifiée par la chaleur d'hydratation plus importante dégagée par ces réactions «plus nombreuses» qu'avec les autres ciments.

Ensuite, sur cette même courbe (Béni-Saf), on voit la C.N. se stabiliser tout aussi rapidement et commencer à décroître avant même que les autres courbes aient atteint leur croissance maximale. Il faut, à notre avis, voir ici l'influence des caractéristiques minérales des mélanges compris entre 25 et 58% (de Cm.Al.) lesquelles se traduisent par un taux de pouzzolane de plus en plus faible et donc par une porosité ouverte (de la pouzzolane) de plus en plus faible conduisant ainsi à une demande décroissante en eau de mouillage.

II-2. La prise:

Notons tout d'abord que les délais de débuts et de fins de prise évoluent dans le même sens, en fonction du taux d'ajout (cf. figure 4) mais nous pouvons constater une nette différence de comportement des trois Portlands associés au ciment alumineux.

La durée de prise décroît fortement avec l'augmentation du ciment alumineux jusqu'à une proportion caractéristique pour chacun des trois ciments.

En outre, les vitesses de décroissance du temps de prise, ainsi que les durées de paliers de limite inférieure de décroissance, sont différents pour les trois types de mélanges.

Comme indiqué sur la figure 5, on peut distinguer sur chacune des courbes trois phases de réaction:

- la première, correspondant à une accélération, plus ou moins forte,
- la seconde représentant des états de prise éclair,
- la troisième traduisant un ralentissement très rapide ainsi qu'un palier dont l'amplitude est particulière pour chaque ciment.

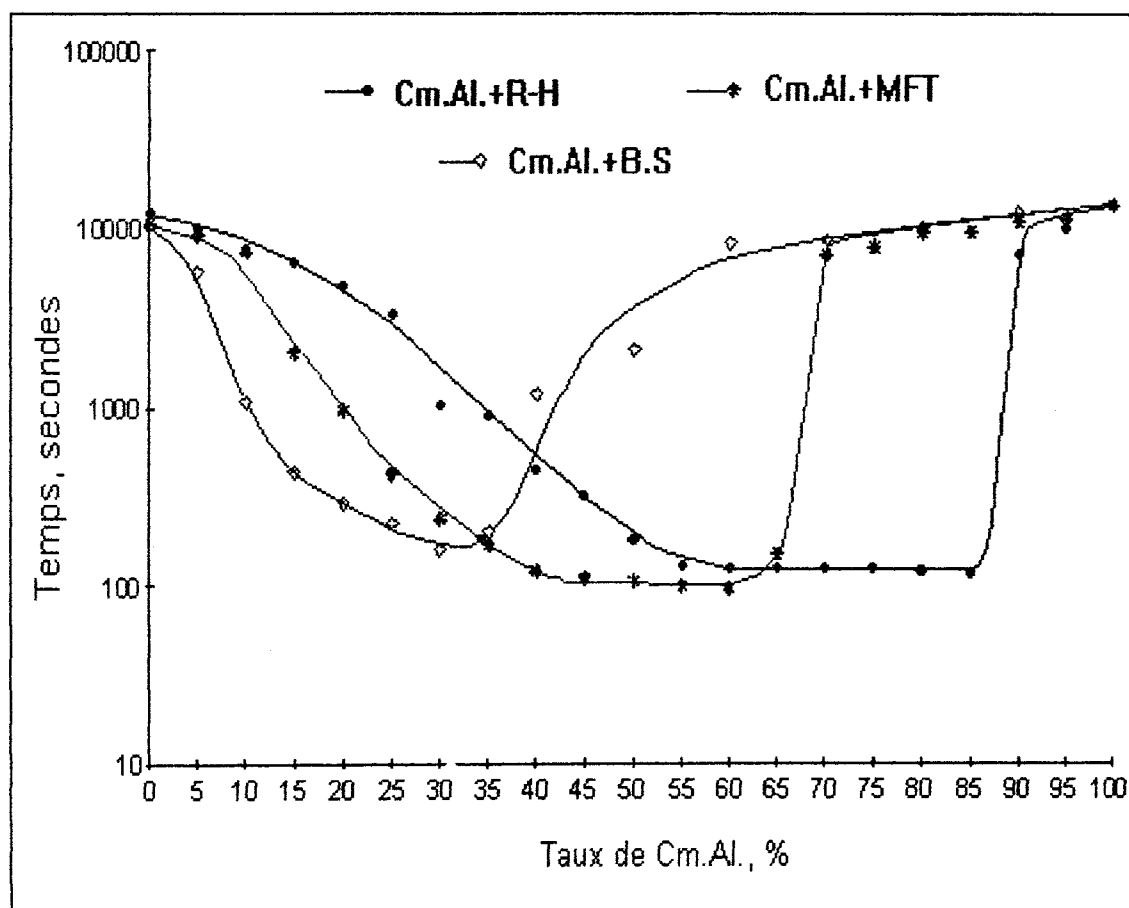


Figure 5: Courbes d'évolution des débuts de prise des trois types de mélanges

L'examen de la première phase de réaction permet de distinguer deux types d'accélération de prise:

- l'un caractérisé par une courbe débutant par un palier d'inactivité, ou de faible accélération; intervalle relativement court, correspondant au plus à un taux inférieur à 25% de ciment alumineux (et inférieur à 5% pour le CPZ);

- l'autre caractérisé par une forte pente traduisant une accélération violente.

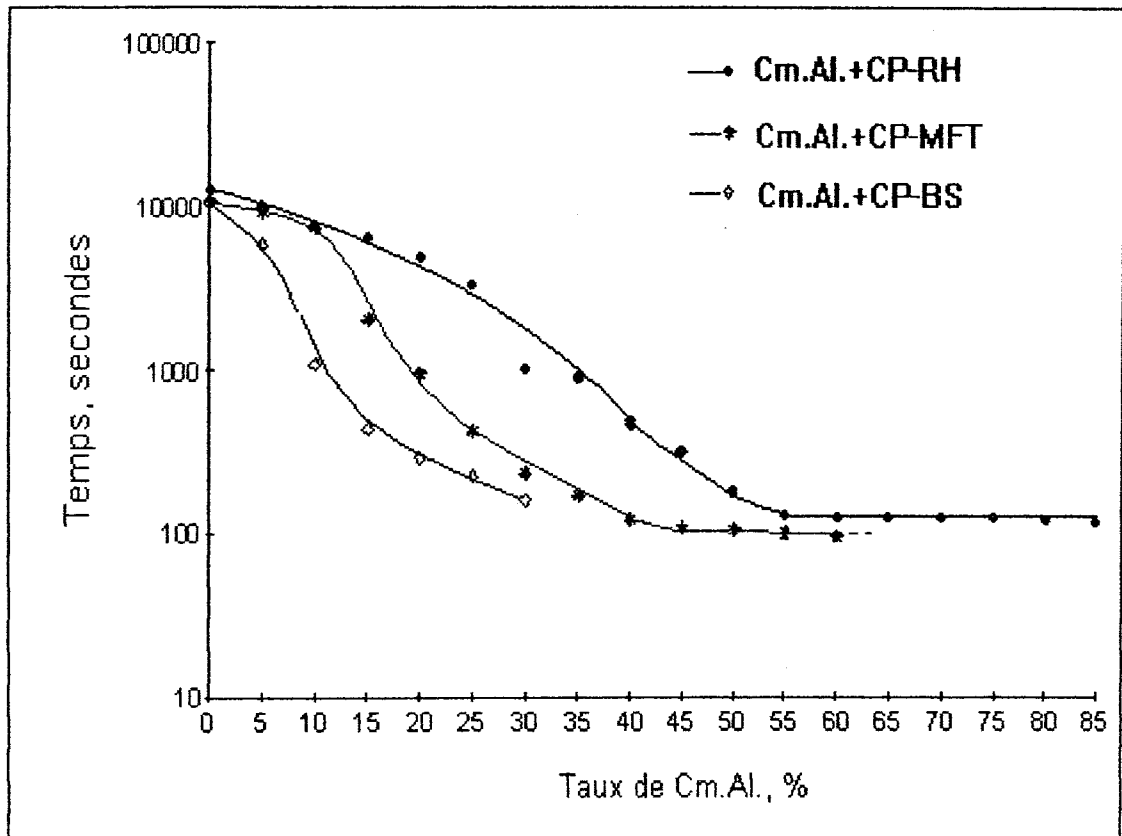


Figure 6: Evolution de l'accélération du début de prise

La prise est en général progressive (régulière) et se déclenche parfois immédiatement, à faible taux d'ajout de ciment alumineux; c'est le cas du ciment de Béni-Saf (CPZ) où il y a une accélération violente qui se limite à l'intervalle de 10 à 30% d'ajout de ciment alumineux. Le début du prise, pour ces taux, se situe entre 18 et 2 minutes (Annexe 2). Par contre, pour les autres types de mélanges, cette accélération n'est constatée que pour des taux élevés de ciment alumineux. C'est le cas du CPJ de Raïs-Hamidou, où l'intervalle de début de prise rapide (18 à 2 min.) se trouve pour un taux de ciment alumineux situé entre 30 et 85%. Pour le CPA de Meftah, l'accélération de la prise se situe entre 20 et 65% d'ajout de ciment alumineux.

Cette accélération de prise peut être due à plusieurs phénomènes. En effet, rappelons ce qui a été expliqué en I-1 (p.14) concernant l'hydratation d'un ciment Portland, et disons que:

a) *l'influence de la nature du sulfate de calcium*, présent dans le ciment Portland, est à souligner avant tout car la présence d'anhydrite accélère la prise (fausse prise) en retardant la formation de l'ettringite, permettant ainsi l'accroissement de l'hydratation de l'aluminate tricalcique;

b) *le taux de chaux libre* est beaucoup plus important dans le ciment de Raïs Hamidou que dans les autres et cela induit une sursaturation en chaux, de la phase liquide, beaucoup plus rapide;

c) *lors de l'hydratation du ciment Portland*, la portlandite Ca(OH)_2 est libérée selon les réactions suivantes:



La production de portlandite étant trois fois plus importante à partir de l'hydratation de l'alite, il est normal d'attendre un meilleur comportement des clinkers les plus riches en silicate tricalcique (CPJ R-H).

d) *le taux d'hydroxyde de calcium ainsi cumulé* réagit avec l'aluminate de calcium du ciment alumineux et forme l'hydro-aluminate tétracalcique (C_4AH_{13});

Enfin, il faut noter aussi que le rapport gypse/ C_3A influence les temps de prise et les durées de périodes dormantes [10].

II-3. L'intervalle de prise ou durée de prise:

L'observation des courbes (fig. 7, 8, 9) relatives à l'évolution des durées de prises, pour chacun des mélanges, permet de constater que, d'une manière générale, l'association d'un Portland à un ciment alumineux entraîne, outre l'accélération des débuts de prise, une certaine réduction du temps de prise (le plus souvent, du moins) et donc une accélération de l'hydratation des aluminates de calcium.

Il faut noter cependant que ces variations ne sont synchrones de celles des débuts de prise que dans un intervalle de mélange particulier pour chaque ciment Portland et cela peut être vu sur les figures 7, 8 et 9 où sont représentées les cinétiques de variation des deux paramètres en question.

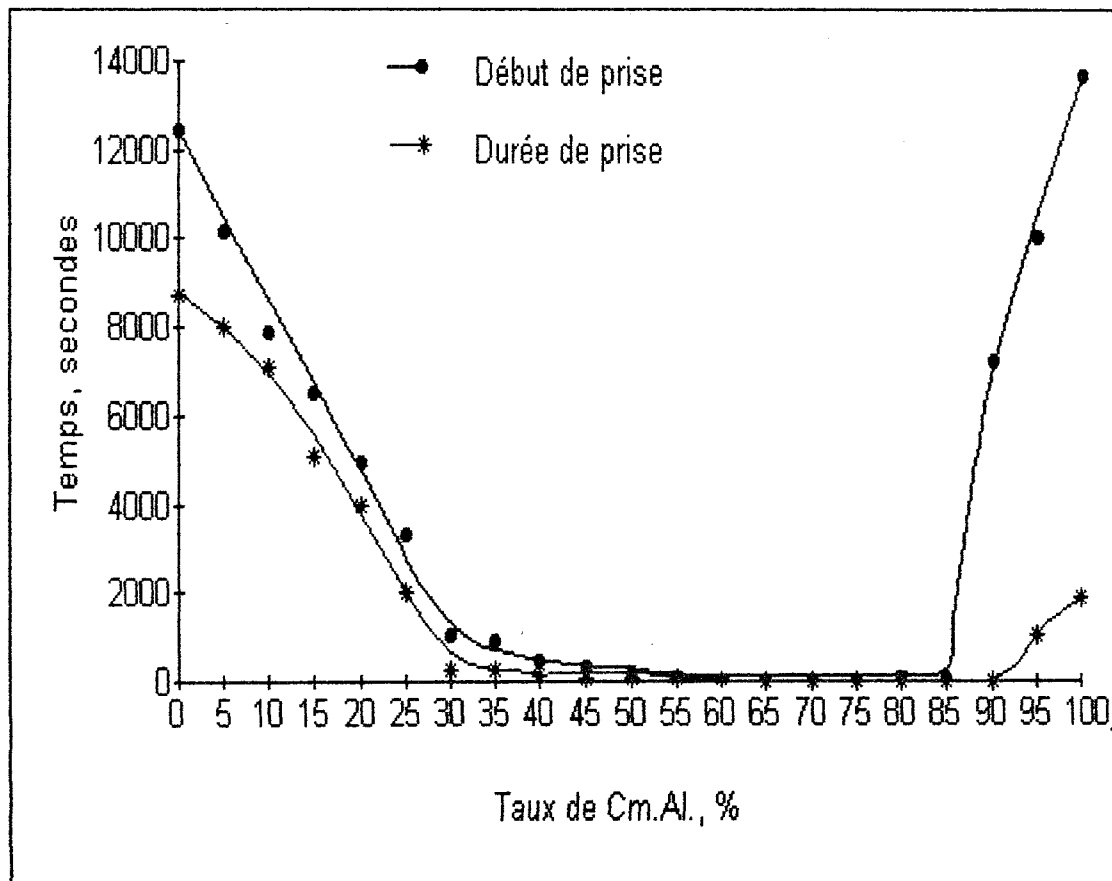


Figure 7: Evolution comparée du début et de la durée de prise pour les mélanges de CPJ-Raïs Hamidou.

On constate donc, à l'examen de la figure 7, ci-dessus, que la courbe traduisant l'évolution de la durée de prise en fonction des proportions de mélanges présente trois phases:

-la première est une décroissance très rapide et va de 0 à 30~35% de ciment alumineux,

-la seconde, allant jusqu'à 90%, traduit des durées de prise très brèves variant entre 4' et 5'',

-la troisième traduit une nette croissance de la durée de prise; elle va de 93% environ à 100% et est donc très courte.

D'un point de vue global, jusqu'au taux de 85% de ciment alumineux, l'accélération de la durée de prise décroît de manière presque analogue et en même temps que celle de la prise. Au-delà, ces évolutions diffèrent un peu car, si à 90% de Cm.Al. le début de prise ralenti de manière significative (passage de 0,8 à 47% du délai maximum, c'est-à-dire celui caractérisant le ciment alumineux pur), la durée de prise demeure brève (14 secondes soit environ 0,7% du délai maximum). Il y a donc un effet retardateur certain (de durée de prise) malgré la faible proportion de ciment Portland. Cela nous appelle à souligner l'influence grande des composés du ciment Portland, ou de ceux constitués à partir du ciment Portland, et surtout du sulfo-aluminate tétracalcique faiblement basique ($C_4A_3S^\circ$), dans l'accélération de l'hydratation de l'aluminate monocalcique [10, 11].

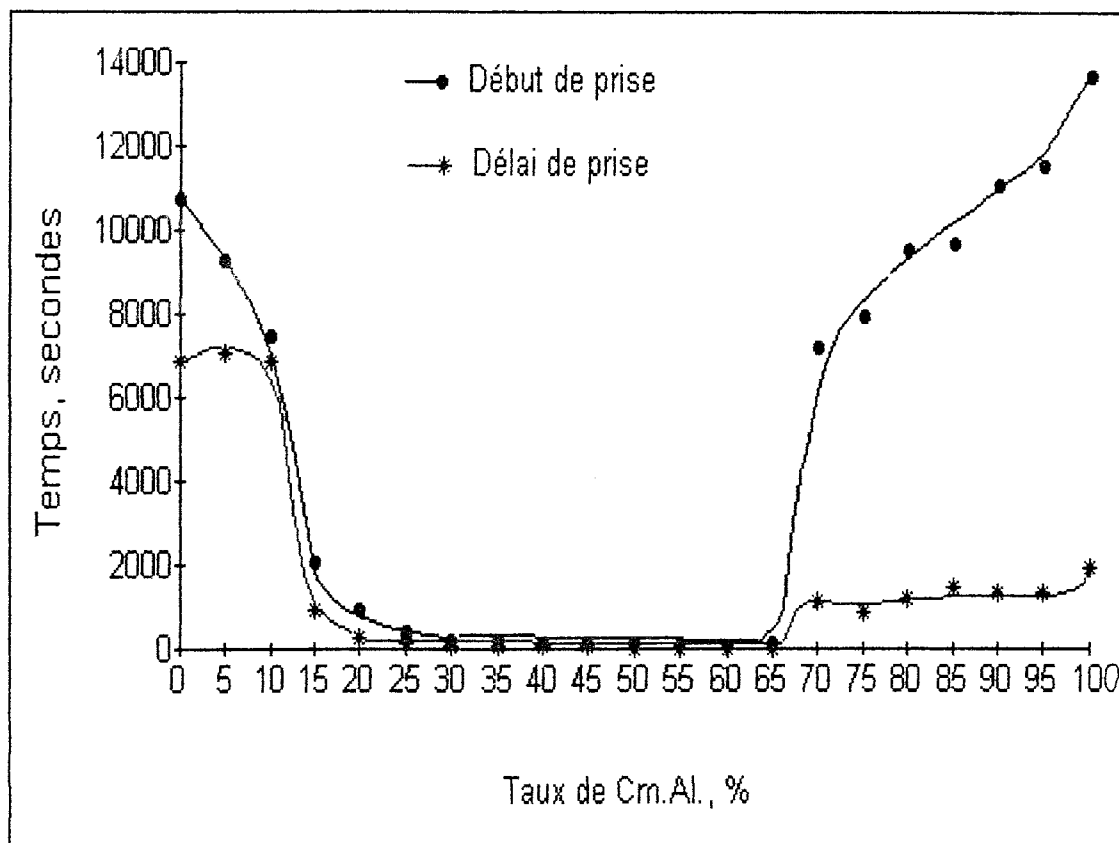


Figure 8: Evolution comparée du début et de la durée de prise pour les mélanges de CPA-Meftah.

Dans le cas des mélanges effectués avec le ciment de Meftah, l'évolution de la durée de prise diffère sensiblement de celle observée précédemment. La première phase ne dépasse pas 20~25% et la deuxième stoppe à environ 65%.

En effet, jusqu'à 10% d'ajout de ciment alumineux, la durée de prise demeure presque invariable puis elle évolue, jusqu'à 65%, de manière analogue au début de prise. A partir de 70% de ciment alumineux, le début de prise ralentit de manière notable (passage de 1 à 53% du délai maximum, c'est-à-dire celui caractérisant le ciment alumineux pur) et la durée de prise croît grandement pour atteindre près de 60% de la durée caractérisant le ciment alumineux pur.

Pour ce qui est du début d'évolution de la courbe de durée de prise, l'inactivité du ciment alumineux à faibles taux (jusqu'à environ 10%) est, certainement, d'abord due au faible taux de silicate tricalcique contenu dans ce ciment

(relativement au ciment de Raïs Hamidou). Ce phénomène est ensuite aggravé par l'inexistence d'excès d'hydroxyde de calcium, obtenu à Raïs Hamidou par l'ajout de poussière. L'analyse chimique nous permet d'exclure l'aspect «taux de sulfate» pour l'explication de ce phénomène car la proportion de SO_3 est plus élevée que celle contenue dans le ciment de Raïs Hamidou.

Pour ce qui est de la partie finale de la courbe (70 à 100% de ciment alumineux), on peut dire que l'influence du ciment Portland devient vite négligeable car l'augmentation du délai est importante à partir de ce taux (70%) et cela nous permet d'affirmer que, si l'accélération de durcissement de ce type de mélange (à dominante alumineuse) est certes due à la présence d'un ciment Portland, sa vitesse est plutôt due à la présence de carbonates qu'à celle de sulfates ou d'aluminate (tricalcique) contenus dans ce Portland. Cette présomption devient évidence lorsqu'on compare les deux graphiques (fig. 7 & 8).

Pour le mélange Cm.Al./CPZ-Béni-Saf, l'évolution de la durée de prise est plus complexe.

Comme le montre la figure 9, ci-après, le délai des deux premières phases est nettement plus court puisqu'il prend fin à 30% seulement. En outre, l'examen des temps, qui sont indiqués en annexe 2, permet de constater aussi que la durée de prise la plus courte est égale à une (1) minute. Mais l'observation la plus importante à souligner est l'évolution traduisant la troisième phase qui est totalement différente de celles relatives aux mélanges de Meftah et de Raïs Hamidou. En effet, après 30%, la durée de prise augmente beaucoup, pour atteindre, à 50%, une valeur proche de celle caractérisant le CPZ pur.

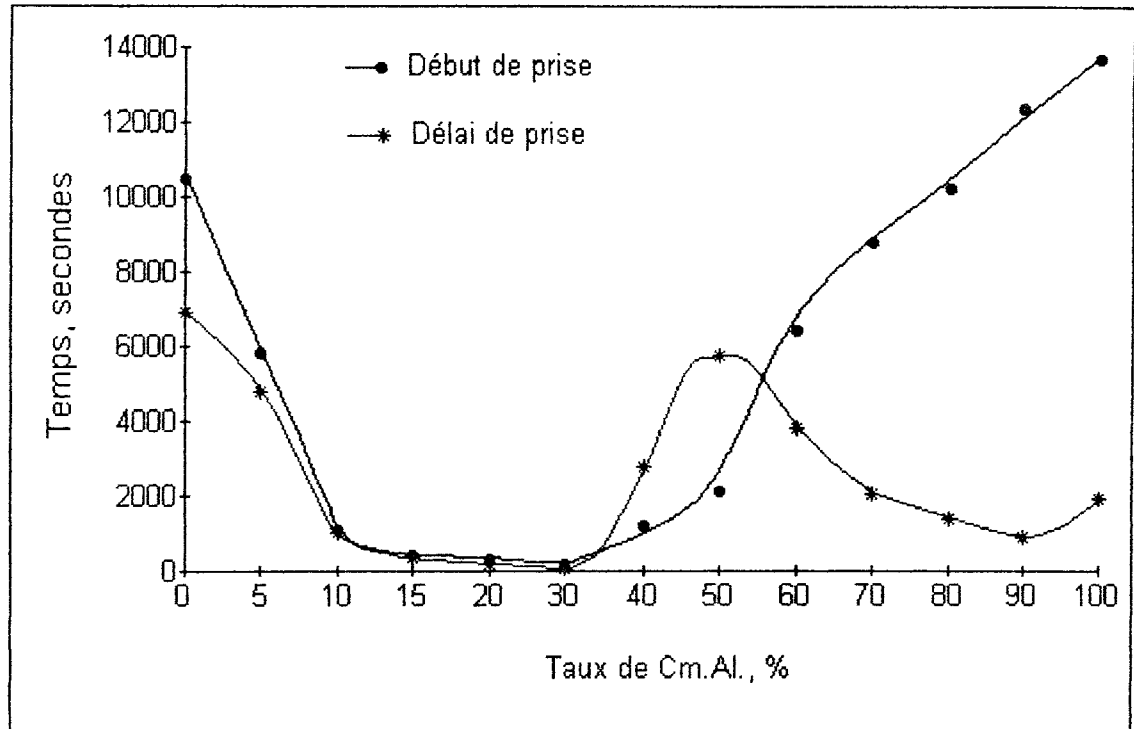


Figure 9: Evolution comparée du début et de la durée de prise pour les mélanges de CPZ-Béni-Saf.

Il faut tout d'abord préciser qu'il ne s'agit pas d'une erreur de mesure, car cette progression est déjà constatée à 40% et, qu'en plus, un double contrôle a été effectué.

