



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Civil
Laboratoire Matériaux de Génie
Civil et Environnement



Thèse de Doctorat en Sciences

en Génie Civil

Présentée par:

Ahmed LAICHAOUI

Ingénieur d'État en génie civil de l'ENP ; Magister en génie civil de l'ENP

Effet du type du superplastifiant sur les propriétés des bétons à base de laitiers

Soutenue publiquement le 26/11/2019, devant le jury composé de:

Président :	Mr. BENYOUSSEF El-Hadi	Professeur, ENP d'Alger
Directeur de Thèse :	Mme. MITICHE-KETTAB Ratiba	Professeur, ENP d'Alger
Co-directeur de Thèse :	Mr. BALI Abderrahim	Professeur, ENP d'Alger
Co-directeur à l'étranger :	Mr. TAGNIT-HAMOU Arezki	Professeur, Univ de Sherbrooke
Examineurs :	Mr. ABADLIA Mohamed Tahar	Professeur, UMB Boumerdes
	Mr. OUDJIT Mohamed Nadjib	Professeur, USTHB
	Mr. BOURAHLA Noureddine	Professeur, ENP d'Alger
	Mr. CHAID Rabah	Professeur, UMB Boumerdes

ENP 2019



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Civil
Laboratoire Matériaux de Génie
Civil et Environnement



Thèse de Doctorat en Sciences

en Génie Civil

Présentée par:

Ahmed LAICHAOUI

Ingénieur d'État en génie civil de l'ENP ; Magister en génie civil de l'ENP

Effet du type du superplastifiant sur les propriétés des bétons à base de laitiers

Soutenue publiquement le 26/11/2019, devant le jury composé de:

Président :	Mr. BENYOUSSEF El-Hadi	Professeur, ENP d'Alger
Directeur de Thèse :	Mme. MITICHE-KETTAB Ratiba	Professeur, ENP d'Alger
Co-directeur de Thèse :	Mr. BALI Abderrahim	Professeur, ENP d'Alger
Co-directeur à l'étranger :	Mr. TAGNIT-HAMOU Arezki	Professeur, Univ de Sherbrooke
Examineurs :	Mr. ABADLIA Mohamed Tahar	Professeur, UMB Boumerdes
	Mr. OUDJIT Mohamed Nadjib	Professeur, USTHB
	Mr. BOURAHLA Nouredine	Professeur, ENP d'Alger
	Mr. CHAID Rabah	Professeur, UMB Boumerdes

ENP 2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

أترحم على روح عمّتي زوينة التي ربّنتني سائلاً الله تعالى أن يغفر لها ويرحمها ويسكنها فسيح جنّاته ويجازيها عنّي خير الجزاء.

أهدي هذا العمل المتواضع:

إلى والديّ ذوّوا الفضل عليّ. أسأل الله أن يحفظهم ويطيل في أعمارهم وبارك لهم فيها.

إلى زوجتي العزيزة وأبنائي عبد الله وعبد الرحيم وزينة-ليليان حفظهم الله جميعاً.

إلى كلّ أفراد عائلتي

إلى كلّ زملائي وأصدقائي بالمنصورة، بجامعة بجاية وبالمدرسة الوطنية المتعددة التقنيات.

أحمد العيشاوي

REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, je remercie **ALLAH** le tout puissant le tout miséricordieux de m'avoir donné le courage, la force et la volonté afin de mettre à terme ce modeste travail, ainsi que je remercie mes très chers parents pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont offerts tout au long de mes études.*

*Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mes Directeurs de thèse **Pr. Ratiba Mitiche-Kettab** et **Pr. Abderrahim Bali** pour leur dévouement, leurs conseils et leur soutien moral tout au long de l'élaboration de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements vont particulièrement à mon co-directeur de thèse **Professeur Arezki Tagnit-Hamou** qui m'a accueilli dans son laboratoire, et qui m'a donné l'accès à tout le matériel et tous les matériaux disponibles au laboratoire et qui a financé tous les essais, durant toute la période de mon stage au Canada. Je le remercie pour ses critiques constructives et pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche, durant l'élaboration de ce travail, et pour ses encouragements constants qui ont rendu ce travail possible.*