Ainsi,

- entre 0 et 30% d'ajout de ciment alumineux, les concentrations d'hydroxyde de chaux et de sulfates se trouvent en quantités suffisantes pour favoriser la formation de l'ettringite et d'aluminate tétracalcique hydraté favorisant, par là, une prise rapide;
- dans l'intervalle 30 - 50%, les réactions d'hydratation sont ralenties par la réduction de la quantité des complexes cités et surtout de celle de l'hydroxyde de chaux (effet de la silice active); la prise et le durcissement se trouvent alors ralenties;
- A partir de 50% de ciment alumineux, ce sont les phénomènes caractéristiques du ciment alumineux qui dominent; le temps de prise continue à

augmenter, avec le taux de ciment alumineux, mais le durcissement s'accélère.

Ajoutons que ce phénomène confirme ce qui était avancé dans les commentaires de la figure 6 (p.26); ainsi, la teneur en sulfate n'influe certainement pas seule sur la durée de prise du mélange et son durcissement à court terme. Une grande part reviendrait plutôt à l'hydroxyde de chaux, libéré par l'hydratation du C_3S ainsi que celui éventuellement fourni par l'ajout (cas de R.Hamidou), pour la formation d'hydro-aluminates; la lecture des tableaux 02 (composition chimique) et 03 (composition minéralogique potentielle) confirme bien notre interprétation.

II-4. Essais de résistances sur les mélanges choisis:

D'après les résultats de prise obtenus, nous avons choisi les mélanges qui ont une prise rapide comprise dans la fourchette indiquée dans la méthodologie de travail présentée dans le chapitre I.

Les onze mélanges, cités dans le tableau n°08, ci-après présenté, ont été utilisés pour la constitution de mortiers afin de préparer des éprouvettes pour essais physico-mécaniques et nous permettre ainsi de retenir la ou les meilleures formulations.

Tableau 08: Compositions présélectionnées pour essais physico-mécaniques.

ciments	taux de ciment alumineux associé (%)				
Raïs Hamidou	30	35	40	45	50
Meftah	20	25	30	35	-
Beni-Saf	10	15	-	-	-

Dans le cadre de cette approche méthodique, il n'a pas été jugé utile de dépasser le délai de 7 jours de conservation pour essais de résistance, ni d'utiliser

un sable normalisé pour la fabrication des mortiers. Le sable, choisi en remplacement, est un échantillon homogène prélevé sur un chantier de construction.

Ainsi, les valeurs obtenues, indiquées ci-après, ne sont pas à considérer dans l'absolu.

A - Les mélanges de CPJ-Raïs Hamidou

Tableau 09: Résistances mécaniques

CP	Cm.Al. %	Résistance à la compression (MPa)				Résistance à la flexion (MPa)			
		DP+2h	6 h	24 h	7 j	DP+2h	6 h	24 h	7 j
70	30	3,4	13	19,2	23,8	1,3	3,6	4,3	6,0
65	35	14,4	17,8	20,0	23,8	3,2	3,9	5,1	6,0
60	40	8,8	12,2	16,3	24,3	2,8	3,4	4,5	5,9
55	45	6,9	11,3	15,0	22,6	1,9	3,1	4,1	5,4
50	50	5,0	10,6	19,5	25,2	1,6	3,0	4,8	4,8

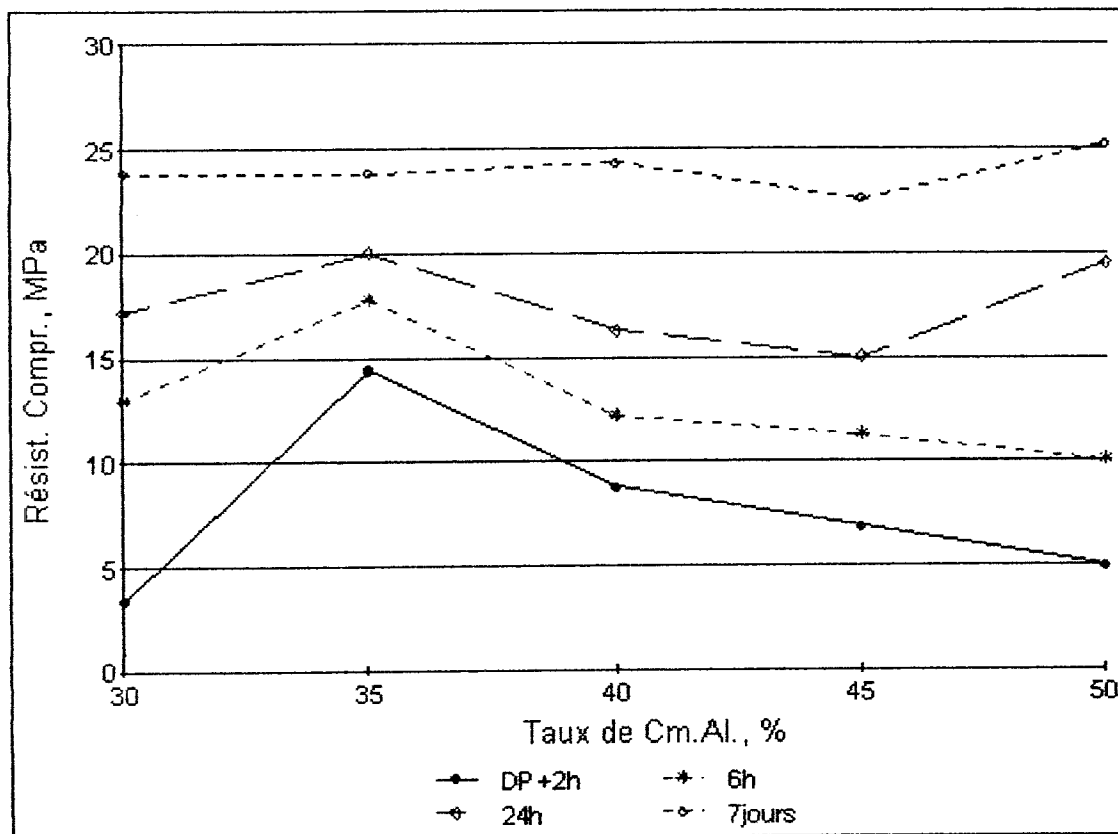


Figure 10: Evolution de la résistance à la compression, pour différents âges, en fonction du taux de ciment alumineux.

Les résistances à la flexion qui varient de manière similaire sont représentées dans la figure ci-dessous.

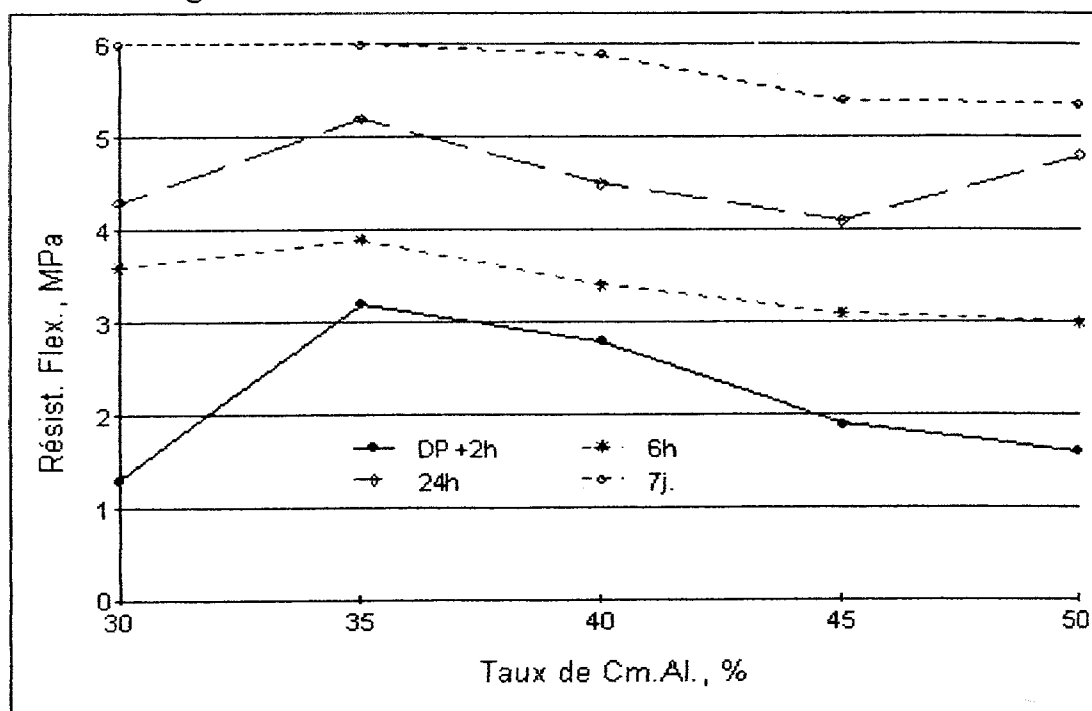


Figure 11: Evolution de la résist. à la flexion, pour différents âges, en fonction du taux de ciment alumineux.

Tenant compte de cette évolution de la résistance, le mélange avec 35% de ciment alumineux apparaît meilleur aux courtes échéances (DP+2h, 6h). Cette caractéristique est conforme à l'objectif de l'étude.

De plus, l'examen du graphique (fig. 12) traduisant l'évolution de la résistance à la compression avec le temps (pour chaque mélange), montre un détachement net de ce mélange à 35% de ciment alumineux jusqu'à 24 heures, délai à partir duquel les autres mélanges commencent à montrer des valeurs de résistances voisines.

Remarque: Le rapport E/C, pour la constitution des éprouvettes, a été obtenu à partir de quatre essais effectués sur le mélange «65RH+35Cm.Al.» qui montra les résultats suivants:

E/C	Distance de la sonde à la plaque de base (mm)	résistance du mortier à 6 h (MPa)
0,30	-	gâchage impossible
0,32	6,5	17
0,34	5	14
0,40	2,5	3,6

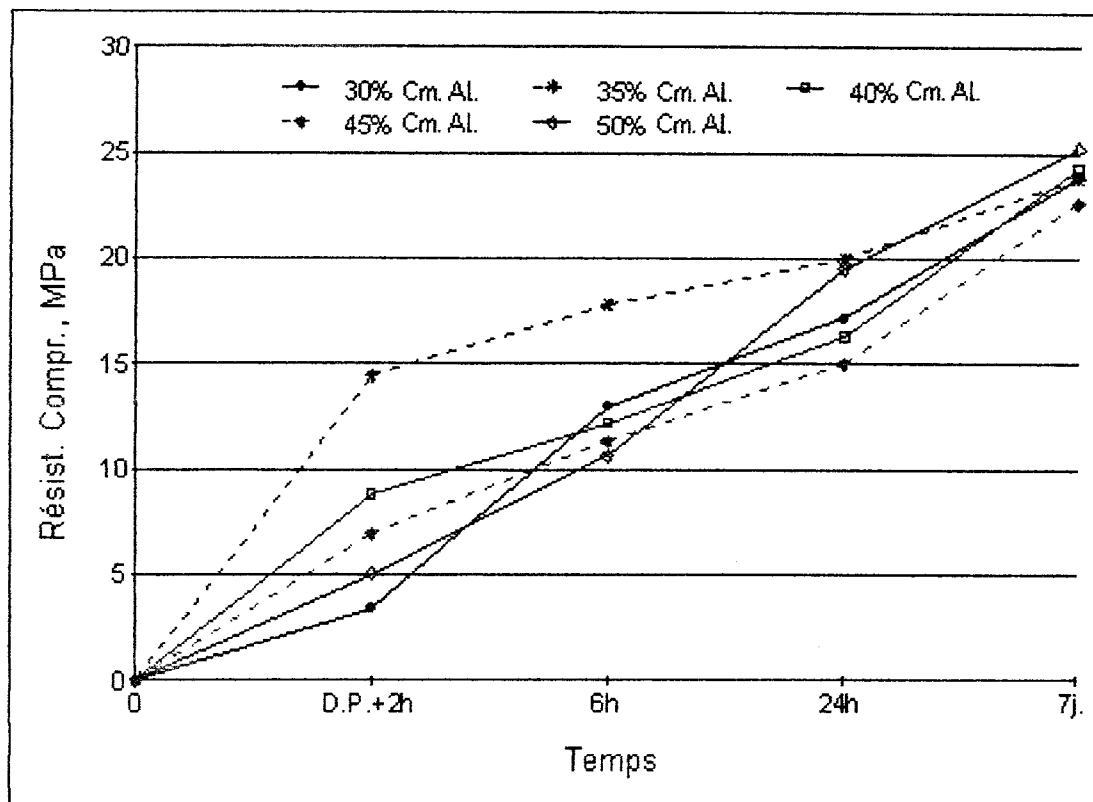


Figure 12: Evolution comparée de la résistance à la compression des mélanges

Les résistances à la flexion varient de manière similaire et montrent donc la même cinétique; il ne nous a pas semblé utile de les représenter graphiquement.

Au delà de 24 heures, les mélanges à 40 et 50% de ciment alumineux commencent à égaler ou dépasser (en résistance) celui à 35%, mais les écarts demeurent relativement faibles (jusqu'à 7 jours, du moins).

Ainsi, considérant ces résultats, nous retenons le mélange avec 35% de ciment alumineux comme composition optimale pour la suite des travaux.

B - Les mélanges de CPA-Meftah

Tableau 10: Résistances mécaniques

CPA %	Cm.Al. %	Résistance à la compression (MPa)				Résistance à la flexion (MPa)			
		DP+2h	6h	24h	7j	DP+2h	6h	24h	7j
85	15	0	0	7,8	3,4	0	0	2,4	7,0
80	20	2,0	3,2	3,5	26,6	1,1	1,3	1,4	5,5
75	25	3,7	4,0	4,6	21,8	1,6	1,8	1,8	5,1
70	30	0,9	4,3	7,3	21,8	0,7	1,8	2,3	5,1

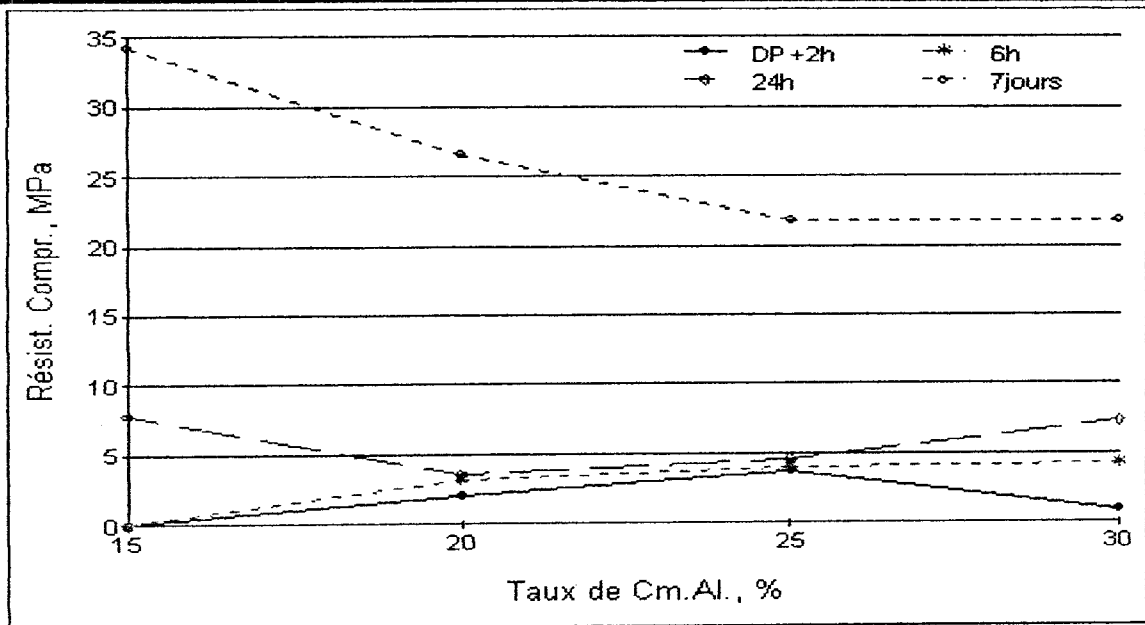


Figure 13: Evolution de la résistance à la compression, pour différents âges, en fonction du taux de ciment alumineux.

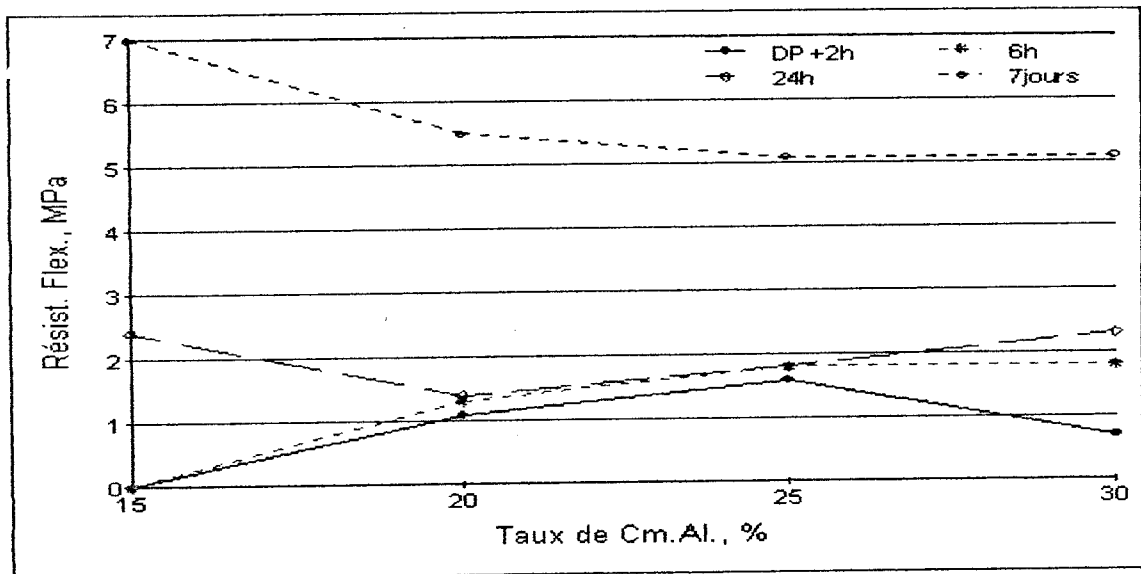


Figure 14: Evolution de la résistance à la flexion, pour différents âges, en fonction du taux de ciment alumineux.

Comme pour les mélanges avec le CPJ de Raïs Hamidou, nous considérons d'abord l'évolution des résistances aux courtes échéances (DP+2h et 6h) et, ici, la composition optimale semble être celle à 25% de ciment alumineux, mais cette prépondérance n'excède pas le délai de 6 heures.

En effet, en considérant l'évolution de la résistance dans le temps, pour chaque mélange, comme représentée dans les figures 14 et 15, on constate que les performances de cette composition (25%) sont déjà égalées à 6 heures et dépassées tout de suite après. Même la valeur de résistance obtenue à la première échéance n'est pas très différente de celle des autres compositions.

Il faut souligner, ensuite, que ces résistances demeurent faibles lorsqu'on les compare à celles développées par le ciment prompt français (NF P 15-314).

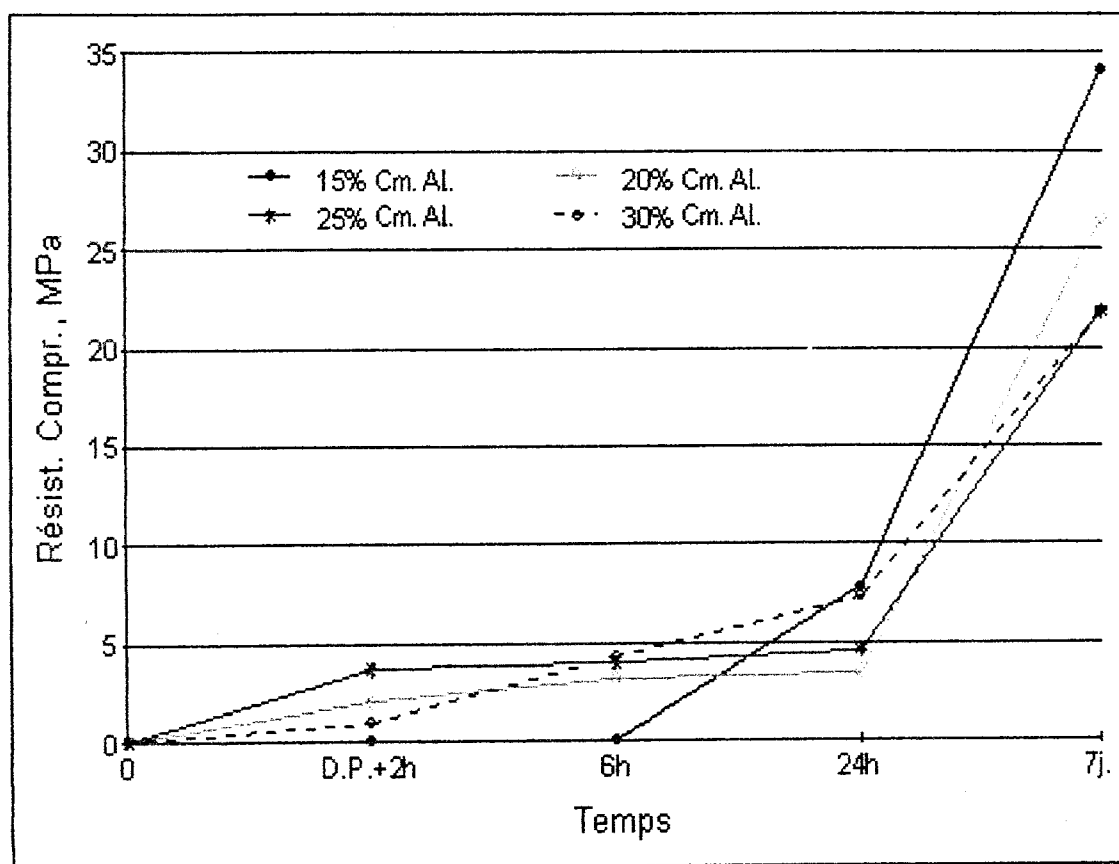


Figure 15: Evolution comparée de la résistance à la compression des mélanges

C - Les mélanges de CPZ-Béni-Saf

Tableau 11: Résistances mécaniques

CPZ %	Cm.Al %	Résistance à la compression (MPa)				Résistance à la flexion (MPa)			
		DP+2h	6h	24h	7j	DP+2h	6h	24h	7j
90	10	1,3	1,6	3,0	29	0,4	0,7	1,6	6,4
85	15	5	2,1	4,7	15,4	0,8	1,1	1,2	3,9

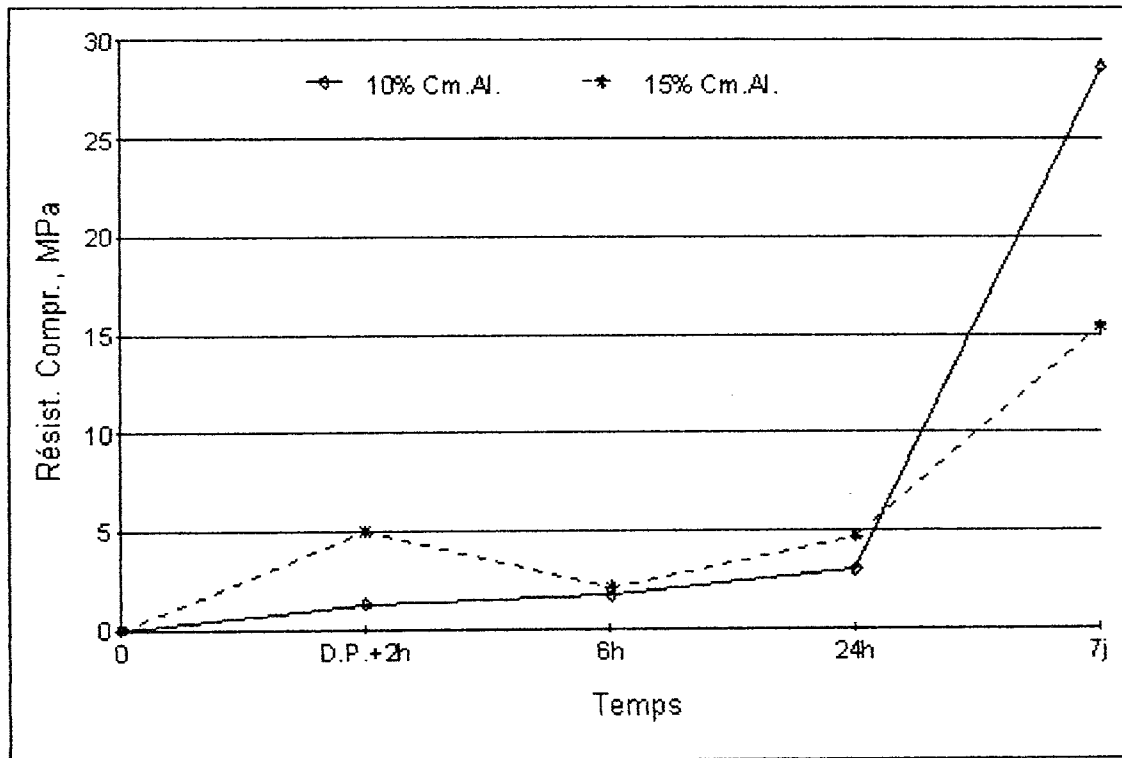


Figure 16: Evolution de la résistance à la compression, pour différents âges, en fonction du taux de ciment alumineux.