*Je tiens à remercier tout le groupe béton du laboratoire des matériaux cimentaires de l'université de Sherbrooke surtout les **techniciens** et les **étudiants**, chacun par son nom et en particulier **Ablam Zidol** qui m'a énormément aidé surtout dans la rédaction de l'article, je remercie également les industriels qui ont fourni les matériaux : Holcim, Euclid et Lafarge.*

Je tiens à remercier vivement Monsieur El-Hadi BENYOUSSEF, professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse, ainsi que les professeurs Mohamed Tabar ABADLLA (UMB Boumerdes), Mohamed Nadjib OUDJIT (USTHB), Noureddine BOURAHLA (ENP) et Rabab CHAID (UMB Boumerdes), d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

*Je voudrais également citer et remercier d'une façon très particulière ma femme **Leila** et mes enfants (**Abdellah**, **Abderrahim** et **Zeina-Lyliane**) de m'avoir supporté durant toutes ces années (avec mes absences répétées, mes occupations, mes angoisses, etc...). Sans leurs encouragements et leur patience, ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour, **الله يحفظكم ويرضى عليكم**.*

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, et ce sans oublier les membres de ma famille et mes amis.

ملخص:

أصبحت الإضافات المعدنية والكيميائية أجزاء لا تتجزأ في تكنولوجيا الخرسانة. إنّ خبث الأفران كمادة مضافة معدنية والمعدّات الفائقة كمادة كيميائية (عضوية) لها فوائد بيئية وتقنية-اقتصادية في صناعة البناء ، وقد أُجريت العديد من الدراسات. من أجل دراسة تأثير الخبث على الخصائص المختلفة للخرسانة ، إلا أنّ تأثير المعدّات الفائقة لا يزال قليل الاستكشاف خاصة عندما يرتبط بالإضافات المعدنية. الهدف الرئيسي من هذا البحث هو دراسة التوافق وتأثيرات أنواع مختلفة من المعدّات الفائقة على خصائص الأنظمة الإسمنتية الشائبة التي تشتمل على مستويات مختلفة للخبث (0 ، 30 ، 50 و 70٪). تمت دراسة أربعة أنواع من المعدّات الفائقة بما في ذلك نوع واحد (PNS) وثلاث أنواع (PC). وتشمل تقييم حركية الترطيب ، والخصائص الريولوجية للخصص وكذلك الخصائص الميكانيكية والمتانة للمونة والخرسانة. وقد تبين أنّ طبيعة المعدّات الفائقة لها تأثير واضح على الخصائص الريولوجية للخصص وكذا نسبة حركية الترطيب. وأكّدتنا على هذا التأثير من خلال قياس مقاومة الضغظ للمونة والخرسانة. بينما أيضاً أنّ خبث الأفران له تأثير جلي على ديمومة ومتانة الخرسانة، لاسيما نفاذية أيونات الكلوريد.

الكلمات المفتاحية: المعدّات الفائقة ، الخبث ، الريولوجيا ، الترطيب ، الخواص الميكانيكية ، الديمومة.

Abstract:

The mineral and chemical additions became essential components of concrete. The blast furnace slag as mineral addition and the superplasticizers as a chemical (organic) admixture have ecological and techno-economical benefits in the construction industry, several studies were carried out in order to study the effect of the slag on the various characteristics of the concrete, nevertheless the effect of the superplasticizers remains little to explore especially when it is associated with mineral additions.

The objective of this research is to study the compatibility and the effects of various kinds of superplasticizers on the properties of the binary cementing systems incorporating various rates of slag (0, 30, 50 and 70%). Four types of superplasticizer including polynaphthalene sulphonate (PNS) and three polycarboxylates (PC) were considered in the study. The investigations include evaluation of the kinetics of hydration, the rheological properties of pastes as well as mechanical properties and durability of mortars and concretes. It is noted that the nature of superplasticifier has a significant effect on rheology of the pastes like on the rate of hydration. This effect was highlighted by measurements of compressive strength on mortars and concretes. The effect of the slag on the durability of the concretes is more significant, in particular the penetrability of the ions chlorides.

Key words: Superplasticizer, slag, rheology, hydration, mechanical properties, durability.

Résumé :

Les additions minérales et chimiques sont devenues des parties prenantes dans la technologie du béton. Le laitier de haut fourneau comme ajout minéral d'une part et les superplastifiants en tant qu'addition chimique (organique) d'autre part, présentent des avantages écologiques et technico-économiques dans l'industrie de la construction. Plusieurs études ont été réalisées afin d'étudier l'effet du laitier sur les différentes caractéristiques du béton, néanmoins l'effet des superplastifiants reste peu exploré notamment quand il est associé aux ajouts minéraux.