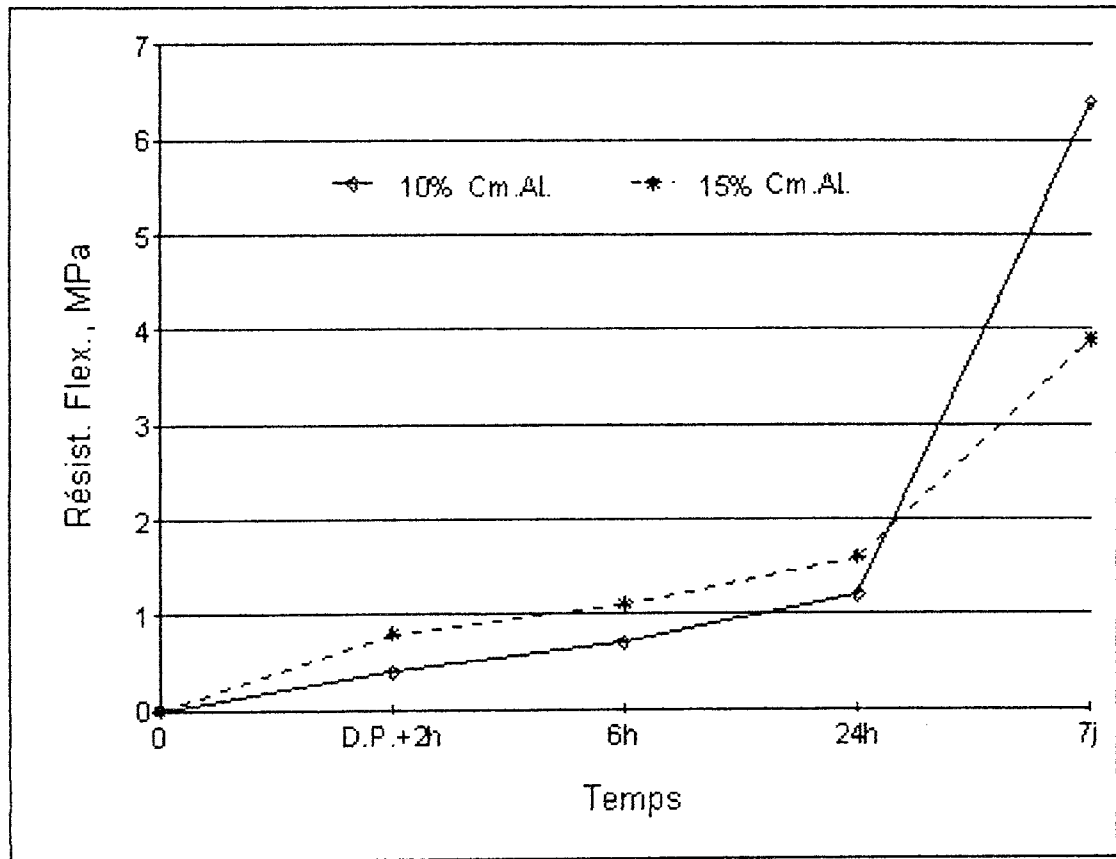


Figure 17: Evolution de la résistance à la flexion, pour différents âges, en fonction du taux de ciment alumineux.

Pour ces mélanges, le taux de 10% de ciment alumineux semble donner de meilleurs résultats que celui à 15% mais les résistances aux courtes échéances demeurent trop faibles.

Cette association du ciment pouzzolanique ne peut donc être envisagée pour ce projet de mise au point d'un ciment à prise rapide, du moins tant que ce mélange demeure simple (CPZ+Cm.AL).

II-5. Interprétation des résultats:

1- Pour les mélanges constitués avec le CPJ de Raïs Hamidou: les résistances aux échéances précoces augmentent jusqu'à une proportion de 35% de ciment alumineux; au delà de ce taux on observe une chute des résistances.

Pour D.P. + 2h, les résistances des mélanges ayant des teneurs en ciment alumineux \leq à 30 et $>$ à 40% sont faibles. La norme NF P15-314, relative au ciment prompt, indique une fourchette de résistance allant de 6 à 8 MPa pour cette échéance.

Nous pensons que l'insuffisance de ciment alumineux dans les mélanges inférieurs ou égaux à 35% n'a pas permis de déclencher intensivement le phénomène de durcissement. Pour les mélanges contenant plus de 40% de ciment alumineux, les délais de prise continuent à baisser et les résistances mécaniques à faiblir. Ce phénomène s'explique probablement par le développement intense des aluminates mono et bicalciques (CAH_{10} ; C_2AH_8) et leur transformation rapide.

A moyen et à long termes, les résistances de ces derniers mélanges (45 et 50%) s'améliorent et cela est compréhensible du fait de la reprise de l'hydratation des aluminates ainsi que du démarrage de l'hydratation des silicates de calcium présents dans les mélanges.

2- Pour les mélanges constitués avec le CPA de Meftah: les mélanges allant jusqu'à 15% de ciment alumineux montrent une absence totale de résistance aux échéances précoces. L'augmentation de la teneur de Cm.Al., jusqu'à 25%, améliore leurs performances mais de manière insuffisante. Au delà de cette valeur, on remarque une chute de résistance.

Nous mettons cette baisse de résistance au compte de deux phénomènes cristallogéniques:

-a- tout d'abord, il y a la quantité relativement importante de gypse (ou d'hémihydrate) qui fragilise la structure car elle permet la formation d'une grande quantité d'ettringite entraînant des gonflements qui provoquent des tensions inter-cristallines [12];

-b- ensuite, l'augmentation quantitative de ciment alumineux induit une augmentation des cristaux d'hydro-aluminates métastables (CAH_{10} et C_2AH_6), ou de leurs tailles, dont la conversion fragilise la structure.

A moyen terme (7 jours) on constate une diminution des résistances avec l'augmentation des taux de ciment alumineux (15%, 20%, 25%, 30%) mais elles demeurent acceptables car elles sont supérieures à celles préconisées par la norme NF P15-314 ($R_c = 14$ MPa).

3- **Pour les mélanges du CPZ-Béni Saf:** nous savons que la prise rapide et le début de durcissement sont dus, pendant les premiers instants à la croissance d'ettringite ainsi qu'à celle de C_4AH_{13} qui dépendent de la quantité d'hydroxyde de chaux libérée par l'hydratation du C_3S . Or, il se trouve que, dans notre cas de figure, le CPZ-Béni Saf est le ciment le plus pauvre en C_3S et que la présence de pouzzolane entraîne une consommation relativement importante (114mg/g) de cette portlandite nécessaire au début de raidissement de la pâte, recherché.

Par ailleurs, il faut rappeler que ce mélange comporte les teneurs les plus élevées en silice et en fer et les composés de silice et de fer influent négativement sur l'hydraulicité des aluminates de calcium. En effet, l'influence de ces composés se manifeste par la fixation d'une partie de l'alumine et la formation de composés inertes ou à faible capacité liante telles les aluminoferrites hydratées de calcium, la strätlingite, etc.

L'analyse chimique de notre ciment alumineux indique 13,47% de Fe_2O_3 et les travaux les plus récents sur le sujet montrent que, lorsque cet oxyde dépasse 4%, il y a formation de CF aux dépens de CA. Quelques années plus tôt, en 1983, HARCHARD K.S. et GHANDRA K [13] avaient d'ailleurs déjà signalé la présence de CF dans l'étude de la série des aluminoferrites de calcium, $C_xA_yF_{y-1}$.

De toute manière, quel que soit le type de combinaison du fer dans les ciments habituels, celle-ci se traduit par une faible réactivité qui en limite le domaine d'utilisation. Or, si nous considérons, dans nos mélanges, les proportions d'oxydes de silicium et de fer ainsi que leurs rapports respectifs (tableau n°12), nous constatons que les combinaisons montrant les meilleures performances à court et moyen termes sont, presque systématiquement, celles où le taux S+F est le plus faible; inversement, les mélanges caractérisés par de faibles réactivités à court et moyen termes sont ceux qui montrent un taux élevé.

Tableau 12: Proportions d'oxydes de silicium et de fer contenues dans les mélanges présélectionnés.

C. Portland (origine)	Mélange (code)	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	S+F %	Résist. Comp. (MPa)		
					6h	1j	7j
Béni-Saf	BS-10	23,6	5,2	28,8	1,6	3,0	29
	BS-15	22,4	5,7	28,1	2,1	3,5	15,4
	BS-20	21,3	6,1	27,4	2,3	3,7	18,3
	BS-25	20,2	6,4	26,6	3,1	4,1	18,5
R.Hamidou	RH-30	14,2	6,1	20,3	13	19,2	23,8
	RH-35	13,4	6,6	20,0	17,8	20,0	23,8
	RH-40	12,6	7,1	19,7	12,2	16,3	24,3
Meftah	MFT-20	17,6	5,1	22,7	3,2	3,5	26,6
	MFT-25	16,5	5,6	21,1	4,0	4,6	21,8

Sans prétendre les présenter comme seuls justificatifs, les phénomènes décrits ci-avant sont confirmés par les résultats expérimentaux. En effet,

aux échéances précoces, nous remarquons des résistances faibles ne dépassant pas 5 MPa, ce qui est dû, comme nous l'avons déjà souligné, à la faible proportion de la chaux dans le ciment et aussi à la quantité de la pouzzolane ajoutée (15%) qui influe négativement sur la résistance à court terme en donnant naissance à des hydrosilicates calciques qui ne cristallisent pas rapidement (gels).

A moyen terme (après 24h), on remarque une reprise des résistances, ce qui montre que l'enveloppe formée autour des grains non hydratés est détruite et les phénomènes de dissolution et d'hydrolyse des minéraux du clinker ont repris normalement. A partir de là, commencent à entrer en réaction les silicates dont l'hydratation va améliorer ces résistances. Ceci explique en partie que le mélange à 10% de ciment alumineux montre une meilleure résistance à 7 jours que le mélange à 15%. L'explication complémentaire de cette différence réside dans le fait que le mélange à 10% de ciment alumineux contient un peu plus de chaux en solution, rendant normale l'hydratation des silicates; la pouzzolane réagit à son tour avec cette chaux pour former les hydrosilicates qui renforcent la structure à long terme.

III- ETUDE DES MELANGES SELECTIONNES:

D'après les résultats de résistances mécaniques obtenus, nous avons choisis des mélanges qui ont montré de bonnes résistances; ces mélanges sont représentés dans le tableau 13, ci-après.

Tableau 13: Mélanges retenus pour essais finaux

CIMENTS	taux de ciment alumineux	
	%	
CPJ. R-Hamidou	30	35
CPA. Meftah	20	25

III-1. Caractéristiques physiques et rhéologiques des mélanges choisis:

Les propriétés physiques et rhéologiques ont été déterminées conformément aux normes AFNOR et les résultats sont reportés dans le tableau n°14, ci-après.

Tableau 14: Propriétés physiques et rhéologiques des mélanges retenus.

Mélanges	Propriétés physiques			Propriétés rhéologiques				
	P _{sp} g/cm ³	SSB cm ² /g	expansion mm	CN %	Retrait / Gonflement µm. /m.		délais de prise (min : sec)	
					2 jours	7 jours	DEBU T	FIN
RH-35	2,99	3998	1,0	26	80/320 [□]	480/400 [□]	15:00	19:00
RH-30	2,99	4223	0,0	25,9	980/1080	1200/1200	17:00	33:00
MFT-25	3,11	3146	1,0	25,8	550/80	580/80	7:00	9:30
MFT-20	3,06	3071	0,0	25,4	260/200	900/440	16:00	20:00

([□]) Numérateur = retrait; dénominateur = gonflement.

III-1.1. Le retrait:

les mesures à 2 et 7 jours montrent, pour les quatre compositions, une évolution plus ou moins grande; celle concernant le mélange RH-35 étant, après MFT-20, des plus élevées; toutefois, le retrait total de cette combinaison, à 7 jours, demeure très inférieur à tous les autres (480 µm/m). A 28 j., la valeur du retrait est de 640 µm/m. Les mesures n'ont pas été poursuivies à 28 jours pour les autres mélanges car les valeurs obtenues à 7 jours atteignent ou dépassent largement celles admises à 28 jours par la norme NF P 15-301, qui sont:

C.P. classes 35 et 45 = 800 µm/m

C.P. classes 45R et 55 = 1000 µm/m

Nous voyons donc que le mélange RH-35 reste, à 28 jours, dans les limites admises.

III-1.2. Le gonflement:

les mesures à 2 et 7 jours montrent, pour les quatre compositions, une faible évolution, et parfois même nulle (MFT-25). Ce mélange est le seul d'ailleurs

à montrer une valeur acceptable (à 7 jours), les trois autres compositions dépassent la limite normalisée (à 28 jours) qui est 250 $\mu\text{m}/\text{m}$. Le gonflement mesuré à 28 jours, sur l'éprouvette RH-35 est 820 $\mu\text{m}/\text{m}$.

III-1.3. La stabilité:

L'essai d'expansion à chaud montre des variations nulles ou faibles, dues très certainement à l'hydratation tardive des oxydes de calcium et, éventuellement, de magnésium libres.

III-2. Caractéristiques mécaniques des mélanges sélectionnés:

Pour ces essais, nous avons utilisé le même mortier (C:S=1:2) avec le sable normal (norme NF P15-403) et E/C=0,32. Les résultats sont représentés ci-après dans les tableaux 15 et 16, ainsi que sur les figures 18 à 22.

Tableau 15: Propriétés mécaniques des mélanges de CPJ-RH

CPA %	Cm. Al. %	Résistances à la compression (MPa)					Résistances à la flexion (MPa)				
		DP+2h	6h	24h	7j	28j	DP+2h	6h	24h	7j	28j
70	30	5,2	14,4	15,1	23,8	41,1	1,2	3,6	4,4	5,7	7,1
65	35	14,4	17,0	18,3	20,2	37,5	3,3	4,4	4,4	5,6	7,5

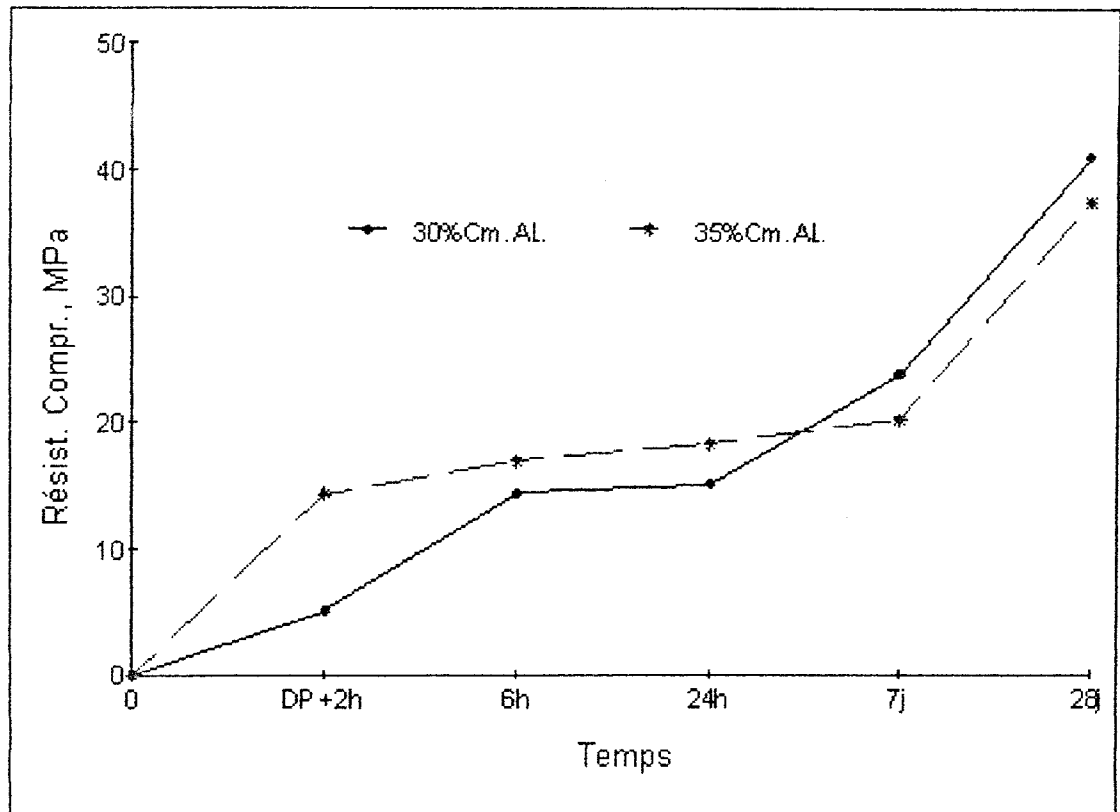


Figure 18: Evolution de la résistance à la compression, pour les mélanges retenus.

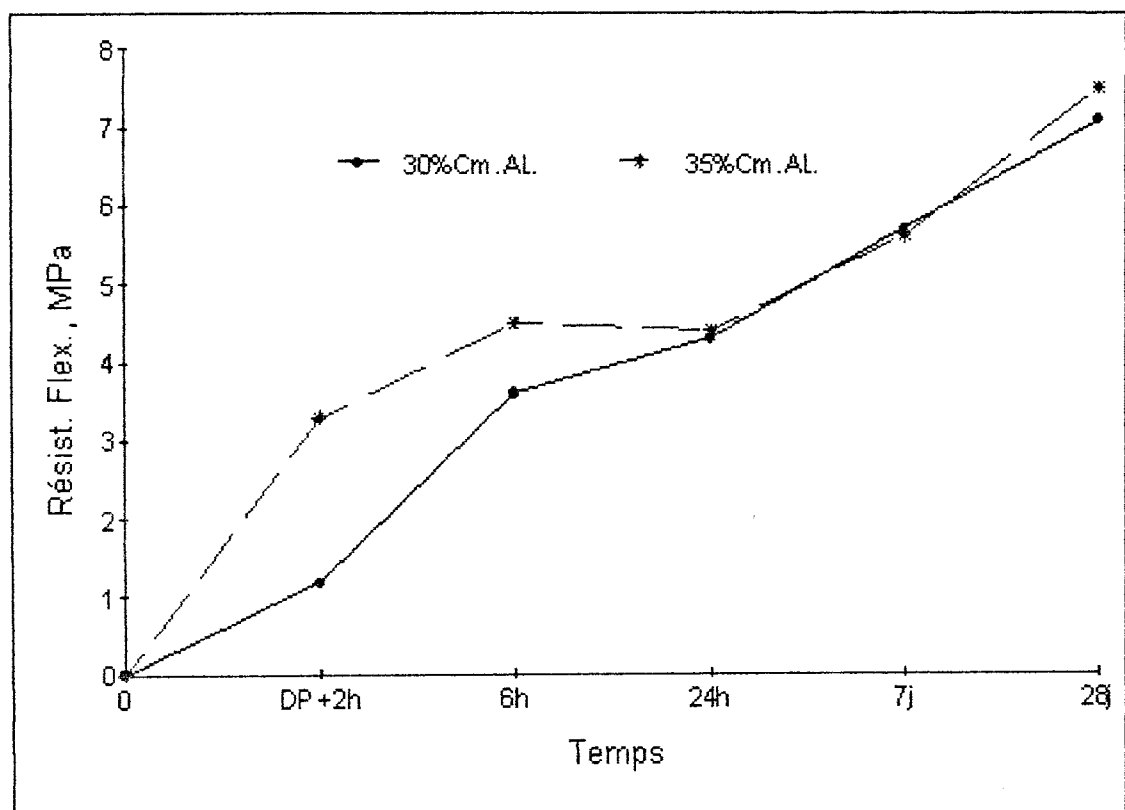


Figure 19: Evolution de la résistance à la flexion, pour les mélanges retenus.

Tableau 16: propriétés mécaniques des mélanges de CPA Meftah

CPA %	Cm. Al %	Résistances à la compression (MPa)					Résistances à la flexion (MPa)				
		DP+2h	6h	24h	7j	28j	DP+2h	6h	24h	7j	28j
80	20	2,9	3,1	4,5	17,5	33,4	1,1	1,4	1,4	4,3	8
75	25	4,3	4,5	4,7	12,3	30,1	1,4	1,8	1,8	3,6	7,3

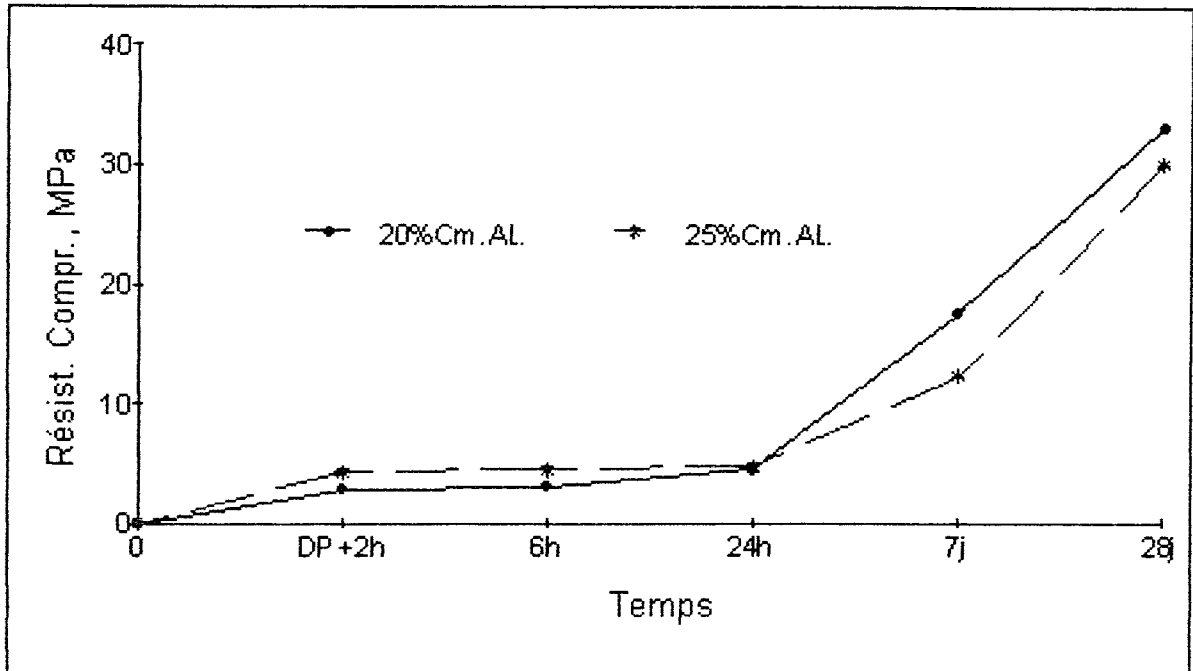


Figure 20: Evolution de la résistance à la compression, pour les mélanges de Meftah.