Le but principal de cette recherche est d'étudier la compatibilité et les effets de différentes sortes de superplastifiants sur les propriétés des systèmes cimentaires binaires incorporant différents taux du laitier (0, 30, 50 et 70%). Quatre types de superplastifiant notamment un polynaphtalène sulfonate (PNS) et trois polycarboxylates (PC) ont été considérés dans l'étude. Les investigations incluent l'évaluation de la cinétique d'hydratation, des propriétés rhéologiques des pâtes ainsi que des propriétés mécaniques et de durabilité des mortiers et bétons. Il est constaté que la nature du superplastifiant a un effet important sur la rhéologie des pâtes ainsi que sur le taux d'hydratation. Cet effet a été mis en évidence par des mesures de résistance à la compression sur mortiers et bétons. L'effet du laitier sur la durabilité des bétons est plus significatif, notamment la pénétrabilité des ions chlore.

Mots clés: Superplastifiant, laitier, rhéologie, hydratation, propriétés mécaniques, durabilité.

Table des Matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale.....	15
1 Introduction.....	15
2 Mise en situation (contexte)	16
3 Problématique.....	17
4 Intérêts de la recherche	17
5 Objectifs	18
6 Structure de la thèse	18

Chapitre I : Synthèse Bibliographique21

1. 1 Introduction.....	21
1. 2 Le ciment Portland.....	21
1. 2. 1. Composition du ciment Portland	22
1. 2. 2. Microstructure du clinker.....	23
1. 2. 3. Hydratation d'un ciment	24
1. 2. 4. La chronologie d'hydratation	26
1. 2. 5. Les propriétés des principales phases hydratées	27
1. 3 Le laitier de haut fourneau	29
1. 3. 1. Utilisation du laitier et développement durable	29
1. 3. 2. Le laitier de haut-fourneau.....	32
1. 3. 3. Hydratation des ciments au laitier de haut de fourneau.....	34
1. 3. 4. Avantages des ciments au laitier.....	36
1. 4 Rhéologie des pâtes et des mortiers de ciment	36
1. 4. 1. Notion d'ouvrabilité.....	36
1. 4. 2. Propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires.....	37
1. 5 Les superplastifiants.....	39
1. 5. 1. Introduction.....	39
1. 5. 2. Historique.....	40
1. 5. 3. Produits de base - classification.....	41
1. 5. 4. Utilisation, adsorption et mode d'action des superplastifiants	42
1. 5. 5. Paramètres influants.....	45
1. 5. 6. Applications des superplastifiants.....	48
1. 6 Conclusion.....	49

Chapitre II : Matériaux et Méthodes	52
2. 1. Introduction	52
2. 2. Plan Expérimental.....	52
2. 3. Matériaux Utilisés.....	54
2. 3. 1. Ciment.....	54
2. 3. 2. Laitiers de hauts fourneaux	55
2. 3. 3. Les superplastifiants.....	57
2. 3. 4. Les granulats	58
2. 3. 5. L'eau de gâchage	59
2. 4. Formulation & Procédure de Malaxage.....	59
2. 4. 1. Coulis et pâtes	59
2. 4. 2. Mortiers.....	62
2. 4. 3. Bétons	46
2. 5. Description des Essais.....	66
2. 5. 1. Détermination du point de saturation en superplastifiant	66
2. 5. 2. Essais sur pâtes	67
2. 5. 3. Essais sur mortiers	69
2. 5. 4. Essais sur bétons	70
2. 6. Conclusion	76
Chapitre III : Etude des Coulis et Pâtes	78
3. 1. Introduction.....	78
3. 2. Présentation des Résultats Expérimentaux	78
3. 2. 1. Demande en Superplastifiant	78
3. 2. 2. Propriétés Rhéologiques et Calorimétriques.....	83
A). Propriétés rhéologiques :.....	83
B). Chaleur d'hydratation :	88
3. 3. Conclusion	95
Chapitre IV : Etude des Mortiers et Bétons	97
4. 1. Introduction	97
4. 2. Propriétés à l'état frais.....	97
4. 2. 1. Mortiers.....	97
4. 2. 2. Bétons	100
4. 3. Propriétés mécaniques.....	102
4. 3. 1. Mortier	102
4. 3. 2. Bétons	108
4. 4. Etude de la durabilité.....	115
4. 4. 1. Perméabilité aux ions Chlore	115
4. 4. 2. Résistance à l'écaillage	120

4. 4. 3. Résistivité électrique	126
4. 4. 4. Retrait de séchage	130
4. 5. Discussion Générale	134
4. 5. 1. Propriétés rhéologiques.....	134
4. 5. 2. Résistance à la compression et pénétrabilité des ions chlorure	134
4. 5. 3. Teneur en air et écaillage	134
4. 6. Conclusion.....	134
Conclusion Générale et Perspectives	136
Références Bibliographiques	139

Liste des Figures

CHAPITRE 1

<i>Figure 1.1. Transformation des matières premières [Aitcin, 2001]</i>	22
<i>Figure 1.2. Structure cristalline de la portlandite (a) ; image au MEB de cristaux de portlandite (b [Dakhmouche, 2009]</i>	28
<i>Figure 1.3. Morphologie du C-S-H, image MEB de C-S-H poussant à la surface de grains d'alite [Regourd, 1975]</i>	29
<i>Figure 1.4. Volumes des différents hydrates formés après hydratation complète du ciment Portland dans un mélange de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau en fonction de la proportion de laitier de haut-fourneau, modèle proposé par Lothenbach [Lothenbach et al., 2011]</i>	35
<i>Figure 1.5. Les différents types d'écoulement de la matière</i>	37
<i>Figure 1.6. Dispersion des grains de ciment par répulsion électrostatique [Edwige, 2010]</i>	42
<i>Figure 1.7. Utilisations d'un superplastifiant [Dreux et fiesta, 1998]</i>	43
<i>Figure 1.8. Mécanismes d'action d'un superplastifiant à base de polycarboxylates.</i>	44
<i>Figure 1.9. Mécanisme d'action successive (exemple de SP à base de polycarboxylates) [Edwige, 2010]</i>	45
<i>Figure 1.10. Dispersion des grains de ciment par l'encombrement stérique [Edwige, 2010]</i>	45

CHAPITRE 2

<i>Figure 2.1 : spectre DRX du ciment GU</i>	54
<i>Figure 2.2 : grains de ciment au MEB et analyse élémentaire par EDS</i>	55
<i>Figure 2.3 : granulométrie laser des différents laitiers</i>	57
<i>Figure 2.4 : spectres DRX des laitiers utilisés</i>	57
<i>Figure 2.5: Cône Marsh</i>	66
<i>Figure 2.6 : Détermination du point de saturation en SP</i>	66
<i>Figure 2.7 : Rhéomètre et géométrie des cylindres coaxiaux utilisés</i>	67
<i>Figure 2.8 : Protocole de l'essai de mesures rhéologiques</i>	67
<i>Figure 2.9 : calorimètre isotherme TAM Air instruments et tubes-test</i>	68
<i>Figure 2.10 : Presse hydraulique pour l'essai de résistance à la compression des mortiers</i>	69