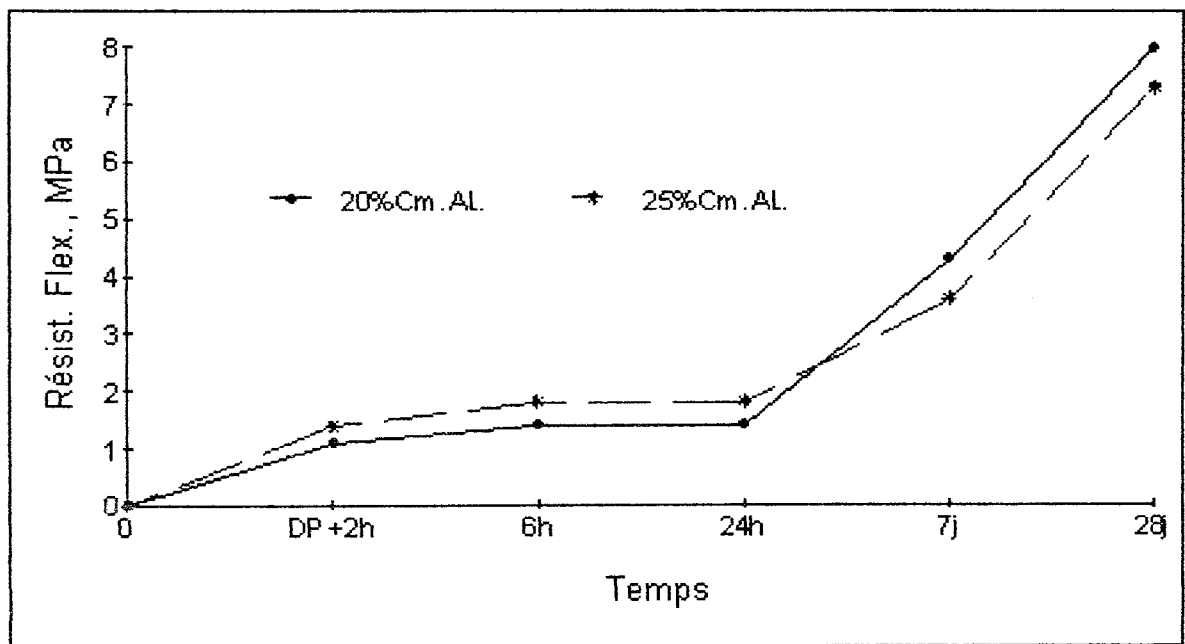


Figure 21: Evolution de la résistance à la flexion, pour les mélanges de Meftah.

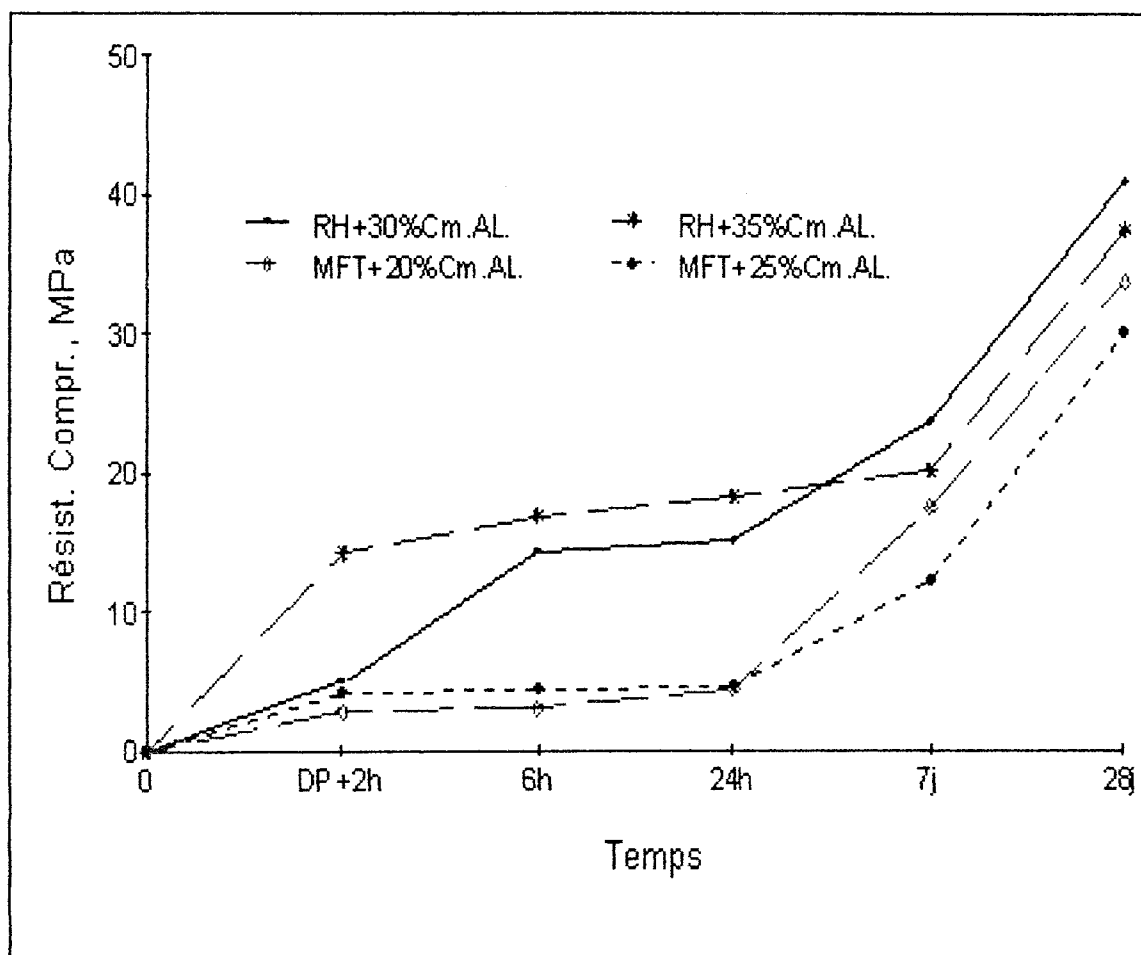
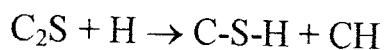
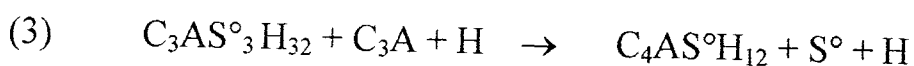
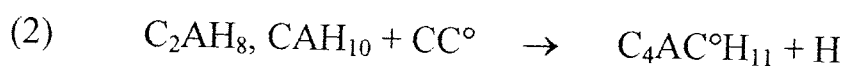
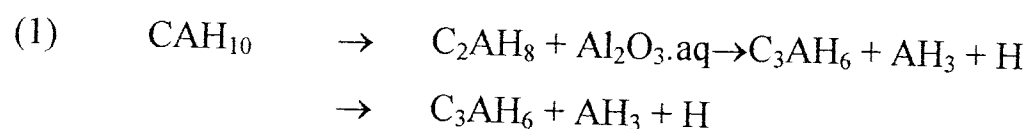


Figure 22: Evolution de la résistance à la compression pour les quatre mélanges retenus.

Les résultats obtenus, reportés sur les graphiques et tableaux ci-avant, se passent de commentaires, quant au classement qualitatif des mélanges. Mais ceux-ci nous invitent à signaler que les résistances, différentes à court terme (≤ 24 heures), peuvent être expliquées par les différences des taux de sulfate de calcium et de carbonate de calcium contenus dans les deux Portlands. A ces différences s'ajoute le taux de C_3S (plus élevé dans le clinker de Raïs Hamidou) dont l'hydratation est accélérée par le sulfate de calcium, comme cela est expliqué en I-2.1 du chapitre suivant. En effet, avec le CPJ-R.H., la grande quantité de chaux libre (3,24%) provenant de l'ajout augmente la formation de C_4AH_{13} et facilite l'amorce de réaction des minéraux du ciment alumineux alors que, pour

le ciment de Meftah, l'insuffisance relative de chaux (0,27%) et la grande quantité (relative) de sulfates ralenti l'hydratation de l'aluminate tricalcique. A plus long terme (>24 heures), une série complexe de transformations minérales peuvent être énumérées pour justifier l'évolution des résistances; celles-ci sont liées tant aux taux des silicates de calcium qui expliqueraient en partie la croissance des résistances, qu'au taux de carbonates qui seraient à l'origine du maintien des résistances des mélanges composés avec le ciment de Raïs Hamidou. Cette série de réactions essentielles peut se résumer comme suit, dans l'ordre chronologique probable:



Il faut noter en outre, comme cela a été démontré par KOUZNETSOVA et KRAVTCHENKO [12], que l'existence du sulfo-aluminate de calcium dégagé par la réaction (3) accélère l'hydratation de C₃S et entraîne donc une meilleure résistance à 28 jours pour les composés riches en C₃S et en gypse.

Le rapport $r = \text{C}_3\text{S}/\text{S}^\circ$ de ces composés traduit d'ailleurs effectivement l'ordre d'importance des résistances obtenues à 28 jours:

Composé	$r = \text{C}_3\text{S}/\text{S}^\circ$	Rc (MPa)
RH-30	24,69	41,1
RH-35	24,68	37,5
MFT-20	20,57	33,4
MFT-25	20,49	30,1

De plus, il faut souligner que la composition optimale (RH+35% Cm.Al), malgré un rapport C:S pénalisant (1:2 au lieu de 1:1 utilisé avec le ciment prompt), montre des résistances bien plus élevées que celles normalisées pour le ciment prompt, lesquelles sont de l'ordre de 7 MPa à 2 heures et de 14 MPa à 7 jours.

Par ailleurs, tenant compte de certaines utilisations particulières de ce ciment, il nous a semblé utile de tester son comportement en milieu agressif acide. Aussi des éprouvettes de mortier normalisé ont été confectionnées et immergées dans une solution acide. Les résultats de cette opération sont présentés ci-après.

IV- LE COMPORTEMENT DES MELANGES EN MILIEU ACIDE

Le comportement des deux mélanges de CPJ-R.H retenus pour essais finaux, ainsi que de celui du CPA de Meftah à 25% et des ciments purs (Cm.Al., MFT et RH), a été testé par immersion d'éprouvettes de mortiers dans une solution d'eau distillée acidifiée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique (à concentrations égales), pendant une durée de sept (07) mois.

Les éprouvettes ont été préparées comme pour les travaux précédents avec un rapport C/S = 1/2 et E/C = 0,32.

Le pH était régulièrement contrôlé et corrigé par addition d'acides dans les proportions indiquées. Au terme de chaque mois, la solution était renouvelée. L'analyse statistique de l'évolution du pH, comme présentée sur la figure ci-après, indique une valeur moyenne de 3,94.

Afin d'accélérer les réactions et, surtout, favoriser celles de transformations caractérisant les hydro-aluminates contenus dans les mortiers de ciment alumineux et de mélanges de ciments, la température de la solution était maintenue à 35°C, durant les trois premiers mois.

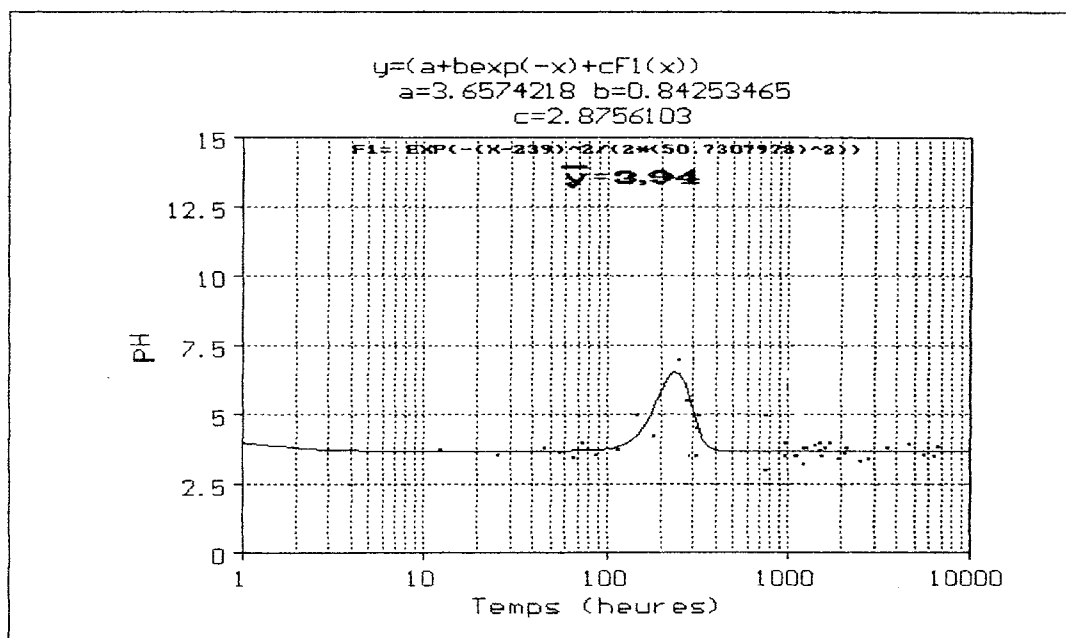


Figure 23: Représentation graphique de l'évolution, dans le temps, du pH de la solution de traitement des éprouvettes.

A des périodes successives de 7, 28, 90 et 210 jours, étaient retirées une série de trois éprouvettes, de chaque composition, pour examen macroscopique et essais de résistance, lesquels s'expriment comme représenté sur le tableau 17 et le graphique 24 suivants.

Tableau 17: Résistances des éprouvettes conservées en milieu acide.

Codes échantillons	C.F. (%)	R. à 7 j		R. à 28 j		R. à 90 j		R. à 210 j	
		Immersion = 3 j		Immersion = 24 j		Immersion = 86 j		Immersion = 206 j.	
		Flexion	Compr.	Flexion	Compr.	Flexion	Compr.	Flexion	Compr.
Cm. Al. pur	100	N.M.	60	9	49	9	45	8	50
RH-35	35	N.M.	20	7	30	7	33	N.M.	19
RH-30	30	5	24	7	30	6	28	N.M.	17
RH-pur	0	8	43	9	54	8	46	N.M.	21
MFT-25	25	4,5	16	7	28	7	24	N.M.	0
MFT-pur	0	5	27	8	42	8	37	N.M.	19

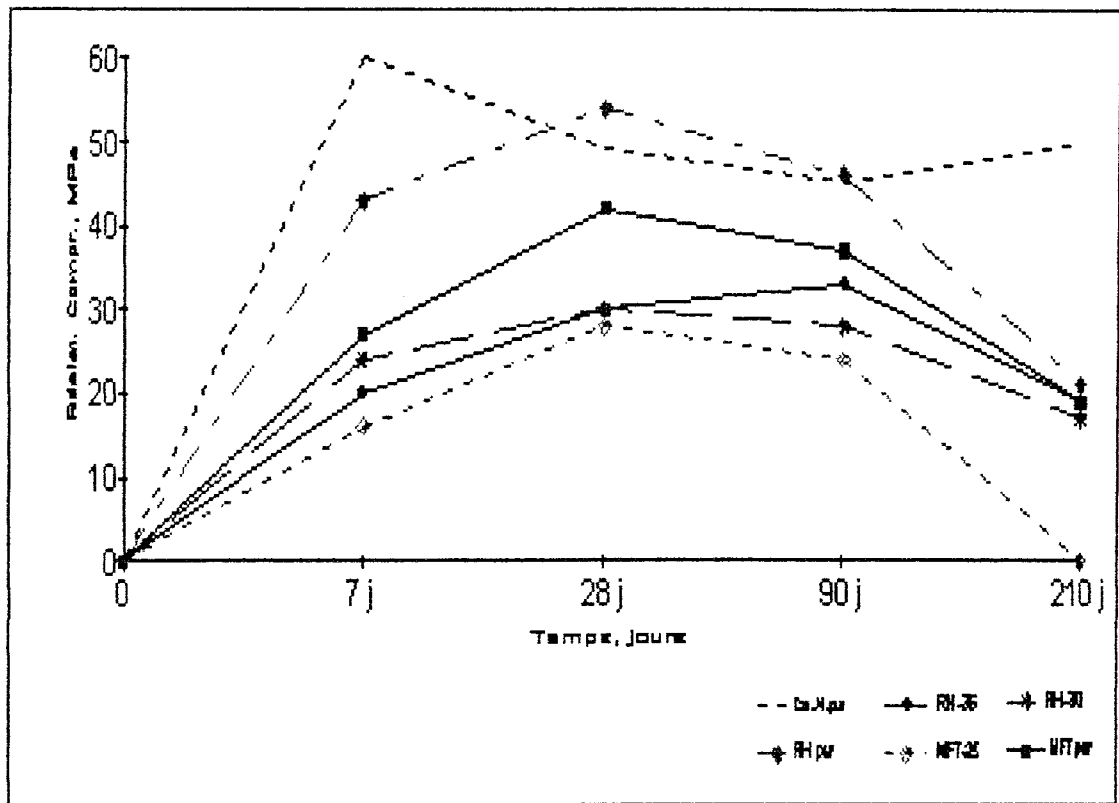


Figure 24: Evolution des résistances des différentes compositions conservées en milieu acide.

-a) Pour les compositions autres que le mortier de ciment alumineux, jusqu'à 28 jours de traitement, nous observons une croissance des résistances traduisant une poursuite apparemment normale de l'hydratation et aucune influence négative de l'attaque acide. En effet, le mortier de ciment alumineux présente, dès le septième jour d'ailleurs, une résistance plutôt faible et qui continue à décroître jusqu'au troisième mois de traitement; elle semble se stabiliser à 210 jours. Si ce comportement était attendu, du fait de la température du bain qui devait accélérer la conversion des hydro-aluminates mono et bicalciques (CAH_{10} et C_2AH_8), on ne s'attendait pas à une telle résistance de la composition RH-35 qui, avant de chuter, vers 7 mois, à montré une croissance jusqu'à l'essai de 90 jours.

Pour ce qui est des autres compositions, elles présentent toutes une décroissance de résistance, plus ou moins marquée, au-delà de vingt huit jours.

L'observation macroscopique ne révèle rien de particulier sur les éprouvettes de 7 et 28 jours; à partir de 50 jours, certaines éprouvettes se désagrègent et, en particulier, celles de la composition MFT-25 qui ont montré les dégradations les plus prononcées; aucune des trois éprouvettes n'a pu être soumise aux essais de résistance de 210 jours. Les éprouvettes de ciments purs de Meftah et Raïs Hamidou montraient aussi une dégradation prononcée mais ont présenté des résistances identiques à celles de la composition RH-35 et les éprouvettes de ciment Meftah pur étaient plus détériorées que celles de Raïs Hamidou. La composition RH-30 a un peu mieux résisté mais présentait quand même un état de dégradation avancé.

-b) A partir de 90 jours, on observe une chute sensible des résistances, exceptées celles de la composition RH-35 qui croissent légèrement.

Il est à souligner que même les éprouvettes de ciment alumineux présentent cette décroissance de résistance, ce qui était attendu [14].

A 210 jours, le ciment alumineux montre une reprise de croissance en résistance alors que la composition RH-35 faiblit.

L'observation macroscopique permet de constater que les éprouvettes les moins dégradées sont celles de ciment alumineux pur qui ne montrent qu'une corrosion superficielle légère. Ensuite, vient la composition RH-35 où la corrosion a faiblement entamé les arêtes des éprouvettes. Les autres éprouvettes, en particulier celles des compositions MFT-25, montraient déjà à 90 jours une corrosion marquée qui se traduisait par des boursouffures et des écaillages de la surface ainsi que des dépôts verdâtres de sulfates. Les autres éprouvettes (ciments purs) étaient moins touchées à 90 jours mais montraient une corrosion bien marquée à 210 jours.

Nous avons donc constaté, essentiellement:

1) une «défaillance» du mortier de ciment alumineux pur, aux premiers âges qui est attribuable aux transformations des hydro-aluminates hexagonaux, laquelle est amplifiée ou, du moins, accélérée par la température de la solution;

2) une résistance inattendue du mortier constitué à partir de notre mélange RH-35 laquelle est, à notre avis, attribuable à deux facteurs qui sont d'abord la présence de carbonate de calcium, due à l'ajout de poussière, puis la finesse de cet ajout. En effet, la présence de carbonate limite, si elle n'empêche pas totalement, les transformations d'aluminates et réduit, ou évite donc, l'obtention d'une porosité intergranulaire où s'infiltrerait la solution acide agressive. Par ailleurs, la part inerte de poussière contribue physiquement, par sa finesse, à l'accroissement de la compacité de l'éprouvette, limitant aussi les infiltrations acides.

Ainsi, l'agression redoutée des carbonates contenus dans notre mélange est très limitée. Nous nous proposons d'ailleurs, à la fin de ce travail, de soumettre à un test identique la composition finale stabilisée qui sera choisie car elle contiendra un taux de carbonate plus élevé.

CHAPITRE 3

AMÉLIORATION DES PERFORMANCES

DE LA COMPOSITION RETENUE

INTRODUCTION

Cette partie de notre étude concerne l'amélioration des performances, à très court et long termes, de notre produit. En effet, aux délais inférieurs à deux heures notre mélange présente des résistances que nous nous proposons d'augmenter. D'autre part, si nos essais précédents ont montré de bonnes performances à moyen terme (28 jours), nous devons souligner que celles-ci pourraient baisser à long terme.

Les publications datant des vingt dernières années, concernant les résistances à long terme et la conversion des hydro-aluminates mono et bicalciques, s'accordent à souligner que les ciments alumineux se transforment plus ou moins rapidement (quelques mois ou quelques années) dans toutes les conditions d'utilisation [15, 19]; donc la propriété de prise et de durcissement rapide de notre mélange devrait être exploitée seulement en considérant les résistances après conversion. C'est ce qui nous amène à dire que les résultats obtenus dans cette première phase de travail doivent être considérés avec précaution et cela nous a poussé à poursuivre nos investigations pour trouver une solution de nature chimique qui puisse empêcher la conversion et améliorer encore les caractéristiques positives obtenues.

I. TRAVAUX ANTÉRIEURS

Pour en revenir aux travaux de référence, un certain nombre d'études ont été réalisées sur le ciment alumineux pur, depuis le début des années 1960 en Europe, aux Etats Unis d'Amérique et au Japon, pour trouver une solution de nature physique ou chimique qui puisse empêcher la conversion. C'est ainsi que CUSSINO & al. [16, 17] préconisent l'addition de 20% de poudre de calcaire broyée à environ 5000 cm²/g; les résultats de leurs essais montrent que les résistances à la compression ont toujours progressé jusqu'à 1800 jours (5 ans). A titre comparatif, des essais effectués sur des ciments alumineux purs, par d'autres auteurs [18], montrent que, malgré les tentatives de réduction du rapport E/C, les courbes d'évolution conservent toujours la même allure et les chutes de résistances peuvent, au terme de cinq années, atteindre 40% comme indiqué sur la figure suivante [19, 20]:

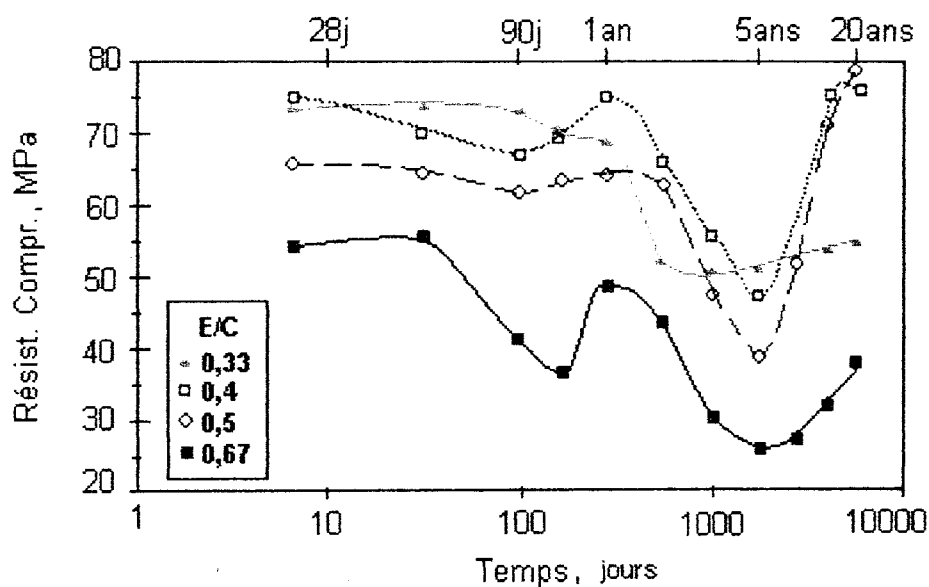


Figure 25: Evolution des résistances, à long terme, d'un ciment alumineux

Aussi, avant d'aborder la description de nos essais et le commentaire des résultats obtenus, nous allons, afin de justifier notre méthodologie de travail, résumer les connaissances essentielles, actuellement disponibles, sur

les paramètres de réactivité des ciments, en général, sur l'hydratation du ciment alumineux ainsi que celle du Portland, ou plus exactement sur les débuts de cette hydratation, instants très importants pour notre sujet, comme nous allons le voir.

I-1. PARAMÈTRES DE RÉACTIVITÉ DES CIMENTS

S'il est évident que l'accroissement de la résistance initiale d'un ciment est dû d'abord à la formation d'une quantité importante d'ettringite et de la meilleure répartition de celle-ci autour des grains de ciments, il n'en demeure pas moins que le mode de broyage de l'ensemble des constituants ainsi que la relation «surface spécifique - spectre granulométrique» du produit ont un rôle important dans le degré de réactivité d'un ciment [14].