<i>Figure 2.11 : Mesures de l'affaissement du béton au cône d'Abrams</i>	70
<i>Figure 2.12 : Mesures de la masse volumique et de la teneur en air du béton</i>	71
<i>Figure 2.13 : Presse d'écrasement et éprouvette testée à la compression</i>	72
<i>Figure 2.14 : Préparation de l'éprouvette et dispositif de l'essai de pénétrabilité aux ions chlore</i>	73
<i>Figure 2.15 : Montage du dispositif de mesure de la résistivité électrique [Frohard, 2014]</i>	74
<i>Figure 2.16 : Mesure de la résistivité électrique d'une éprouvette de béton</i>	74
<i>Figure 2.17 : conservation des éprouvettes de retrait de séchage et appareil de mesure</i>	75
CHAPITRE 3	
<i>Figure 3.1. Temps d'écoulement des mélanges avec SP1</i>	79
<i>Figure 3.2. Temps d'écoulement des mélanges avec SP2</i>	81
<i>Figure 3.3. Temps d'écoulement des mélanges avec SP3</i>	82
<i>Figure 3.4. Temps d'écoulement des mélanges avec SP4</i>	82
<i>Figure 3.5. Rhéogrammes des pâtes sans laitier</i>	83
<i>Figure 3.6. Rhéogrammes des coulis avec 30% de laitier CSL</i>	84
<i>Figure 3.7. Rhéogrammes des coulis avec 50% de laitier CSL</i>	84
<i>Figure 3.8. Rhéogrammes des coulis avec 70% de laitier CSL</i>	85
<i>Figure 3.9. Viscosité plastique et seuil de cisaillement des différents coulis sans et avec le laitier CSL</i>	85
<i>Figure 3.10. Rhéogrammes des coulis avec 30% de laitier d'Algérie</i>	86
<i>Figure 3.11. Rhéogrammes des coulis avec 50% de laitier d'Algérie</i>	87
<i>Figure 3.12. Rhéogrammes des coulis avec 70% de laitier d'Algérie.</i>	87
<i>Figure 3.13. Viscosité plastique et seuil de cisaillement des différents coulis sans et avec le laitier d'Algérie</i>	88
<i>Figure 3.14. Chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier CSL</i>	89
<i>Figure 3.15. Chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier grade 100</i>	91
<i>Figure 3.16. Chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier grade 120</i>	92
<i>Figure 3.17. Chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier H-US</i>	93
<i>Figure 3.18. Chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier d'Algérie</i>	94

CHAPITRE 4

<i>Figure 4.1. Etalement des mortiers sans et avec le laitier CSL</i>	98
<i>Figure 4.2. Masse volumique des mortiers sans et avec le laitier CSL</i>	98
<i>Figure 4.3. Évolution de la résistance à la compression des mortiers sans superplastifiants en fonction du % de laitier CSL</i>	102
<i>Figure 4.4. Résistances à la compression à un (01) jour pour les quatre (04) laitiers utilisés</i>	103
<i>Figure 4.5. Résistances à la compression à sept (07) jours pour les quatre (04) laitiers utilisés</i>	104
<i>Figure 4.6. Résistances à la compression à 28 jours pour les quatre (04) laitiers utilisés</i>	105
<i>Figure 4.7. Résistances à la compression à 56 jours pour les quatre (04) laitiers utilisés</i>	106
<i>Figure 4.8. Évolution de la résistance à la compression des bétons sans laitier en fonction du type de superplastifiant</i>	108
<i>Figure 4.9. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-F100</i>	109
<i>Figure 4.10. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-F120</i>	110
<i>Figure 4.11. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-H-US</i>	111
<i>Figure 4.12. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-CSL</i>	111
<i>Figure 4.13. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons sans laitier</i>	112
<i>Figure 4.14. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-F100</i>	113
<i>Figure 4.15. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-F120</i>	113
<i>Figure 4.16. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US</i>	113
<i>Figure 4.17. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-CSL</i>	114
<i>Figure 4.18. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons sans laitier</i>	116
<i>Figure 4.19. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-F100</i>	117

<i>Figure 4.20. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-F100</i>	117
<i>Figure 4.21. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-F120</i>	117
<i>Figure 4.22. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-F120</i>	118
<i>Figure 4.23. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-H-US</i>	118
<i>Figure 4.24. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-H-US</i>	118
<i>Figure 4.25. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-CSL</i>	106
<i>Figure 4.26. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-CSL</i>	119
<i>Figure 4.27. Résistance à l'écaillage des bétons sans laitier</i>	120
<i>Figure 4.28 Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30% et 50% de L-F100</i>	121
<i>Figure 4.29. Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30% et 50% de L-F120</i>	122
<i>Figure 4.30. Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US</i>	123
<i>Figure 4.31. Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30%et 50% de L-CSL</i>	124
<i>Figure 4.32. Photos de quelques plaques après l'essai d'écaillage</i>	126
<i>Figure 4.33. Résistivité électrique des bétons sans laitier</i>	127
<i>Figure 4.34. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30%et 50% de L-F100</i>	128
<i>Figure 4.35. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-F120</i>	128
<i>Figure 4.36. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US</i>	129
<i>Figure 4.37. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-CSL</i>	129
<i>Figure 4.38. Retrait de séchage des bétons sans laitier</i>	131
<i>Figure 4.39. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-F100</i>	131
<i>Figure 4.40. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-F120</i>	131
<i>Figure 4.41. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US</i>	133
<i>Figure 4.42. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-CSL</i>	133

Liste des Tableaux

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 : <i>récapitulatif des essais effectués</i>	53
Tableau 2.2 : <i>caractéristiques physico-chimiques du ciment GU</i>	54
Tableau 2.3 : <i>caractéristiques physico-chimiques des laitiers utilisés</i>	56
Tableau 2.4 : <i>caractéristiques des superplastifiants</i>	58
Tableau 2.5. <i>Composition et dénomination des mélanges pour coulis et pâtes</i>	61
Tableau 2.6. <i>Composition et dénomination des mortiers</i>	63
Tableau 2.7. <i>Compositions des bétons sans laitier</i>	65
Tableau 2.8. <i>Compositions des bétons avec 30% de laitier</i>	65
Tableau 2.9. <i>Compositions des bétons avec 50% de laitier</i>	65
Tableau 2.10. <i>Pénétrabilité des ions chlorure basée sur la charge électrique passée [ASTM C1202]</i>	73
Tableau 2.11: <i>Évaluation visuelle de la surface selon la norme ASTM C672</i>	76

CHAPITRE 4

Tableau 4.1. <i>Propriétés à l'état frais des différents mortiers</i>	99
Tableau 4.2. <i>Propriétés à l'état frais des différents bétons</i>	100
Tableau 4.3. <i>Perte de masse après 50 cycles due à l'écaillage et code visuel selon ASTM C672</i>	125
Tableau 4.4: <i>Classes de durabilité des bétons en fonction de la résistivité électrique [AFGC 2004]</i>	126

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1 Introduction

Actuellement, les bétons à haute performance (BHP) sont largement utilisés en raison des avantages techniques et économiques qu'ils présentent. Ces matériaux se caractérisent par des propriétés mécaniques et de durabilité améliorées grâce à l'incorporation d'additifs minéraux et d'adjuvants chimiques, ainsi que l'utilisation de procédés de production spécialisés. De point de vue microstructurel, les bétons à hautes performances ont des matrices plus denses et plus compactes, et ont, par conséquent, une meilleure résistance mécanique et une perméabilité beaucoup plus faible que les bétons conventionnels. L'amélioration de ces propriétés nécessite un faible rapport eau/ciment (eau/liant plus exactement), ainsi que l'utilisation d'agents réducteurs d'eau, en particulier de superplastifiants, qui leur confèrent une grande maniabilité et une facilité de mise en place.

Les superplastifiants ou adjuvants haut réducteurs d'eau (HRWRA) sont des polymères solubles dans l'eau ; ils possèdent de nombreuses applications dans l'industrie de la construction. Ils font partie des adjuvants pour béton, et sont définis comme des matériaux qui sont ajoutés au béton pendant le processus de malaxage, dans des quantités inférieures à 2% de la masse de ciment, afin de modifier ses propriétés à l'état frais et à l'état durci. Principalement, ils ont été conçus pour offrir une grande maniabilité à faible rapport eau/ciment. Les superplastifiants sont aussi de puissants dispersants qui empêchent l'agglomération des particules du ciment et libèrent l'eau emprisonnée entre les agglomérats. Cette défloculation est directement liée à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules. En modifiant les caractéristiques rhéologiques et physico-mécaniques des ciments, cette dispersion peut améliorer les performances des bétons en réduisant la quantité d'eau de gâchage qui fait diminuer la porosité. Cependant, leur incorporation dans le béton affecte d'autres propriétés, tant à l'état frais que durci. De plus, certains phénomènes, comme la perte de maniabilité du béton à des températures plus élevées, sont souvent attribués à la présence de superplastifiant sans aucune justification. Une meilleure compréhension de ces

effets secondaires est donc essentielle pour une meilleure utilisation du béton superplastifié et pour l'amélioration des propriétés des BHP.

L'utilisation d'additions minérales, en substitution partielle du ciment Portland ordinaire (OPC), est devenue l'un des principaux moyens d'obtenir des ciments plus éco-efficaces, dont la fabrication nécessite moins d'énergie et moins d'émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère que le ciment Portland ordinaire. Les additions naturelles telles que les cendres volcaniques ou le calcaire et les sous-produits industriels tels que les cendres volantes ou les laitiers de haut fourneau conviennent à ces fins.