I-1.1. Le mode de broyage:

- L'optimisation de la courbe granulométrique permet d'obtenir des résistances très élevées à court terme.
- Le broyage sélectif des constituants secondaires du ciment, s'il est effectué suivant les règles prévues, permet d'augmenter leur dosage sans pénaliser les résistances à court terme, ce qui est capital dans notre cas de figure où l'addition de certains produits, comme le carbonate de calcium, est nécessaire pour l'amélioration des résistances.

I-1.2. Relation SSB/spectre granulométrique:

S'il est évident que la réactivité d'un ajout est étroitement liée à la surface spécifique, il n'en demeure pas moins que celle-ci est limitée par la distribution granulométrique. En effet, pour une même surface spécifique, un produit peut présenter différents spectres granulométriques selon le mode de broyage utilisé.

Or, l'inconvénient de certaines méthodes (matériels+technique) de broyage, avec certains matériaux, est l'obtention d'une courbe granulométrique étalée (grande dispersion) traduisant parfois de grandes proportions de fines, qui se révèlent souvent inutiles (formation d'écran) [14] ou problématiques (agglomération), ainsi que de particules grossières (inertes).

Nous avons tenu à aborder ce point pour dire que la surface spécifique est, depuis quelques années déjà, devenue un paramètre insuffisant pour caractériser des poudres ainsi que leur réactivité et proposer d'étudier cette caractéristique, ainsi d'ailleurs que l'association d'agents tensioactifs, dans la poursuite de notre étude.

I-2. L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

Un grand nombre d'études ont montré que le déroulement de l'hydratation du ciment peut être divisé en trois étapes. Les réactions les plus importantes sont illustrées sur les figures 26 et 27, ci-après[21, 22]:

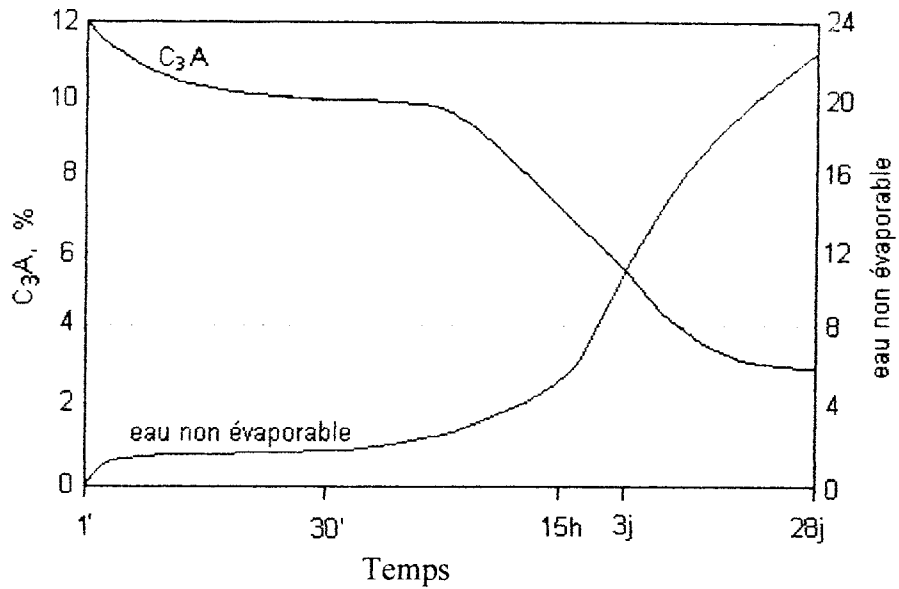


Figure 26: Evolutions comparées du taux de C_3A et de la quantité d'eau liée, en fonction du temps.

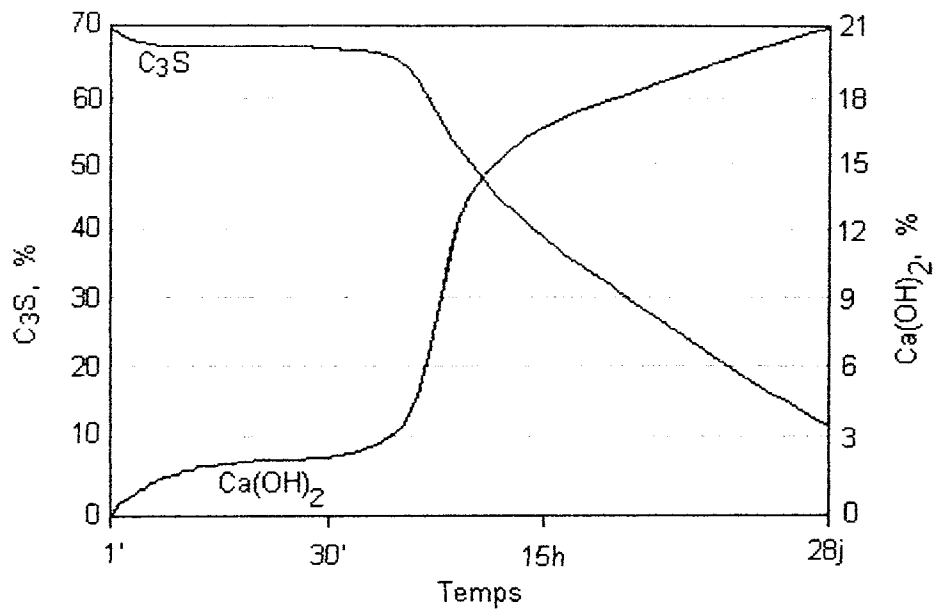


Figure 27: Evolutions comparées du taux de C_3S et de la quantité de portlandite, en fonction du temps.

L'allure des quatre courbes montre que la réaction initiale qui se déclenche immédiatement après gâchage du ciment, stoppe après quinze minutes au plus tard. Puis suit la période dormante qui dure quelques heures et

pas, ou très peu de réactions chimiques se déroulent. Puis l'hydratation réelle démarre et se forment les produits hydratés qui sont nécessaires à la résistance.

L'aluminate tricalcique et le sulfate de calcium, associés pour assurer la prise, sont les premiers impliqués dans la réaction initiale. Durant les premières minutes après gâchage, le silicate tricalcique, principalement, cède seulement de l'hydroxyde de calcium à la solution. Certaines réactions initiales peuvent aussi se dérouler pour l'aluminoferrite de calcium et le silicate, mais leur importance demeure négligeable.

I-2.1. La réaction de l'aluminate tricalcique en présence de sulfate de calcium.

La proportion d'aluminate tricalcique intervenant dans la réaction initiale ne dépend pas, ou très peu, de l'addition de sulfate de calcium. Ceci est démontré par des études portant sur l'hydratation du clinker avec et sans ajout de gypse et les résultats sont schématisés sur la figure ci-après:

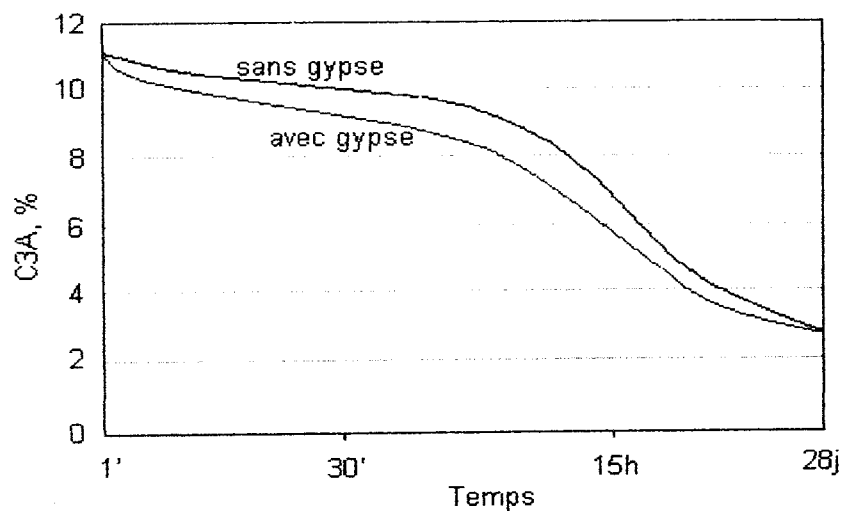


Figure 28: Evolution comparée du taux de C₃A en présence ou en absence de gypse.

L'addition de sulfate de calcium n'influence ni la qualité d'aluminate tricalcique, lequel réagit dans les premières minutes qui suivent le gâchage, ni le début et la fin de la période dormante. L'effet retardateur du sulfate de calcium sur la prise n'est ainsi pas dû à l'inhibition d'une réaction chimique.

Cependant, le sulfate de calcium a une influence très importante sur les types de produits de réaction obtenus, et leurs structures, dans les premières minutes.

Ces processus ont pu être observés par microscopie électronique [21]. Sans addition de sulfate de calcium, des cristaux tabulaires relativement grands d'aluminate de calcium hydratés se forment et sont responsables de la prise rapide en créant une structure rigide très rapidement après le gâchage (trente minutes maximum).

Avec l'addition de sulfate de calcium, l'ettringite se constitue sous forme de particules, accolées à la surface des grains de ciment, tellement petites qu'elles ne peuvent produire de structure rigide.

Le retard de prise de la pâte de ciment commence durant la période dormante et constitue une conséquence d'une recristallisation de l'ettringite où les petits cristaux sont dissous et de plus grands croissent, pouvant ainsi constituer des ponts entre les grains de ciment et produisant de cette manière, une structure rigide.

C'est seulement cette proportion de C_3A , entrant en solution dans les premières minutes de l'hydratation, jusqu'au commencement de la période dormante, qui est impliquée dans ces réactions. La quantité varie d'un ciment à l'autre et se situe entre 0,3 et 2,0% en poids de la totalité du clinker.

Elle ne dépend pas seulement de la quantité totale d'aluminate tricalcique mais aussi de l'influence d'autres composants ou paramètres telle que la forme allotropique [23], la réduction de la taille des grains et la réduction de la distribution granulométrique. En outre, elle est plus élevée si l'hydratation du ciment se fait à plus haute température.

D'autre part, cette quantité d'aluminate impliquée dans la réaction initiale avec le sulfate de calcium change avec le broyage et le stockage du ciment. Une plus ou moins grande fraction de l'aluminate tricalcique disponible pour la réaction initiale peut réagir avec la vapeur d'eau (humidité ambiante) sans la participation du sulfate de calcium et peut former un aluminate de calcium hydraté en grains très fins à la surface du C_3A qui réagira alors lentement avec le sulfate. En conséquence, la quantité de C_3A , qui peut réagir immédiatement après le gâchage du ciment additionné au sulfate de calcium, décroît. Une telle préhydratation peut être attendue aussi lorsque le gâchage du ciment est mal fait, lorsque le ciment est stocké à l'extérieur (éventement) ou encore si le ciment est stocké dans un silo et que le gypse contenu dans ce ciment se déshydrate lentement car la température est élevée.

La plus grande éventualité de retardement de prise survient lorsque C_3A , qui passe en solution dans les premières minutes de gâchage du ciment, est complètement combiné en ettringite finement grenue qui se dépose à la surface des grains de ciment. Ce processus se déroule avant le début de la période dormante.

Si l'ajout de sulfate dans la solution n'est pas suffisant pour obliger la quantité de C_3A entrant en solution durant la réaction initiale à se transformer en ettringite, monosulfate ou / et aluminat de calcium hydraté, celui-ci se présente aussi sous forme de larges cristaux tabulaires, aux côtés de l'ettringite, causant une prise rapide.

Si l'ajout de sulfate dans la solution durant la réaction initiale est trop grand, cela se traduit par une trop grande proportion d'hémihydrate qui va constituer des cristaux, nommés «gypse secondaire», en dehors de l'ettringite et génère aussi la solidification. Si le gypse secondaire se constitue très rapidement et si la quantité est si peu importante qu'elle peut être consommée avant le début de la période dormante par réaction avec le C_3A entrant encore en solution à ce moment, on obtient ce qui est appelé la fausse prise.

Si la quantité de gypse secondaire est si importante qu'elle ne peut être consommée avant le début de la période dormante, la solidification précoce demeure.

Ainsi, la formation de gypse secondaire provoque la prise rapide.

Pour la possibilité majeure de retard de prise, il est ainsi nécessaire d'ajuster l'ajout sulfaté dans la solution à la quantité d'aluminat tricalcique entrant en solution durant la réaction initiale.

I-2.2.- L'hydratation des silicates de calcium.

La quantité de silicate tricalcique réagissant durant les premières minutes après le gâchage est de l'ordre de 1% (figure ci-après).

Ceci veut dire que le durcissement du ciment démarre seulement après ce délai et qu'une certaine résistance ne peut être attendue au plus tôt qu'après six heures environ. Si de plus grandes résistances sont désirées plus tôt, des produits d'hydratation d'autres composés doivent être utilisés, comme par exemple les hydrates d'aluminate de calcium et / ou le monosulfate ou des composés similaires.

Une certaine réaction initiale du silicate bicalcique peut aussi être attendue. La période dormante venant après est beaucoup plus longue que pour le silicate tricalcique. De ce fait, pour le développement de la résistance initiale seule l'hydratation du silicate tricalcique est importante. Elle ne démarre pratiquement pas avant la fin de la période dormante, quand la réaction entre le C_3A et le sulfate de calcium, responsable de la prise, a été achevée, c'est-à-dire lorsque la structure primaire de l'ettringite, et peut-être du monosulfate ou du gypse secondaire, est constituée; celle-ci est rigide mais possède des pores relativement larges conduisant ainsi à une résistance très faible. Les produits d'hydratation du silicate tricalcique remplissent graduellement ces pores. Ainsi, le degré de remplissage des pores augmente avec le temps et la résistance croît.

Si l'on désire atteindre un haut degré de remplissage de ces pores avec un faible degré d'hydratation du C_3S , la structure primaire doit contenir le moins de pores possibles. Cela arrive lorsque, avant la période dormante, il y a formation seulement d'ettringite finement grenue et pas de phénocristaux de monosulfate ou de gypse secondaire; par exemple, si durant la réaction initiale l'ajout sulfaté en solution est ajusté à la réactivité de l'aluminate tricalcique. Aussi, la forme de l'ettringite est importante, elle

dépend de la composition de la solution et spécialement de son contenu en alcalis.

La tendance à former une structure primaire très poreuse, plus ou moins rigide, est donc assez facile et fréquente pendant la réaction initiale. En mélangeant très intensivement la pâte de ciment, le mortier ou le béton, durant cette période-là, on évite cette constitution de structure fragile car la structure primaire qui se forme ainsi pendant la période dormante aura une moindre porosité à cause de la lenteur des processus de recristallisations.

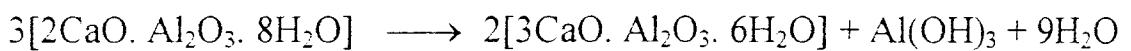
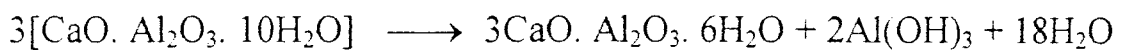
Différents résultats de recherches et observations montrent que les produits d'hydratation des silicates tricalciques et bicalciques peuvent seulement combler les pores qui étaient précédemment remplis par l'eau. Ceci signifierait que l'hydratation des silicates de calcium est aussi un processus qui conduit, au moins partiellement, vers la solution.

I-3. L'HYDRATATION DU CIMENT ALUMINEUX

Il a été, depuis longtemps, constaté et démontré que les mortiers et bétons préparés avec du ciment alumineux subissent, avec le temps, une perte de résistance mécanique à la suite d'une transformation polymorphique des aluminates monocalciques et bicalciques hydratés (CAH_{10} et C_2AH_8) lesquels cristallisent dans le système hexagonal et sont métastables. En effet, la réaction d'hydratation, qui se déroule pendant les premiers stades de prise de ciment, peut être exprimée sous forme non stœchiométrique comme suit:



Les composés obtenus ne sont pas stables. Le monohydroxyde d'alumine, qui est un gel, se transforme en hydrargillite $\text{Al}(\text{OH})_3$ stable et cristallisant dans le système monoclinique sous forme de tablettes hexagonales ou en masses feuilletées à texture radiée, lorsque les conditions de conservation de l'éprouvette sont optimales. Les aluminates se transforment en un aluminat tricalcique hydraté (C_3AH_6) qui cristallise dans le système cubique sous forme d'agrégats grenus à grains isométriques. Ces réactions durent longtemps, en conditions normales de température et de pression et peuvent être exprimées ainsi:



Cette transformation cristalline occasionne une déformation du réseau et donne naissance à des vides intercrystallins et inter-réticulaires qui, dans un premier temps, vont être occupés par l'eau et le gel d'alumine dégagés de cette réaction puis constituer des zones de faiblesses mécaniques lorsque l'eau commencera à migrer pour s'évaporer ou pour alimenter d'autres réactions d'hydratation tardives. La cristallisation du gel d'alumine, elle, est très lente et ne peut donc pas servir à renforcer immédiatement ces vides intercrystallins; quant aux vides inter-réticulaires, ils ne peuvent en aucun cas être comblés et nous y voyons, là, la cause principale des résistances limitées de ce type de liant. Ce processus explique aussi l'apparition tardive des faiblesses (pertes de résistance) et il est très important car il influence la durabilité des ouvrages.

Comme déjà annoncé, au début de ce chapitre, divers essais ont été tentés depuis le début des années 60 [24, 25, 11, 18, 16] et, entre autres, SCHIMMELWITZ, SCHWIETE & al., puis CUSSINO et NEGRO ont prouvé la possibilité d'une réaction entre les aluminates hydratés et le carbonate de calcium et ont effectué des essais jusqu'à cinq ans sur des mortiers et des bétons en utilisant des agrégats calcaires et siliceux pour montrer, qu'à la différence du granulats siliceux, celui calcaire atténue ou élimine la perte de résistance mécanique des éprouvettes. Au début, certains auteurs avaient proposé des additions d'agents tensioactifs, de polysaccharides, de sels inorganiques et autres, qui n'ont pas donné de résultats probants à long terme. MEHTA [11] était arrivé à la conclusion que le sulfo-aluminate tétracalcique ($C_4A_3SO_3$) empêche la transformation cristalline. Mais, il est important de souligner que si ce blocage de réaction est bien constaté aux basses températures [18], il ne l'est plus à partir de 50°C , c'est-à-dire dans des conditions d'hydratation en pays chaud, comme l'Algérie.

En 1978, NEGRO & al. [16], complétant des observations faites sur les clinkers de Portland ordinaires par SCHIMMELWITZ (1961) et SCHWIETE & al. (1965), ont montré qu'en hydratant l'aluminate de calcium en présence de carbonate de calcium, la transformation des hydrates CAH_{10} et C_2AH_8 ne se produisait pas ou était très limitée par la formation du carbo-aluminate tétracalcique hydraté, $C_3ACaCO_3 \cdot 11H_2O$. Sur la base de ces résultats, ils poursuivirent leur étude et confirmèrent que la présence d'un agrégat calcaire, quelle que soit sa granulométrie, limite la conversion des aluminates hydratés hexagonaux en aluminate cubique et induit une progression des résistances mécaniques. Ils ont, en outre, tenté d'expliquer le rôle joué par le carbo-aluminate en considérant les variations de volume

molaire créant une porosité élevée après transformation polymorphique, alors qu'elle est considérablement réduite par la formation de $C_4AC^{\circ}H_{11}$, lequel empêche la formation de l'hydroaluminate tricalcique, C_3AH_6 , avec libération d'eau, ce qui réduit la formation de macropores, associés à ce composé, qui avaient été observés, au microscope électronique à balayage par MEHTA et LESNIKOFF [26]. SI-BACHIR [27] a abordé le sujet en 1990 pour confirmer les résultats du travail présenté par CUSSINO et NEGRO lors du 7^e congrès international de la chimie des ciments (Paris) [17] et, sans aller très loin dans les durées de conservation d'éprouvettes, atteste que le filler calcaire freine la transformation cristalline des aluminates hexagonaux.

Avec cela, il ne faut pas négliger certains autres résultats qui ne condamnent pas tout à fait la silice dans la récupération ou le maintien de la résistance à long terme (un an et plus). En effet, MIDGLEY [28] a montré que la présence, dans le ciment, de silicates susceptibles de s'hydrater tardivement (β - C_2S et particulièrement la pléochroïte) joue un rôle dans la récupération des résistances à long terme et, donc, la proportion de silice présente dans le ciment, quand elle n'est pas excessive, joue un rôle positif.

1-4. DELAIS DE CONVERSION DES HYDRO-ALUMINATES (de Ca)

Divers travaux [23, 26, 27, 29, 30, 34, 35, 36, 37] portant sur les mécanismes d'hydratation du ciment alumineux et sur les conversions des hydro-aluminates mono et bicalciques arrivent aux conclusions suivantes:

- l'hydro-aluminate monocalcique CAH_{10} cristallise plus rapidement que le bicalcique C_2AH_8 . En effet, le premier apparaît après quelques

heures d'hydratation du ciment alors que le second n'est observé qu'au-delà de 24 heures, mais l'élévation de température accélère la formation de cet hydrate.

- Ces deux hydrates se transforment plus ou moins rapidement en un hydro-aluminate tricalcique plus stable de formule C_3AH_6 . Les délais de cette conversion varient entre les deux hydrates. En effet, dans des conditions d'hydratation normales (pression et température), la quantité de CAH_{10} se réduit de 50% environ dans un délai de 100 à 120 jours et de plus des deux tiers en moins de six mois; la transformation est estimée complète dans un délai de 200 à 240 jours. Dans les mêmes conditions, C_2AH_8 se transforme plus rapidement et, en 28 jours, la conversion dépasse déjà les 75% de la quantité minérale présente; la transformation complète s'effectue en moins de 100 jours.
- L'association de carbonate de calcium accélère l'hydratation de l'aluminate monocalcique [23, 37] et donc la formation de CAH_{10} qui se transforme rapidement en carbo-aluminate de calcium hydraté stable et de même structure (hexagonale), empêchant ainsi la formation de C_2AH_8 et C_3AH_6 et donnant ainsi un produit qui demeure compact et résistant.
- La quantité de carbo-aluminate hydraté qui se forme est proportionnelle à la finesse granulométrique du carbonate de calcium associé [27].

I-5. CONCLUSION

Nous constatons donc que l'ensemble des travaux menés à ce jour concerne une limitation de la conversion des hydro-aluminates hexagonaux, mono et bicalciques, et l'occupation des vides intercrystallins nés de la conversion -laquelle peut être faible mais à notre avis inévitable- par la formation épitaxique de composé(s) carboné(s) isomorphe(s). Or, par ce que nous avons déjà avancé, concernant l'existence indiscutable de vides inter-réticulaires au niveau de composés transformés et, pour de multiples raisons, non carbonés, nous nous sommes proposé d'améliorer l'action bénéfique de l'ajout de Raïs Hamidou par:

- un accroissement du taux de carbonate contenu dans ce mélange; ce dernier point passera, bien entendu, par des essais à diverses proportions de carbonate de calcium et même par ceux relatifs à l'utilisation d'un ciment (de Raïs Hamidou) sans ajout;

- une petite réduction du délai de prise de la composition optimale retenue à partir des travaux décrits dans le chapitre 1.

De plus, il est connu que, dans un cas comme le notre (où il y a présence d'ions alumineux), un excès d'ions Ca^{2+} (issus soit de l'hydratation de C_3S soit d'un ajout «extérieur») dans la phase liquide, favorise la formation des hydro-aluminates fortement basiques, de composition C_4AH_n [38] et très stables, donc favorisant l'amélioration des résistances à court terme.

Signalons, à ce sujet, que cinq types d'hydrates ont été identifiés dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, comme indiqué sur le tableau suivant.

Composé hydraté	H.R. %	Pics dif- fract.X principaux (Å)
C_4AH_{19}	88	10,6
C_4AH_{13}	81	8,2
C_4AH_{12}	22	7,9
C_4AH_{11}	11	7,4
C_4AH_7	8	7,2

Le composé C_4AH_{19} n'existe que dans un environnement à 25°C et 100% H.R. Après séchage, il se transforme en C_4AH_{13} puis en C_4AH_{12} mais ce dernier peut se retransformer en C_4AH_{13} s'il est maintenu à une humidité relative de 80% environ.

II. ETUDE EXPÉRIMENTALE

Tenant compte des résultats obtenus, durant la première phase de travail, ainsi que de l'orientation et des résultats des études de divers auteurs, la poursuite de notre travail a été axée sur la stabilisation des mélanges, au moyen d'un ajout carbonaté, ainsi que sur l'augmentation du rapport C/S dans la composition de mortier.

Aussi, dans le cadre de cette opération, nous nous proposons d'abord de tester les compositions en vieillissement accéléré, par traitement à l'autoclave, puis de poursuivre les essais dans les conditions habituelles. Cependant, pour cette poursuite des essais, la quantité d'éprouvettes nécessaires devenant grande, nous avons limité notre travail aux pâtes pures, laissant à la fin la confection d'éprouvettes de mortier avec la composition optimale.

Par ailleurs, le ciment de Raïs Hamidou, utilisé dans cette étape, est un ciment sans ajout, que nous dénommons RH-96, dont les caractéristiques sont comme suit:

Tableau 19: Composition chimique du ciment de Raïs Hamidou (RH-96).

SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	PF %	CaO _L %	RI %	Na ₂ O %	K ₂ O %
21,55	3,51	5,38	62,05	1,40	2,70	-	1,12	2,07	-	-

Tableau 20: Composition minéralogique du ciment RH-96.

C ₃ S %	C ₂ S %	C ₃ A %	C ₄ AF %	Reste %
62,8	17,9	1,8	14,9	2,6

Tableau 21: Propriétés physiques et rhéologiques du ciment RH-96.

Propriétés physiques			Propriétés rhéologiques		
P _{sp} g/cm ³	SSB cm ² /g	expansion mm	CN %	délais de prise (h : min)	
				DEBUT	FIN
3,048	3043	1	26,6	1 : 30	2 : 12

Tableau 22: Résistances des éprouvettes de mortier de ciment RH-96.

Résistance à la flexion (MPa)			Résistance à la compression (MPa)		
02 j	07 j	28 j	02 j	07 j	28 j
5,3	7,1	7	25,3	37,8	43

Dans une première étape, nous avons traité en autoclave différentes compositions allant du ciment alumineux pur au mélange RH-35 en pâte pure et en mortier, à divers régimes, pour nous permettre d'accélérer les cristallisations et surtout les transformations des hydro-aluminates hexagonaux, puis de comparer les résistances à celles obtenues en régime de conservation normal et de définir ainsi un régime de traitement convenable.

II-1. TESTS D'ACCÉLÉRATION DE LA CRISTALLISATION

Le traitement à l'autoclave des éprouvettes de ciment alumineux pur et de CPJ-Raïs Hamidou pur a été effectué après un délai de 24 ± 1 h., durant lequel les éprouvettes ont été conservées dans une enceinte conforme aux normes ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$ et 90% HR). Le démoulage des éprouvettes n'a été effectué que 15 minutes avant leur introduction dans l'autoclave.

Tableau 23 A: Résultats des traitement à l'autoclave des éprouvettes de pâtes pures et de mortiers de différentes compositions.

Nature de l'éprouvette	Durée Traitement (h)	Pression moyenne (b)	Résistance Compression(MPa)
Cm.Al. pur	1,5	5	21,4
Cm.Al. pur	3	5	29,9
Cm.Al. pur	6	5	72,3
Cm.Al. pur	1,5	12	90,4
RH-35 pur	1,5	5	10,3
RH-35 pur	3	5	10,1
RH-35 pur	6	5	7,6
RH-35 pur	1,5	12	00
Mortier RH-35 (1:2)	6	5	21
Mortier RH-35 (1:2)	1,5	12	00
Mortier RH-35 (1:2) -28 j -	6	5	36,4

Remarque: La dernière variante, indiquée dans le tableau, correspond à des éprouvettes de mortier conservées pendant 28 jours dans l'eau avant traitement à l'autoclave. Ce résultat montre que le traitement thermique n'a pas influé sur les caractéristiques du mortier car celui-ci possédait déjà, à cet âge, une structure résistante.

Traitement à 12 bars

Comme indiqué sur le tableau n°23A, ci-avant, l'essai de 1h30' a été effectué pour des éprouvettes de:

- ciment alumineux pur,
- mélange RH-35 pur,
- mortier du mélange RH-35.

Les valeurs moyennes de pression et de température du traitement étaient de 12,7 bars et 176,7°C.

◆ Les éprouvettes de ciment alumineux pur ont été préparées avec un taux d'eau (distillée) de 25% (consistance normale) et conservées dans leur moule à 22°C et 90%HR. Leurs poids respectifs, avant autoclavage, traduisaient une bonne homogénéité de préparation (276, 276 et 275g).

◆ Les éprouvettes de mélange pur RH-35 ont été préparées le jour même, environ 3h 30' avant leur démoulage et autoclavage. Leurs poids respectifs montraient aussi une bonne homogénéité de préparation (264, 263 et 263g). L'humidité de gâchage était de 28,8% (consistance normale).

◆ Les éprouvettes de mortier RH-35 ont aussi été préparées le jour même, environ 2 heures avant leur démoulage et autoclavage. Leurs poids respectifs montraient une petite hétérogénéité qui s'explique par les difficultés de coulage, dans les moules, dues au raidissement rapide de la pâte (270, 268 et 267g).

Les résultats de ce traitement furent positifs pour le ciment alumineux pur qui montra une résistance à la compression, évidemment quasi-identique pour les trois éprouvettes, de 90,4 MPa. Mais, les autres éprouvettes ont été détruites. En effet, celles du mélange pur RH-35 ont été pulvérisées et celles de mortier ont été affectées par une fracturation intense qui ne les a pas effritées, ce qui traduit une résistance meilleure qui s'explique très certainement, d'abord par la réduction de quantité de liant et donc par une plus grande facilité d'échappement des vapeurs d'eau, et ensuite par la présence de silice et de carbonate(s) dans le sable du mortier,

deux agents stabilisateurs à des degrés différents, comme nous l'avons déjà souligné auparavant.

Cette destruction est à mettre tant au titre de la transformation minérale affectant les aluminates instables qu'à celui d'une hydratation très rapide de la chaux libre, ainsi qu'à la pression de vapeur d'eau qui se constitue à cette température et cette pression. En effet, il ne faut pas oublier que la quantité d'hydro-aluminates hexagonaux qui peut exister dans ces éprouvettes ne correspond qu'à celle formée avant le traitement (surtout CAH_{10}) et est probablement très faible car, aux températures élevées (supérieures à $40^{\circ}C$), ces hydrates ne se forment pas et c'est la forme tricalcique cubique, stable, qui cristallise. Ainsi donc, les détériorations provenant de ces transformations ne doivent pas être majeures.

Par ailleurs, dans les éprouvettes de ciment alumineux, il n'y a pas de chaux libre mais même si la conversion des quelques hydrates instables, éventuellement formés durant la période précédant l'autoclavage (24 heures), s'effectue, elle demeure quantitativement faible et la structure constituée durant ce temps est très solide. En outre, l'hydrate d'alumine libéré par la réaction ne demeure pas à l'état de gel et cristallise, très certainement sous forme d'hydrargillite, remplissant ainsi les vides laissés par la transformation, en améliorant encore la résistance de la structure.

Un autre essai, à la même pression et d'une durée de trois heures, a été réalisé et a conduit à l'obtention de résistances inférieures à celles obtenues durant le premier essai, pour l'ensemble des éprouvettes. Aussi, ce cycle n'a pas été retenu pour la suite des travaux.

Traitement à 5 bars

Les conditions de préparation des éprouvettes furent les mêmes que celles appliquées pour les traitements précédents. Les résultats obtenus et présentés dans le tableau n°23A indiquent des comportements différents des compositions, selon les durées de cycles.

Comme indiqué, ce traitement a été effectué selon trois cycles de temps où la pression était maintenue à 5 bars et a concerné des éprouvettes de:

- ciment alumineux pur,
- mélange RH-35 pur,
- mortier du mélange RH-35.

Les valeurs moyennes de pression et de température, pour les trois cycles étaient 5 b et 144°C; les résultats de ce traitement sont les suivants:

- ◆ Le ciment alumineux montre une évolution des résistances allant de 21 MPa pour une durée de traitement de 1,5 h à 72 MPa pour 6 h.

Cela s'explique très simplement par la formation accélérée de CAH_{10} et C_2AH_8 et par un taux de conversion élevé de ces hydro-aluminates instables pendant cette première phase courte de traitement.

Après trois heures de séjour, les éprouvettes montrent une différence de résistances qui n'est pas très grande et la croissance correspond probablement à un début de cristallisation de l'hydrargillite, ce qui se confirme avec le traitement de 6 heures, faisant que la résistance croît très nettement traduisant par là une densité de structure due à la cristallisation complète (ou presque) du gel d'hydroxyde alumineux.

♦ Le mélange pur RH-35 montre, au contraire du ciment alumineux, une évolution inverse. En effet, les résistances décroissent avec le temps de traitement, en allant de 10,3 à 7,6 MPa; différence peu importante.

En rappelant que ces éprouvettes ont été soumises très tôt au traitement thermique, nous dirons que cette évolution traduit essentiellement le processus de transformation de l'eau libre intercrystalline en vapeur, créant une certaine porosité en se dégageant de l'éprouvette, ainsi que la non-cristallisation, ou faible cristallisation, du gel d'hydroxyde d'alumine.

♦ Le mortier de mélange RH-35 montre une évolution similaire aux éprouvettes de pâte pure avec, toutefois, de meilleures performances.

Tenant compte des résultats obtenus, nous avons constitué six mélanges carbonatés que nous avons testé en autoclave. Ces mélanges, codés C1 à C6, sont constitués par des combinaisons de ciment avec un constituant carbonaté où la proportion de ce dernier va croissante selon l'indice 1 à 6. La phase de ciment est maintenue dans les proportions 65RH/35Cm.Al. Il est donné ci-après, en II-2, une petite information sur le choix de ces proportions.

Les essais ont été effectués sur des éprouvettes de pâtes pures mais il nous a semblé utile de ne pas les soumettre au traitement avant un certain temps, afin de ne pas empêcher d'éventuelles cristallisations d'aluminate(s) instable(s). En effet, nous avons pensé qu'un délai de 10 à 14 heures nous permettrait de travailler dans les conditions les plus défavorables.

Le traitement a été effectué selon quatre cycles de temps où la pression était maintenue à 5 bars et la température moyenne à 144°C; les résultats obtenus sont portés sur le tableau 23B et la figure 30, ci-après

Tableau 23 B: Résultats des traitement à l'autoclave des éprouvettes de pâtes pures de différentes compositions.

Composition Cycle	RH-35	C1	C2	C3	C4	C5	C6
5b - 1,5h	10,3	12	12	12,5	11,8	11,3	11
5b - 3h	10,1	16,2	16,2	16,3	15,25	14,3	12
5b - 6h	7,6	26,5	27	28	27	11,1	8,9
5b - 12h	7,5	26,7	28	27	27	11	9
12b - 1,5h	0	-	9	9	9	-	-
12b - 3h	0	-	11	9	11	-	-
12b - 6h	0	-	9	8	7	-	-

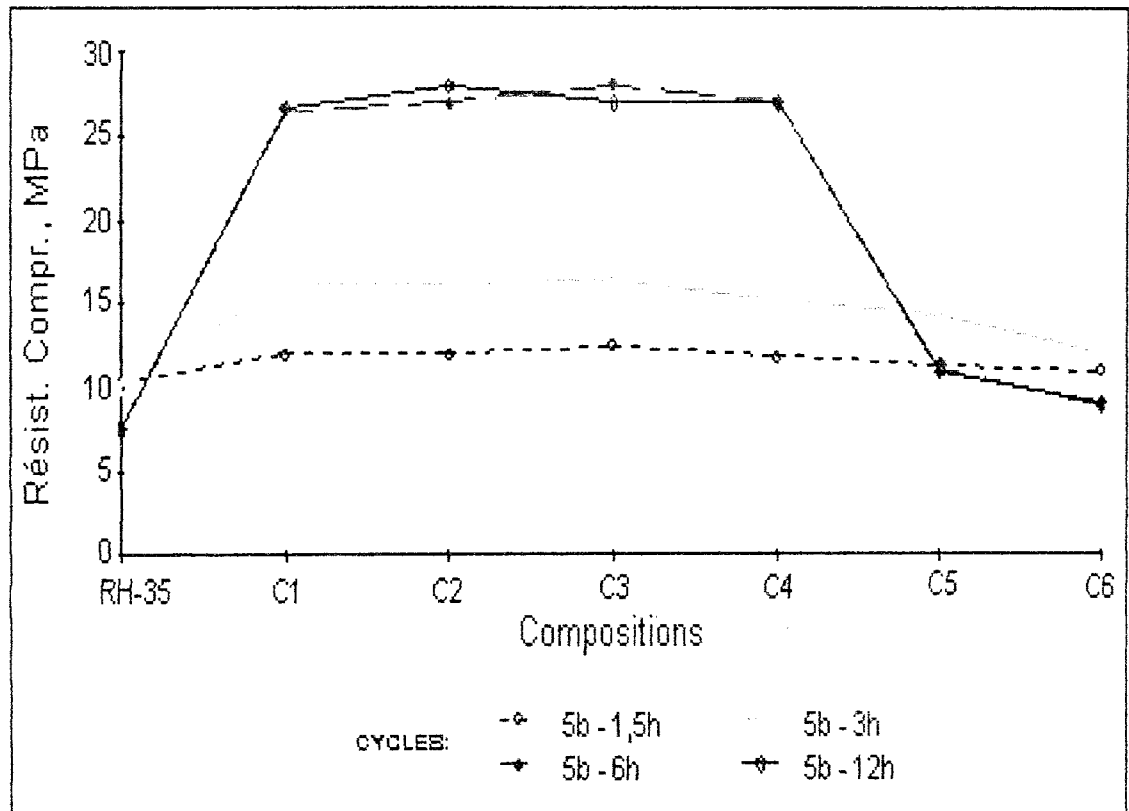


Figure 30: Comportement des mélanges au traitement hydrothermal.

Le report graphique des résultats obtenus avec les compositions qui nous intéressent, permet de mettre en évidence une similitude des évolutions aux différents cycles de traitement à 5 bars (figure 30). Ainsi:

- ◆ Le traitement de 1,5 h montre une petite amélioration des résistances des éprouvettes carbonatées par rapport à celle de la composition RH-35 pure, sans pour autant montrer une différence notable entre-elles.
- ◆ Au bout de trois heures de traitement, il y a une nette amélioration du comportement des éprouvettes mais, ici aussi, les différences entre les compositions C1 et C6 sont peu importantes.

Il faut conclure, donc que, jusqu'à trois heures de traitement, les écarts de taux d'ajout n'influent pas beaucoup et que cela est probablement dû à une «maturation insuffisante» (réactions incomplètes). Nous pouvons déduire que les réactions qui se passent jusque là se limitent à la formation épitaxique du carbo-aluminate $C_4AC^{\circ}H_{11}$ stabilisant le produit.

- ◆ Aux délais de six et douze heures, l'amélioration se poursuit et les différences apparaissent, mettant en relief les compositions C1 à C4 pour lesquelles les résistances atteignent et dépassent le triple de celle de la composition de référence. Ceci traduit non seulement la stabilisation totale des hydro-aluminates hexagonaux formés mais aussi, très certainement, l'hydratation des silicates et, éventuellement encore, la fixation de toute silice libre par la chaux excédentaire pour la constitution d'hydrosilicates de calcium.

Les compositions C5 et C6 montrent des performances plus faibles et cela est probablement dû à l'excès d'ajout qui mobilise plus d'eau (pour la maniabilité) et la redonne sous l'action de la pression et de la température, créant ainsi des vides dans la structure (micropores structuraux) et provoquant des tensions internes qui fragilisent la structure.

Il est donc à conclure que, pour ce mélange de ciments choisi, le taux maximum de cet ajout carbonaté, à associer, ne doit pas dépasser celui de la composition C4.

Nous n'avons pas jugé utile de pousser plus loin la durée de traitement car, déjà à 12 heures, les résultats sont à peu près identiques à ceux obtenus avec un palier de 6 heures.

Par ailleurs, nous n'arrêterons pas nos commentaires relatifs à cette phase de travail sans aborder le sujet des résistances maximales obtenues qui, nous le verrons sont plus faibles que celles des éprouvettes conservées (à long terme) en conditions normales de température et de pression. Des études ont montré que ce phénomène est dû à la nature cristalline des hydrosilicates. En effet, lorsque le cycle d'autoclavage dépasse 4 heures, le silicate tricalcique commence à fournir un silicate tricalcique hydraté, qui ne se trouve pas dans le ciment durci en conditions normales et qui a un effet défavorable sur les résistances mécaniques [39].

II-2. CHOIX DES PROPORTIONS D'AJOUT

Considérant une hydratation totale de l'aluminate monocalcique CA avec transformation en CAH_{10} et C_2AH_8 et partant du principe que notre

ajout, essentiellement carbonaté, est destiné à stabiliser l'hydro-aluminate monocalcique CAH_{10} ainsi que la forme isomorphe bicalcique C_2AH_8 , nous avons choisi de commencer avec un rapport CC°/ciment proportionnel au rapport massique CC°/CA correspondant à la réaction:



Ce qui donne $CC^\circ/3CA = 0,21$ et, tenant compte de notre calcul de composition potentielle (Chap.I), nous déduisons:

$$CC^\circ/Cm.Al. = 0,21 \times 0,49 = 0,1029$$

Notre mélange ne contenant que 35% de ciment alumineux, le rapport devient:

$$CC^\circ/\text{ciment} = 0,1029 \times 0,35 = 0,036$$

L'ajout carbonaté nécessaire peut donc être estimé à 3,6% de la masse du mélange de ciments. Mais nous ne nous sommes pas arrêtés là et avons jugé utile de pousser notre investigation en variant ce rapport, afin de nous permettre de réfléchir à la composition d'un mortier sec où le sable siliceux serait, au moins partiellement, remplacé par un carbonate.

II-3. PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES

II-3.1. Propriétés physiques et rhéologiques

Il n'a pas été jugé nécessaire de mesurer toutes les caractéristiques pour tous les mélanges et, d'autre part, d'autres caractéristiques seront données plus loin pour la composition retenue.

Tableau 24: Propriétés physiques et rhéologiques des mélanges étudiés.

Propriétés	Compositions	RH-35	C1	C2	C3	C4	C5	C6
P.sp (g/cm ³)		2,98	2,97	2,96	2,94	2,93	2,91	2,89
SSB (cm ² /g)		3950	3965	3980	4005	4040	4065	4100
Expans. à chaud (mm)		1	2	2	2,5	2,5	2,5	-
C.N. (%)		26	24,9	25,3	26,25	27,3	28	28,6
Début de prise (min.sec.)		10' 15"	9' 30"	10' 30"	12' 00"	14' 00"	14' 00"	16' 00"
Fin de prise (min.sec.)		13' 45"	13' 00"	13' 15"	15' 00"	16' 00"	15'30"	17' 00"

II-3.2. Propriétés mécaniques

Seule la résistance à la compression a été mesurée sur les éprouvettes de pâte pure des sept mélanges constitués (RH-35, C1, C2, C3, C4, C5 et C6).

Par ailleurs, les conditions matérielles de préparations et d'essais n'étant pas rigoureusement sûres (homogénéisation manuelle des poudres, conditions climatiques des salles de travail pas toujours constantes, presse manuelle, ...), nous ne nous sommes pas arrêtés à trois éprouvettes par essai mais avons augmenté ce nombre jusqu'au respect des conditions suivantes, pour chaque essai:

-pour les valeurs de résistances égales ou inférieures à 10 MPa, les résultats d'essais doivent montrer au moins trois valeurs dont la différence n'excède pas 0,1 MPa;

-pour les valeurs de résistances supérieures à 10 MPa, les résultats d'essais doivent montrer au moins trois valeurs dont la différence n'excède pas 1 MPa.

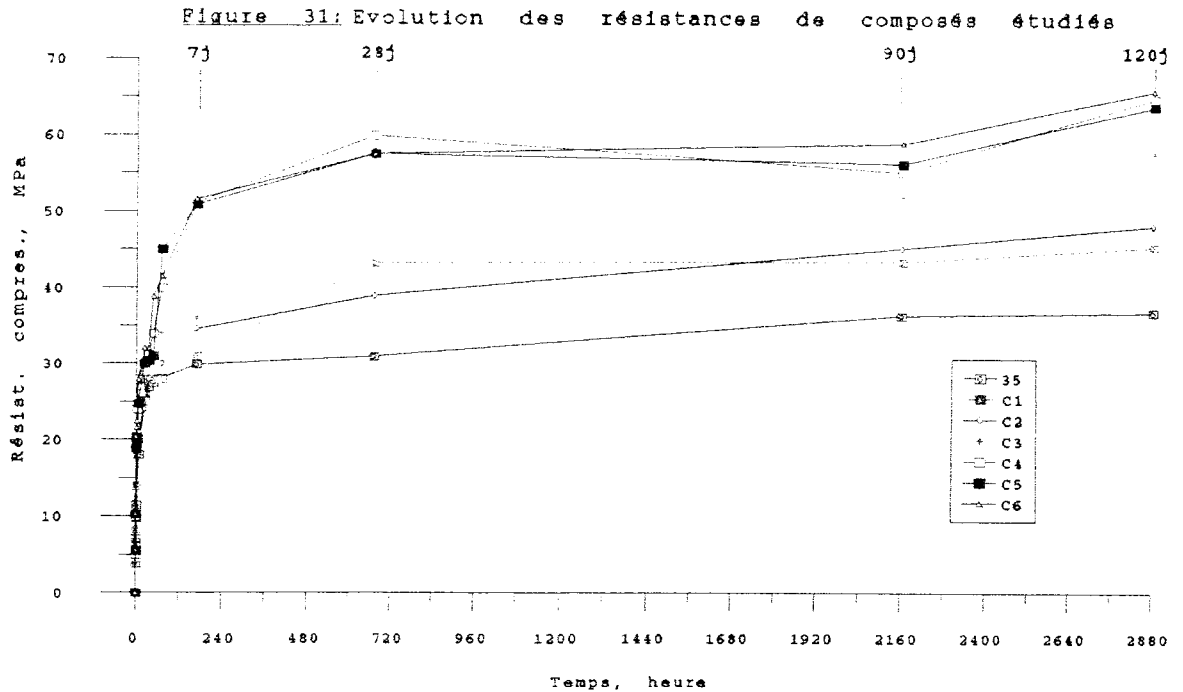
En outre, l'ensemble des valeurs retenues, pour chaque essai, l'a été conformément à la norme NF P 15-471. Celles-ci sont portées, de même que les moyennes arithmétiques, en annexe 4. Dans le tableau 25, ci-après, ne sont portées que les valeurs moyennes des résistances.

Tableau 25: Résistances à la compression des mélanges étudiés.

Composition	RH-35	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Temps							
18'	3,9	4,5	4,8	4,9	5	5	5,6
30'	6	7,5	7,8	7,4	10	10,2	10,4
1h	7,2	8	8,5	12	19	18,8	20,5
2h	9,8	10	10,5	12,5	20,8	20	21,6
3h	11,4	14	14	21	24	20,4	22,5
6h	18,1	20	21	24	28	24,8	28
1 jour	25,1	25	24	25,2	30	30	32
1,5 jour	27	28	28	26	31,2	30,4	32
2 jours	27,5	28	28	28	34	31	38,8
3 jours	28,1	28	30	34	40	45	41,5
7 jours	29,9	31	34,6	36	51,2	50,8	51,6
28 jours	31	43,2	39	58	60	57,6	57,6
90 jours	36,4	43,5	45,2	52	55,2	56,4	59
120 jours	37	45,6	48,3	57,8	65,1	64	66

II-3.3. Interprétation des résultats d'essais

♦ L'examen rapide de l'allure générale des courbes traduisant l'évolution des résistances des composés, avec le temps, comme le montre la figure 31, permet de distinguer dès les sept premiers jours un développement en deux faisceaux (35, C1, C2, C3 et C4, C5, C6).



Par ailleurs, l'histogramme représenté ci-après montre pour le premier faisceau une croissance relative importante des résistances jusqu'à 28 jours qui va, par exemple pour la période de 1 à 28 jours, de 80 à 130% alors que pour le second faisceau, cette progression est moins importante et est d'environ 72%, pour la même période, sauf pour la composition de référence RH-35 (que nous appellerons 35) dont l'évolution n'atteint pas 25%.

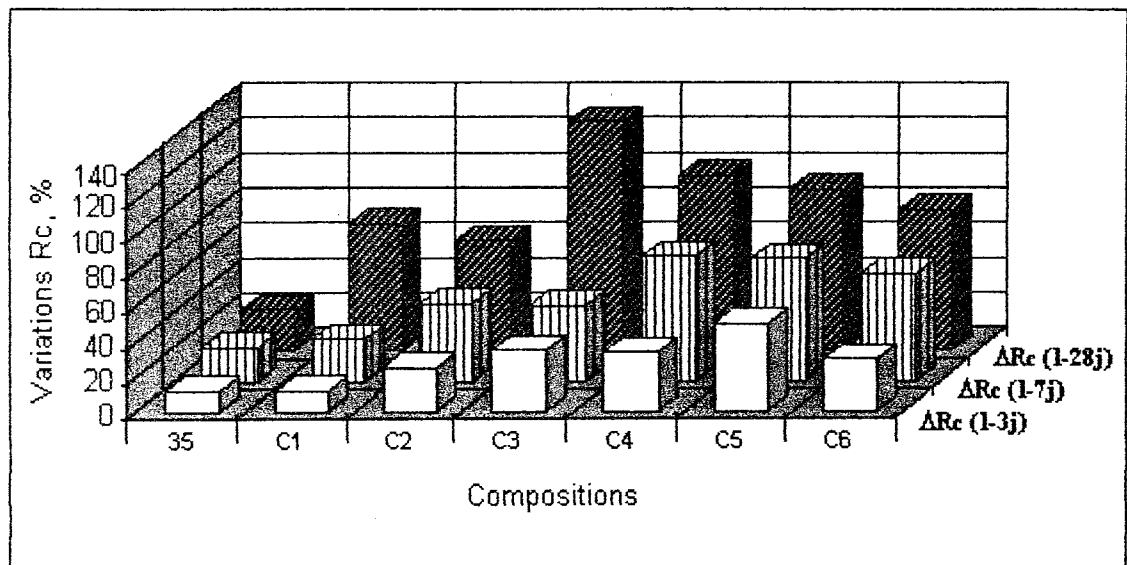


Figure 31b: Evolution des résistances de chaque composition selon différentes périodes.

L'examen attentif de cet histogramme permet de constater que le développement des résistances, à différentes périodes, évolue de manière similaire. Cette évolution va croissante jusqu'à une certaine composition, donc jusqu'à un certain taux d'ajout, puis décroît. Toutefois, le maximum de croissance ne correspond pas à la même composition pour tous les délais. En effet, nous observons un déplacement de ce maximum, avec l'âge de l'éprouvette, vers les compositions moins riches en carbonates. En effet,

-durant la période de 1 à 3 jours, la croissance maximale de résistances caractérise la composition C5;

-durant la période de 1 à 7 jours, la croissance maximale de résistances touche la composition C4;

-durant l'intervalle de 1 à 28 jours, cette croissance maximale est montrée par le mélange C3.

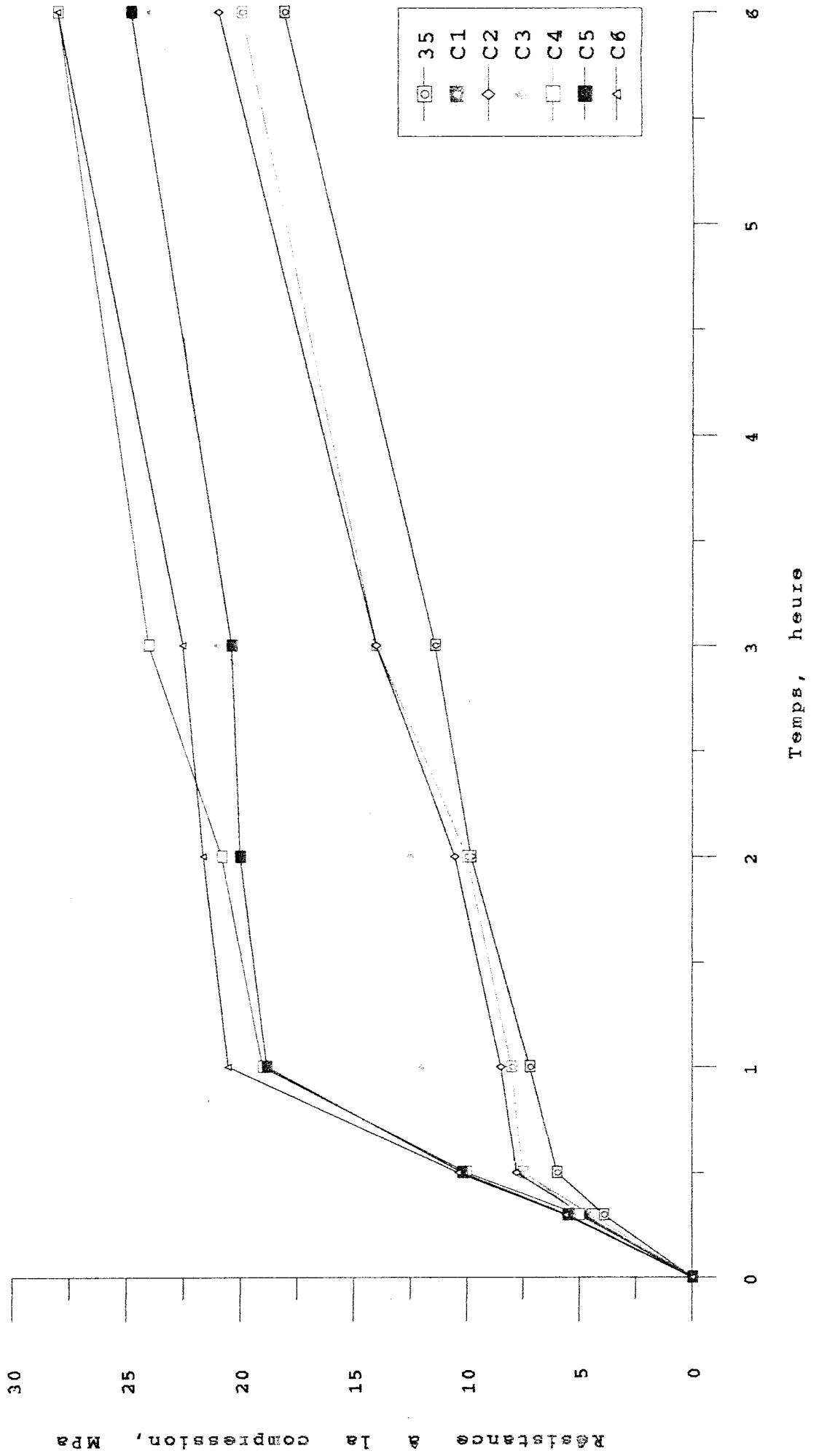
◆ L'étude détaillée de l'évolution des résistances des composés examinés permet de distinguer six phases d'évolution, que nous allons commenter.

1/ La première (figure 32) concerne la période **0 - 1 heure**, qui est une phase de croissance rapide correspondant évidemment d'abord à la germination et croissance de l'ettringite, laquelle est accélérée durant les dix ou quinze premières minutes par l'ajout carbonaté, puis à la réaction du carbonate de calcium avec le C₃A pour constituer l'hydrate de formule C₃A.CaCO₃.12H₂O [40] et enfin à l'hydratation de l'aluminate monocalcique pour la formation d'hydro-aluminates C_xAH_n (0 ≤ x ≤ 4; 6 ≤ n ≤ 19).

Durant cette phase, nous constatons sur la figure 32 le détachement de deux groupes de mélanges, selon l'évolution de leur résistance:

- un premier groupe, constitué par les mélanges C3, C4, C5 et C6, dont le développement régulier des résistances se poursuit jusqu'à une heure montrant par là que les grandes quantités d'ajout carbonaté jouent un rôle certain dans le développement des résistances à très courtes échéances et a donc un certain rôle dans le retardement de la période dormante que l'on constate, avec les ciments Portland et certains mélanges Portland/Alumineux, au bout de trente minutes maximum;

Figure 32: Evolution des résistances, jusqu'à 6 heures, des compositions étudiées



•le deuxième groupe de composés, constitué par les mélanges 35, C1 et C2 moins riches en ajout, présente une période de développement des résistances qui s'arrête à 30 minutes. A ce délai déjà, nous constatons un meilleur développement des résistances avec le taux d'ajout; ce constat peut être fait aussi à une heure pour les deux groupes.

Il est donc certain que notre ajout carbonaté a déjà une action qui améliore la résistance à très court terme, indépendamment de son action ultérieure de constitution du carbo-aluminate tétracalcique hydraté. Les conclusions de différents auteurs nous amènent à mettre cet effet au compte de la cristallisation abondante d'ettringite favorisée par ce carbonate de calcium. En effet, nous pensons que, durant ce court délai, son action essentielle n'est pas chimique mais physique; elle est la constitution d'écrans «protecteurs» autour des grains d'aluminate tricalcique. Ces écrans limitent l'action de blocage d'hydratation du C_3A par le sulfate, en «barrant le passage» aux composés sulfatés puis en augmentant le volume d'eau à proximité du grain protégé, comme schématisé sur la figure 33, ci-après.

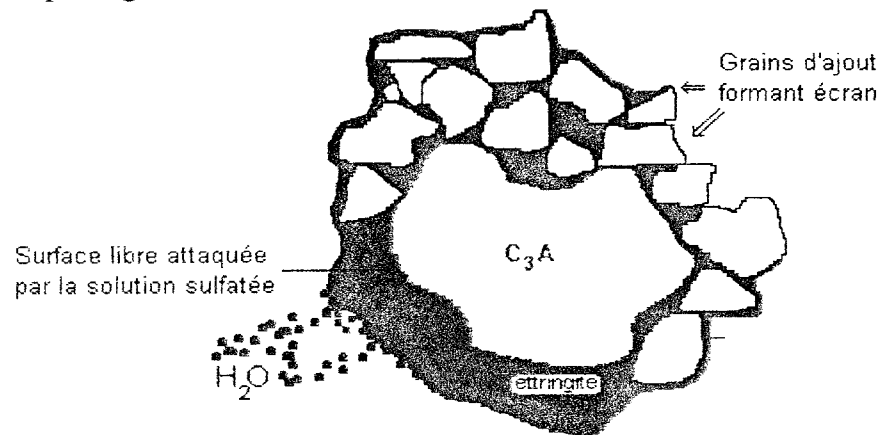


Figure 33: Formation de la couche-écran autour d'un grain de C_3A partiellement sulfaté.

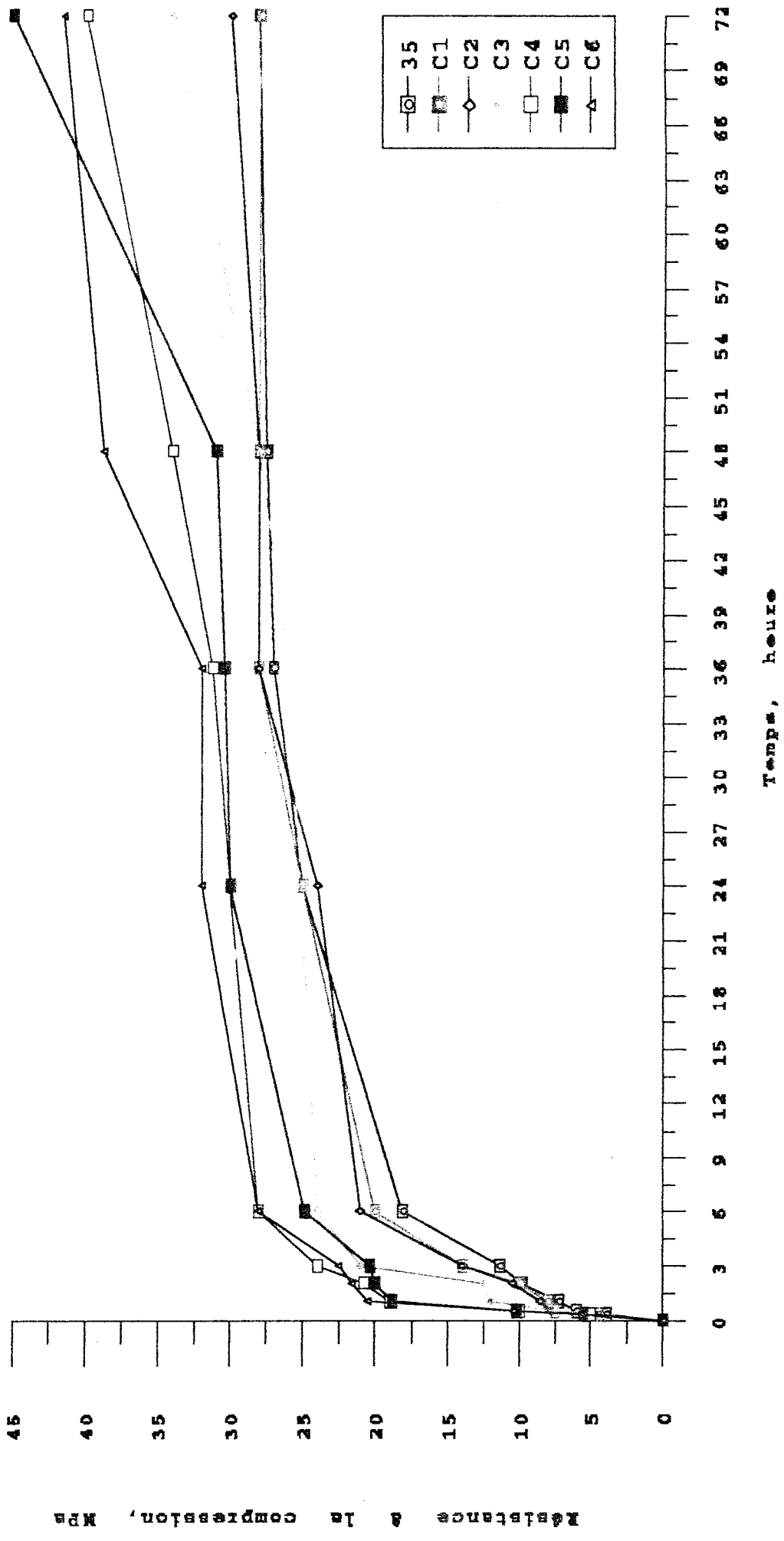
Ce processus permet une dissolution, certainement grande, du grain de C_3A et, par voie de conséquence, la constitution d'un plus grand nombre de germes d'ettringite ainsi que la croissance plus rapide de ceux déjà nés, donnant par là une structure rigide et solide, à l'intérieur de laquelle vont croître les hydro-aluminates.

2/ La seconde phase d'évolution des résistances va jusqu'à **6 heures**, pour l'ensemble des compositions, y compris celle non-carbonatée (35). Cette phase montre, comme cela est représenté sur la figure 32, un léger adoucissement de la pente des courbes d'évolution traduisant un petit ralentissement des réactions, préparant la phase suivante qui va aller jusqu'à 48 heures, pour certains composés, et se prolonger pour d'autres.

3/ La phase numéro 3 est caractérisée, comme montré sur la figure 34, par le ralentissement notable des développements de résistances et donc par très peu de réactions hydrauliques, jusqu'à 48 heures pour les mélanges C3, C4, C5 et C6 et se prolongeant plus avant pour les autres.

P. GU & al. (1993) ont mis en évidence ces mêmes phases, dans une étude [41] d'hydratation des mélanges de ciments Portland et alumineux, par une technique de mesure d'impédance liée aux échanges ioniques entre la phase liquide et la microstructure de la pâte. Les délais de ces phases n'étaient pas exactement les mêmes mais cela se comprend du fait que nous n'avons pas affaire à des composés identiques.

Figure 34: Evolution des résistances, jusqu'à 72 heures, des compositions étudiées



Revenons à notre figure 34 pour noter la particularité de l'évolution des composés C3 et C4 dont la période de ralentissement des réactions n'excède pas 36 heures. En effet, pour ces deux mélanges, la reprise des réactions commence tôt mais sans que les résistances dépassent, à 72 heures, celles des composés hautement dosés en ajout. Cette prééminence des composés hautement dosés traduit encore l'impact positif, jusqu'à 72 heures, de l'association du carbonate, mais il est clair qu'il s'agit là de son influence sur la naissance et la croissance du carbo-aluminate stable.

Quant à cette reprise de réactions à 36 heures, pour les mélanges C3 et C4, sans oublier le rôle d'écran que peut jouer cet ajout, nous estimons que ce processus est la signification très probable d'un dosage carbonaté proche de l'optimum.

4/ La phase suivante, toujours représentée sur la figure 34, concerne la période allant jusqu'à 72 heures et traduit une reprise des réactions dans les compositions C5 et C6, la poursuite bien accentuée de ces réactions dans les compositions C3 et C4 mais légère pour C2 et insignifiante ou nulle pour les mélanges 35 et C1.

Ce constat nous permet aussi d'affirmer le lien certain entre la quantité de carbonate et le «mécanisme réactionnel» se développant durant cette période; ceci nous conduit à déclarer la prépondérance des réactions de carbonatation des hydro-aluminates calciques hexagonaux à ce moment.

5/ La cinquième phase (figure 35), allant jusqu'à sept (07) jours montre un détachement des composés C4, C5 et C6 par un développement intense des résistances contrairement aux autres composés qui ont tendance à rejoindre C3.

Ici, nous reprenons encore l'argument relatif à l'excès d'ajout permettant de retarder la fixation des ions sulfates sur les grains de C_3A et donc de conserver un milieu (solution) sulfaté qui, en présence des aluminates de calcium hydratés ou en cours d'hydratation, va permettre la cristallisation de l'hydrosulfo-aluminate de calcium dont la composition dépendra de la quantité de sulfate de calcium contenue dans la solution. Or, il a été établi par divers chercheurs, dont KOUZNETSOVA T.V. [12], que l'hydratation de C_3S est accélérée en présence du sulfo-aluminate de calcium. Avec cela, nous comprenons aisément le net détachement de ces deux groupes de composés et pouvons même souligner que la composition C4 semble plus adéquate que C3. **Nous retiendrons cette dernière observation pour la conclusion finale relative au choix de la composition idéale.**

6/ La sixième phase (figure 36) qui s'arrête, pour notre travail, au délai de 120 jours, montre une évolution très légère des résistances du composé 35 alors que les autres mélanges voient leurs performances mécaniques augmenter de manière accentuée jusqu'à 28 jours. Les résistances du composé C3 augmentent beaucoup plus et celui-ci atteint le lot des compositions performantes, ce qui est compréhensible puisque nous savons que C3 est proche de la composition optimale.

Figure 35: Evolution des résistances, jusqu'à 7 jours, des compositions étudiées

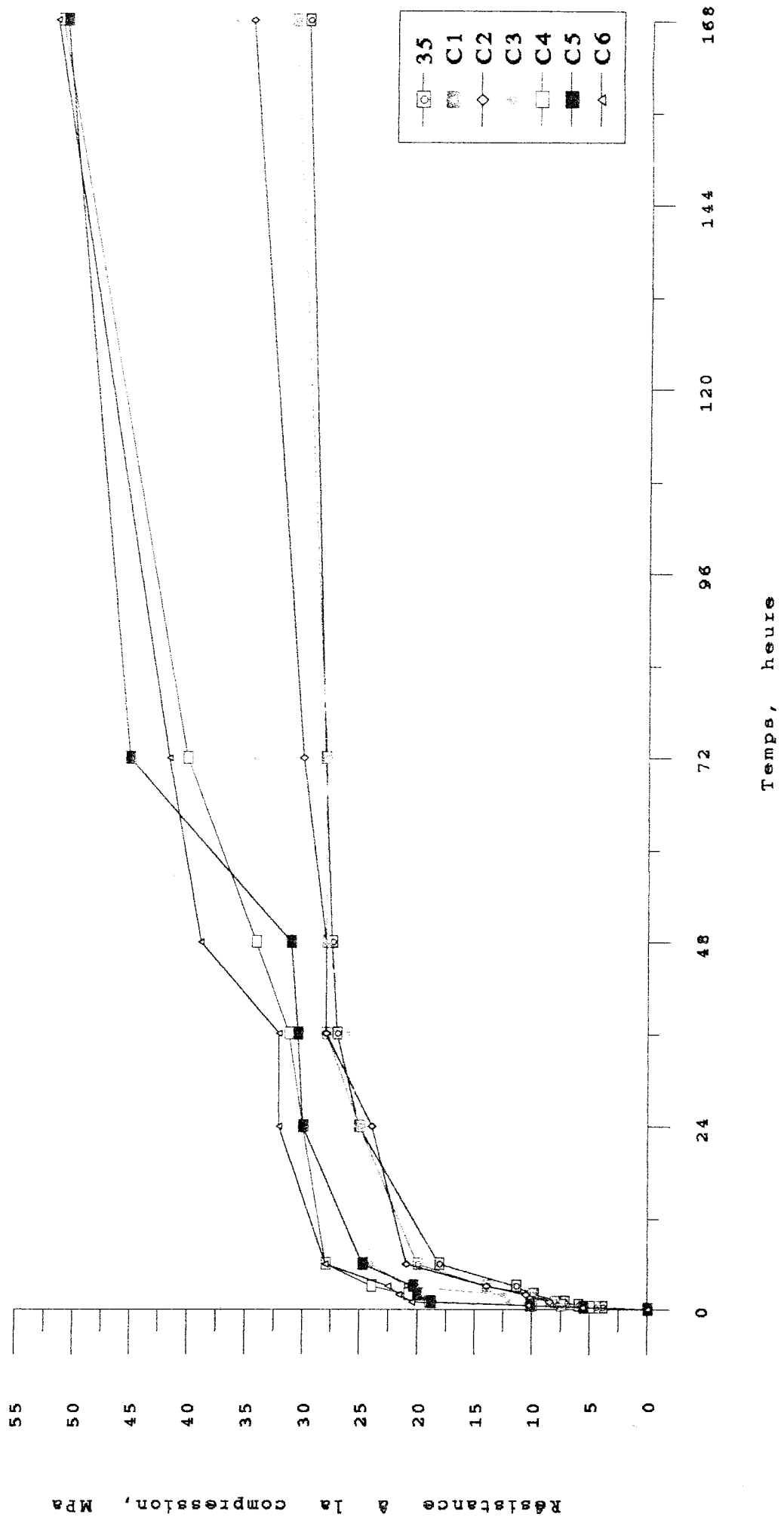
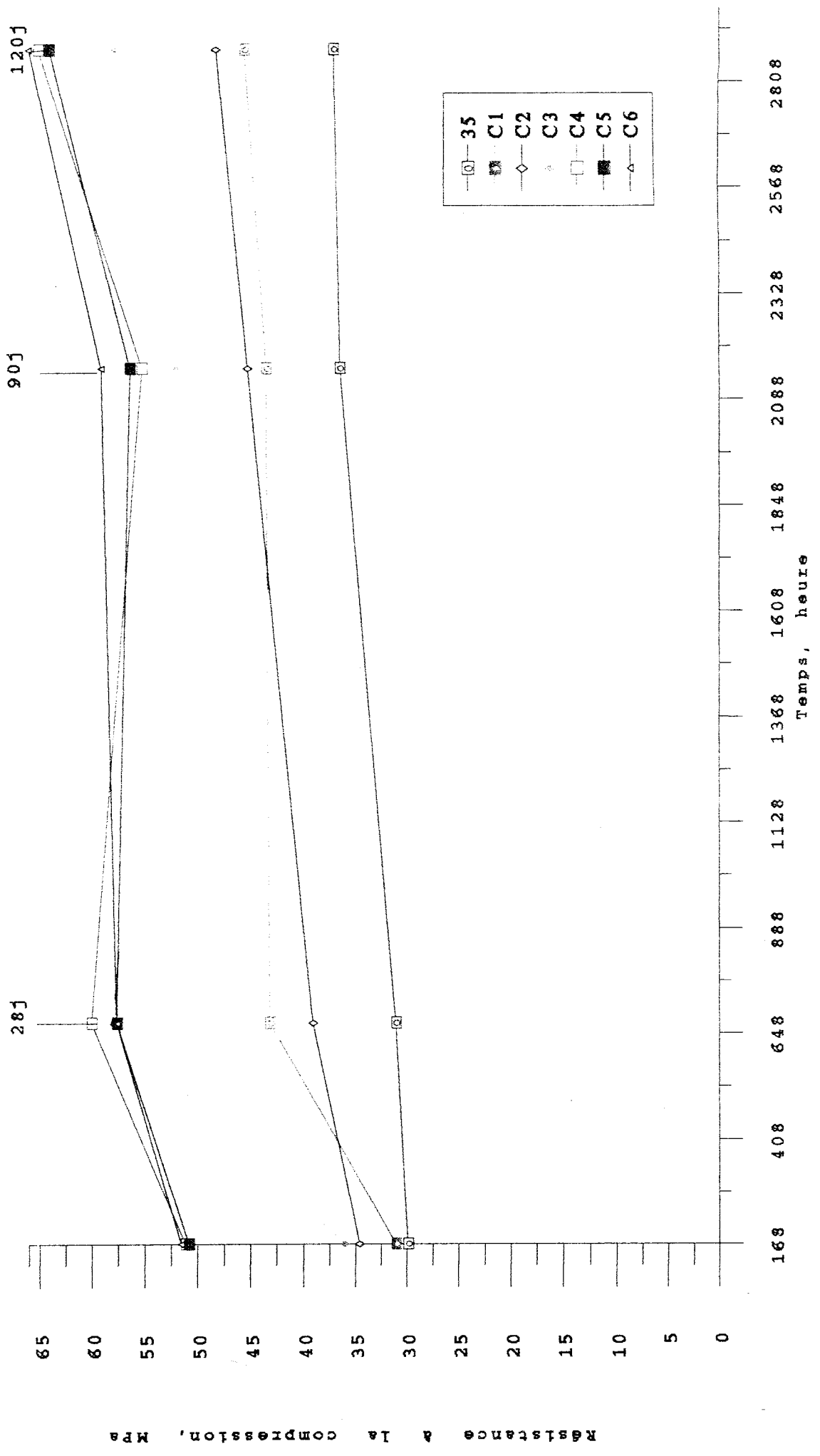


Figure 36: Evolution des résistances, jusqu'à 120 jours, des compositions étudiées



à l'accélération globale de la croissance des résistances; la vitesse de développement de ces résistances peut, dans certaines phases, atteindre cinq fois celles du mélange dépourvu d'ajout;

- de plus, cette croissance des résistances se déroule déjà durant les premières échéances d'hydratation (première heure) et semble être proportionnelle au taux d'ajout.

Ainsi, jusque là (28 jours) ces évolutions relèvent de l'hydratation des silicates, celle de l'alite devenant certainement proche de 80% [12].

Dans le mélange 35, on ne décèle pas d'amélioration car les réactions de conversion des hydro-aluminates hexagonaux contrecarrent la résistance apportée par l'hydratation des silicates. Mais, à 90 et 120 jours, ce composé montre une légère progression traduisant la poursuite d'hydratation des silicates qui compense les faiblesses structurales engendrées par les conversions d'hydro-aluminates.

Les composés «carbonatés» montrent tous, à l'exception de C2, une décroissance des résistances, entre 28 et 90j, de l'ordre de 7 à 10% jusqu'à la composition C4 et de 2% pour la composition C5. Cette chute des résistances des composés carbonatés peut, à priori, être expliquée par l'aspect inerte, et donc néfaste, de la part excédentaire de l'ajout, mais si cela était, les taux de décroissance de résistances seraient proportionnels à la quantité d'ajout, or on observe une évolution inverse. Ne disposant d'aucun argument de nature chimique ou cristalline pour expliquer cette différence entre la composition C5 et les autres, nous pensons qu'il s'agit là de défauts de préparations, ou de conditions de préparations, et avons essayé d'examiner les éprouvettes correspondantes en microscopie électronique afin de déceler d'éventuels défauts physiques, mais les conditions matérielles de l'heure ne nous l'ont pas permis.

En conclusion, nous retiendrons que:

- notre ajout ne se limite pas à freiner, ou empêcher, les conversions cristallines des hydro-aluminates hexagonaux mais contribue aussi

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude visait donc à proposer un ciment à prise réglable et, par là-même, un ciment à prise rapide sous la forme d'un mélange de ciment alumineux avec un Portland produit dans l'une des usines de l'Entreprise des Ciments & Dérivés Centre.

Ce type de mélange, connu depuis longtemps, a toujours été considéré avec suspicion car généralement associé à de faibles résistances et montrant de grandes variations de caractéristiques en fonction de la nature du Portland utilisé. Toutefois, par notre étude, nous sommes arrivés à des formulations dont l'aspect positif essentiel est la possibilité de régler les délais de prise des mélanges tout en conservant des caractéristiques mécaniques intéressantes:

- La variation des délais de prise s'effectue de manière presque identique pour les trois ciments Portlands associés au ciment alumineux. En effet, la durée de prise décroît fortement, avec l'augmentation de proportion de ciment alumineux, jusqu'à un certain taux caractéristique pour chacun des trois ciments.

- Quant aux performances mécaniques, à court terme, les deux ciments du Centre (Raïs Hamidou et Meftah) montrent des résultats satisfaisants (14 MPa à 2 heures), dépassant même, parfois, ceux indiqués par la norme NF P 15-314 relative au ciment prompt (8 MPa à 3 heures). Le troisième ciment (CPZ-Béni Saf) ne montre pas d'aussi bonnes caractéristiques à cause de la présence de la silice pouzzolanique mais celles-ci

s'améliorent à plus long terme (29 MPa à 7 jours contre 14 MPa pour le ciment prompt).

La comparaison de ces trois groupes de mélanges met en relief quatre formulations, intéressantes pour la production, qui ont été examinées en détail. Les débuts de prise de ces compositions varient de 7 à 16 minutes et les fins de prise, de 9'30" à 33'00".

L'étude de ces formules fait ressortir une composition très performante constituée de 65% de CPJ-Rais Hamidou et de 35% de ciment alumineux (RH-35) dont les caractéristiques mécaniques, comparées à celles du ciment prompt, sont les suivantes:

	Re à 2h.(MPa)	Re à 24h.(MPa)	Re à 28 j.(MPa)
RH-35	14,4	18,3	37,5
Cim. prompt	< 8	10	19

En nous rappelant les problèmes souvent posés, à moyen et long termes, par ce type de liant, nous avons jugé utile d'approfondir notre étude afin d'aboutir à une stabilisation optimale qui améliorerait les caractéristiques mécaniques.

Nos réflexions nous ont amené à choisir un ajout contenant un carbonate et les travaux d'essais ont été menés selon deux phases:

- la première correspond à un traitement à l'autoclave des mélanges, afin d'évaluer leurs réactions dans les conditions d'hydratation les plus défavorables (surplus aqueux, température, pression) et a montré un cycle optimal de traitement de 5 bars et 6 heures. Après traitement, les résistances

des éprouvettes contenant l'ajout (jusqu'à la quantité correspondant à C4) atteignent et dépassent le triple de la composition de référence (RH-35).

- La seconde phase de travail a été axée sur les tests de vieillissement en conditions normales. L'analyse des résultats montre une croissance importante des résistances allant de 60%, à court terme, jusqu'à 100% à 28 jours. A plus long terme, cet accroissement semble se stabiliser autour de 80%.

En outre, les propriétés rhéologiques sont très peu affectées par l'ajout.

Ainsi, les résultats obtenus permettent de confirmer la possibilité d'obtention du liant recherché et la composition jugée optimale est le mélange codé **C4**, constitué de 65% de CPA-Rais Hamidou, mélange qui fut testé jusqu'à 120 jours (en pâte pure) sans montrer de chute de résistance.

De plus, des tests sommaires ont été réalisés sur mortiers de C4 aux dosages $C/S = 1/2$ puis $1/1$ et ont montré des résultats très satisfaisants, mais nous n'avons pas jugé utile d'introduire ces informations, ici, car cela doit être l'objet d'un travail poussé pour l'analyse du comportement de ce liant dans les bétons.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - **British Standards Institution**, «Specification for high alumina cement», Part 2, BS915-1972 (révisée en 1993).
- 2 - **SADRAN G.**, «Les pouzzolanes de la région de Béni Saf, leur utilisation en production cimentière.» - C.E.T.I.C., Rapport inédit, 1981.
- 3 - **NF P 15-315**, «Ciment alumineux fondu.» 1991
- 4 - **CALLEJA J.**, «Calcul des compositions potentielles théoriquement possibles des ciments aluminés.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-102, vol.3.
- 5 - **EN-196/1-5**, «normes d'essais des ciments.» 1990-1993
- 6 - **NF P 15-402**, «Techniques des essais de ciments.» 1964
- 7 - **NF P 15-431, 433, 473**, «Techniques des essais.» 1964 et 1990
- 8 - **NF EN-196/6**, «Ciment prompt.» 1990
- 9 - **UCHIKAWA H., UCHIDA S.**, «Influence of pozzolana on the hydration of C_3A » - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. VI-113, Vol.2.
- 10 - **VERNET C. & coll.**, «Cinétique de l'hydratation du ciment portland.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. II-219, vol.2.
- 11 - **MEHTA P.K.**, «Successful prevention of loss of strength in concrete made with high alumina cement.» - Intern. Semin. Cement Chemistry, Tokyo, 1969 - Vol.2, 151-152.
- 12 - **KOUZNETSOVA T.V., KRAVTCHENKO I.V.**, «Le rôle des aluminates et des sulfoaluminates de calcium dans l'élaboration des propriétés du ciment.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. II-198, vol.2.
- 13 - **HARCHARD K.S., GHANDRA K.**, - Cement and Concrete Research, Bull. n°13, 1983 - pp. 465-469.
- 14 - **LEJEAN Y.**, «Influence du mode de broyage du clinker et des constituants secondaires sur la réactivité des ciments et sur la rhéologie.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. I-252, vol.2.
- 15 - **COLLINS R.J. & GUTT W.**, «Research on long term properties of high alumina cement concrete.» - Mag. Concrete Research, 40, n°145, 1988 - pp. 195-208.
- 16 - **NEGRO A. & al.**, «The hydration of monocalcium aluminate in the presence of quartz and calcium carbonate.» - Il Cemento 3, 1978 - pp. 285-290.
- 17 - **CUSSINO L. et NEGRO A.**, «Hydratation du ciment alumineux en présence d'agrégat siliceux et calcaire.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-62, vol.3.
- 18 - **COLLEPARDI M. & al.**, «The influence of $C_4A_3SO_3$ on the hydration of monocalcium aluminate.» - Il Cemento 3, 1972 - pp. 179-188.
- 19 - **TEYCHENNE D.C.** «Long term research into the characteristics of HAC concrete.» - Mag. Concrete Research, n°91, 1975 - pp. 78-102
- 20 - **GEORGE C.M.** «The structural use of HAC concrete.» - Lafarge Aluminous Cement Co, Ltd, ESSEX, U.K. Rev. Mat. Constr. 701, 4, 1976 - pp. 3-11
- 21 - **LOCHER F.W.**, «Hydratation of pure Portland cements.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - Rapport Général, Thème II, vol.4.
- 22 - **COTTIN B.F.**, «Hydratation des mélanges silicates-aluminates de calcium.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-113, vol. 3.
- 23 - **GOURDIN P. et coll.**, «Polymorphisme de l'alite et du C_3A . Statistiques.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-68, vol.3.
- 24 - **SCHIMMELWITZ P.**, «Influence du calcaire broyé sur les propriétés du clinker.» - Colloque RILEM, Prague, 1961.

- 25 - SCHWIETE H.E., LUDWIG U., NIEL E., «Les ajouts calcaires au clinker.» - Seventh Conference of the silicates industry, Budapest, 1965
- 26 - MEHTA P.K. & LESNIKOFF G., «Conversion of CAH_{10} to CAH_6 », J. Americ. Ceram. Soc., n°54, 1971 - pp. 210-212.
- 27 - SI BACHIR Dj., «Contribution à l'étude de l'influence de l'hydratation des ciments alumineux fillérisés sur leur comportement mécanique.» - Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.
- 28 - MIDGLEY H.G., «The relation between clinker composition and strength recovery of hydrating high alumina cement during conversion.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-68, vol.3.
- 29 - UEDA S. & KONDO R., «Oral discussion», I.S.C.C., Tokyo, 1969 - Vol.2, pp. 151-152.
- 30 - BENSTED J., «High alumina cement. Present state of knowledge.» - Zement, Kalk, Gips, n°9, 1993.
- 31 - BENSTED J., «Special oil well cement.» - World Cement 23, n°1, 1992 - pp. 40-45.
- 32 - BENSTED J., «The hydration of Portland cement.» - World Cement 22, n°8, 1991 - pp. 27-32.
- 33 - BENSTED J., «Comments on the cement chemical nomenclature system.» - Il Cement 80, n°4, 1983 - pp. 193-200.
- 34 - RASHID S. Barnes, TURILLAS X., «The rapid conversion of calcium aluminate cement hydrates as revealed by synchrotron energy dispersive diffraction.» - Advanced Cement Research 4, n°14, 1992 - pp. 61-67.
- 35 - LEVIS A., «Conversion or reversion?» - Concrete 26, n°5, 1992 - pp. 27-29.
- 36 - GEORGE C.M. & MONTGOMERY R.G.J., «Calcium aluminate cement concrete durability and conversion - A fresh look at an old subject.» - Materials y Construction, 42, n°228, 1992 - pp. 33-50.
- 37 - BACHIORINI A., NEGRO A., MURAT M., «Interaction in aqueous medium between calcium carbonate and calcium aluminate at 5°C, 20°C and 40°C.» - Bull. of mineralogy, n°105, 1982.
- 38 - DOSCH W., MAINZ, ZUR STRASSEN H., - Zement, Kalk, Gips, 5, 1965.
- 39 - STEOPOE Al., «La durabilité du béton.» - Ed. Eyrolles, Paris, 1970
- 40 - GU P., FU Y., XIE P., BEAUDOIN J.J., «A study of the hydration and setting behaviour of OPC-HAC pastes.» - Cement and Concrete Research, Vol.24, N°4, 1994 - pp. 682-694
- 41 - GU P., FU Y., XIE P., BEAUDOIN J.J., «Electrochemical behaviour of Portland-cement / high-alumina-cement systems at early hydration times.» - Journal of Mat. Sc. letters, 12, 1993 - pp. 1771-1773.
- 42 - ADAM M., «Guide pratique pour l'emploi des ciments», éd. Eyrolles, 1982.
- 43 - BANFILL P.F.G., GILL S.M., «Superplasticizers for Ciment Fondu. Part 1: Effects on rheological properties of fresh paste and mortar.» - Advances in Cement Research, 5, n°20, 1993 - pp. 131-138.
- 44 - BETEKHTINE A., «Manuel de minéralogie descriptive», éd. MIR, 1968.
- 45 - COLLEPARDI M. & al., «The influence of $C_4 A_3 SO_3$ on the hydration of monocalcium aluminate.» - Il Cemento 3, 1972 - pp. 179-188.
- 46 - FERET, VENUAT, «Mélanges de ciments pour accélérer la prise.» - Revue des matériaux de construction, n°496, 1957.
- 47 - GRZYMEK J. ROSZCZYNIANSKI W., GUSTAW K., «Hydration of cements with pozzolanic additions.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. IV-66, vol.3.
- 48 - ISOZAKI K. & al., «Application of activated calcium aluminate clinker to quick hardening cement.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-214, vol.3.
- 49 - KOMAR A., «Matériaux et éléments de construction», éd. MIR, 1978.

- 50 - **LAFUMA H.**, «Les aluminates de calcium dans le ciment alumineux.» - Revue des matériaux de construction, n° 654, 1970.
- 51 - **LAFUMA H.**, «Les liants hydrauliques - Propriétés, choix, conditions d'emploi.», ed. DUNOD, 1964.
- 52 - **MATHIEU A.**, «Le ciment fondu LAFARGE en mélange avec les ciments Portland.» - Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, n°771, 1988.
- 53 - **PAPADAKIS, VENUAT**, «Fabrication et utilisation des liants hydrauliques » - 2^e édition, Dunod, Paris, 1966.
- 54 - **PAPADAKIS, VENUAT**, «Industrie de la chaux, du ciment et du plâtre.», éd. Dunod, Paris, 1970.
- 55 - **PEREZ M. & al.**, «Study of stabilised phases in HAC mortars. Part 2.» - Cement Concrete Research, 14, 1984 - pp. 161-169.
- 56 - **PONOMAREV LF. & al.**, «Réglage de la formation de la structure et des propriétés du ciment.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. VI-147, vol.3.
- 57 - **QUILLIN K.C., MAJUMDAR A.J.**, «Phase equilibria in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 5°C, 20°C and 38°C.» - Advances in Cement Research, 6, n°22, Apr.1994 - pp. 47-56
- 58 - **RAYMENT D.L., MAJUMDAR A.J.**, «Microanalysis of HAC-clinker.» - Cement and Concrete Research, Vol.24, N°2, 1994 - pp. 335-342.
- 59 - **SIMEONOV Y.T., DJABAROV N.B.**, «Méthode de modification des caractéristiques des ciments au moyen des adjuvants.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-130, vol.3.
- 60 - **SUDOH G. & al.**, «High strength cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ system and its application.» - 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980 - comm. V-152, vol.3.

ANNEXES

I. VALEURS DE LA CONSISTANCE NORMALE DES MÉLANGES

Taux de ciment alumin.	Taux de C.P. R-Hamidou	C. N. (%)	Taux de C.P. Meftah	C. N. (%)	Taux de C.P. B.Saf	C. N. (%)
0	100	28	100	24,3	100	26,5
5	95	25,75	95	24,8	95	27,5
10	90	27,75	90	24,8	90	28,9
15	85	27,75	85	24,9	85	29,3
20	80	27,75	80	25,4	80	29,5
25	75	25,25	75	25,8	75	N.M.
30	70	25,9	70	26	70	29,8
35	65	26	65	26	65	N.M.
40	60	26,25	60	26,5	60	29
45	55	26,50	55	26,8	55	N.M.
50	50	26,75	50	27	50	28,2
55	45	27	45	27	45	N.M.
60	40	27	40	27	40	27
65	35	27	35	27	35	N.M.
70	30	27	30	25,5	30	26
75	25	27	25	25	25	N.M.
80	20	27	20	24,5	20	25,5
85	15	27,3	15	24,5	15	N.M.
90	10	25,9	10	24,5	10	25
95	5	25,5	5	24,7	5	N.M.
100	0	25	0	25	0	25

II. VALEURS DES DÉLAIS DE PRISE OBTENUS
AVEC LES DIFFÉRENTS MÉLANGES

Taux de ciment alumin	Taux de C.P.-Raïs Hamidou	D.P. h:mn.	F.P. h:mn.	Taux de C.P. Meftah	D.P. h:mn.	F.P. h:mn.	Taux de C.P. Béni Saf	D.P. h:mn.	F.P. h:mn.
0	100	3:27,0	5:52,0	100	2:59,0	4:54,0	100	2:55,0	4:50,0
5	95	2:49,0	5:02,3	95	2:35,0	4:33,0	95	1:37,0	3:47,0
10	90	2:11,0	4:9,0	90	2:04,0	3:58,0	90	0:18,0	0:35,0
15	85	1:49,0	3:14,0	85	0:34,0	0:50,0	85	0:7,25	0:13,7
20	80	1:22,0	2:28,7	80	0:16,0	0:20,0	80	0:4,83	0:7,67
25	75	0:55,0	1:29,0	75	0:07,0	0:9,5	75	0:3,75	0:05,0
30	70	0:17,0	0:33,0	70	0:03,9	0:05,0	70	0:2,67	0:3,67
35	65	0:15,0	0:19,0	65	0:02,8	0:3,75	65	0:3,33	0:4,83
40	60	0:7,50	0:10,1	60	0:02,0	0:2,75	60	0:20,0	1:07,0
45	55	0:5,25	0:6,50	55	0:01,8	0:2,75	55	N.M.	N.M.
50	50	0:3,00	0:4,50	50	0:1,75	0:2,25	50	0:35,0	2:11,0
55	45	0:2,17	0:3,33	45	0:1,67	0:2,25	45	N.M.	N.M.
60	40	0:2,08	0:3,25	40	0:1,58	0:01,9	40	1:46,7	2:25,0
65	35	0:2,08	0:2,50	35	0:02,5	0:3,08	35	N.M.	N.M.
70	30	0:2,08	0:2,33	30	2:00	2:19,0	30	2:26,0	3:00
75	25	0:2,08	0:2,17	25	2:12,0	2:27,0	25	N.M.	N.M.
80	20	0:2,00	0:2,08	20	2:39,0	2:59,0	20	2:51,0	3:14,0
85	15	0:1,92	0:2,08	15	2:41,0	3:05,0	15	N.M.	N.M.
90	10	2:0,23	2:0,47	10	3:04,0	3:26,0	10	3:26,0	3:41,0
95	5	2:47,0	3:4,0	5	3:12,0	3:34,0	5	N.M.	N.M.
100	0	3:48,0	4:20,0	0	3:48,0	4:20,0	0	3:48,0	4:20,0

III. VALEURS DES RÉSISTANCES À LA COMPRESSION

Moyennes des mesures effectuées sur éprouvettes de pâte pure, pour les mélanges étudiés durant la deuxième phase.

Compo- sitions	Résistance moyenne à la compression (MPa)															
	18'	30'	1 h	1h30	2 h	3 h	6 h	13h	1 j	1,5 j	2 j	3 j	7 j	28 j	90 j	120 j
35	3,9	6	7,2		9,8	11,4	18,3		25	27	27,4	27,9	30,7	31,2	36,4	37
	3,9	6,1	7,2		9,8	11,6	18,1		24,9	26,8	27,6	28,6	29,9	30,9	36,8	37
	3,9	6	7,2		9,7	11,2	18		25,3	27,2	27,5	27,6	29	31	36,4	37
		6			9,8	11,4	18,1		25,2	27	28	28,1	30	30,9	36	
moy.	3,9	6	7,2		9,8	11,4	18,1		25,1	27	27,5	28,1	29,9	31	36,4	37
C1	4,5	7,5	8,1		10	14,1	20		25,4	28	28	28,2	31,2	43,2	43,2	45,6
	4,5	7,5	8		10	14	20		25	28	28,4	27,4	31	43	43,7	45,6
	4,5	7,4	8		10	14	20		24,8	27,9	27,5	28,1	30,4	43	43,7	43,2
	4,4	7,5	8				20,4		25	28,3	28	28,1	31,4	43,6	43,4	48
moy.	4,5	7,5	8		10	14	20		25	28	28	28	31	43,2	43,5	45,6
C2	4,8	7,8	8,5		10,4	13,8	21		24,3	27,6	28,3	30,2	34,6	38,8	45,2	48
	4,8	7,8	8,5		10,5	14,2	21		24,3	28,4	27,5	30	34,4	38,9	45,6	49
	4,8	7,8	8,6		10,5	14,4	21,4		23,8	27,5	28,2	30	34,8	39	45	48,2
		7,7	8,5		10,5	14,1	21,4		24,1	27,9	28	30	34,6	39,3	45	48
moy.	4,8	7,8	8,5		10,5	14	21		24	28	28	30	34,6	39	45,2	48,3
C3	4,9	7,8	12		12,6	20,9	24,2		25,2	25,8	28,4	34	36	58,6	51,7	57,8
	5	7,3	12		12,5	21,2	24		25	26,2	28,2	34,4	36	58,2	52,4	56,8
	4,9	7,4	12		12,4	20,3	23,8		25,4	26	28	34	35,6	57,6	52,2	58,8
	4,9	7,3				21,3	24				27,4	34	36,4	57,8	51,7	57,8
moy.	4,9	7,4	12		12,5	21	24		25,2	26	28	34	36	58	52	57,8
C4	5	10	19,1		20,8	24,1	28,4		30	31	34	32	51,2	60,2	55,2	64,8
	5	10	19		20,6	24	28,4		29,8	31,2	34,4	31,2	51,8	59,9	55	64,8
	5	10	19		21	24,1	27,8		29,8	31,4	33,8	34,8	51	61,8	55,4	65,8
			19			24	28		29,7		33,8		51			
moy.	5	10	19		20,8	24	28		30	31,2	34	40	51,2	60	55,2	65,1
C5	5	10,4	18,8	19	20,5	20,4	27,7	26,4	30,4	30,6	31	45,1	51	57,6	56,4	64
	4,9	10,3	18,8	18,4	19,8	20,9	24,6	29,6	29,4	29,8	31,2	44,8	50	57,6	56,3	63,6
	5	10,2	18,6	18,8	19,9	19,9	24,9	28	29,6	30,8	31	45,2	51,4	57,8	56,3	64,4
	5	10,1	18,9		19,8	20,4	25,5		30,6	30,4	31	44,9		57,4	55,8	
moy.	5	10,2	18,8		20	20,4	24,8		30	30,4	31	45	50,8	57,6	56,4	64
C6	5,6	10,8	20,8		21,8	22,3	28		31,5	32	38,8	41,6	51,6	57,6	58,9	66
	5,6	10,4	20,8		21	22,6	28,1		32,6	32	38,9	41	52	57,3	58,8	65,7
	5,5	10,4	20,8		21,6	22,7	27,9		32,4	32	39,4	41,5	51	57,3	59,1	66,3
	5,6	10,2	20,4		22	22,4			31,5		38,1	41,9	52	58,2	59	
moy.	5,6	10,4	20,5		21,6	22,5	28		32	32	38,8	41,5	51,6	57,6	59	66