2 Mise en situation (contexte)

Une large gamme de superplastifiants variés existe sur le marché. Le développement de la technologie des superplastifiants a commencé dans les années 1960 avec l'apparition de polycondensats de type lignosulfonate, polymélamine sulfonate et polynaphtalène sulfonate. À partir de 1980, des superplastifiants, dits de nouvelle génération, de type polycarboxylates ont été élaborés. Ces matériaux, fabriqués par polymérisation radicalaire, se distinguent par leur diversité structurale. De plus, ils présentent un effet dispersif plus fort que celui des adjuvants à base de polysulfonates et sont donc devenus plus populaires. Les exigences actuelles sur la qualité des bétons à haute performance (BHP) rendent l'utilisation des ajouts cimentaires en remplacement partiel ou en addition au ciment portland de plus en plus fréquente. Les matériaux cimentaires les plus couramment utilisés sont le laitier de haut fourneau granulé broyé, les cendres volantes et les fumées de silice [Aitcin (2007), Taylor (1997)].

Le développement durable est devenu une priorité pour les nations. Il se définit comme un développement qui permet de répondre aux besoins du présent, sans compromettre la possibilité, pour les générations futures, de satisfaire les leurs. L'industrie de la construction n'échappe pas à cette révolution de développement durable. L'utilisation des ajouts minéraux (le laitier de haut fourneau par exemple) est perçue aujourd'hui comme un élément important du concept de développement durable. Depuis des décennies, l'industrie de la construction reconnaît l'intérêt que présente la substitution du ciment Portland par des ajouts cimentaires afin d'améliorer les performances mécaniques, la durabilité et le caractère écologique du béton. L'intérêt écologique découle du fait que l'utilisation d'ajouts minéraux comme produits de remplacement partiel du ciment Portland permet de réduire les émissions à effet de serre associées à la production de ciment.

3 Problématique

De nombreux chercheurs ont étudié le comportement et les propriétés rhéologiques du couple ciment Portland –superplastifiants, cependant, le domaine de compatibilité des ajouts cimentaires –superplastifiants est peu exploré. L'étude des performances des mortiers et des bétons avec des couples ajouts minéraux –type du superplastifiant trouve sa justification, que ce soit les performances rhéologiques, mécaniques ou de durabilité. A cet effet cette recherche vise l'étude du couple type de laitiers – type de superplastifiants et ce à l'état frais et durci.

4 Intérêts de la recherche

- **Intérêt économique**

L'introduction des ajouts cimentaires (notamment le laitier de haut fourneau) dans l'industrie du ciment présente un facteur bénéfique car la consommation en clinker baisse en fonction des taux de remplacement. En effet, le clinker étant obtenu par transformation du cru (argile + calcaire) nécessite une dépense d'énergie très importante pouvant être réduite par l'introduction de ces ajouts minéraux. La réaction pouzzolanique étant à base de produits de faible coût et la durabilité est garantie.

- **Intérêt technique**

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

Le remplissage des vides est lui même aussi responsable de la durabilité des mortiers et des bétons obtenus. En effet, les attaques chimiques sont réduites quand la portlandite est moins abondante, soit qu'elle est diluée (ciment au laitier par exemple), soit qu'elle est consommée (ciment aux cendres volantes). La réduction de la teneur en clinker, par le fait d'être remplacé par du laitier, s'accompagne par ailleurs d'une réduction proportionnelle du taux de C_3A du mélange et par conséquent du risque de dégradation sulfatique. S'ajoute l'emploi des superplastifiants qui permet de nombreuses améliorations techniques et technologiques tout au long du processus de fabrication du béton.

- Intérêt écologique

La consommation de ciment portland est diminuée lorsqu'il y a substitution du ciment par des coproduits (laitier de haut fourneau par exemple). Ainsi, ces ajouts cimentaires participent directement à la réduction des émissions de CO₂ associées à la fabrication du ciment portland, les superplastifiants en participent indirectement, par l'amélioration des performances rhéologiques, mécaniques et de durabilité des mélanges contenant des substitutions. La production annuelle de ciment portland se monte à 4,6 milliards de tonnes (en 2015) et répand à peu près la même quantité de CO₂ dans l'atmosphère. Remplacer 30% du ciment revient à abaisser de 1,38 milliards de tonnes les émissions annuelles de CO₂.

5 Objectifs

L'objectif principal de cette recherche est l'étude de compatibilité ajouts–superplastifiants ainsi l'effet de ce couple sur le comportement des pâtes, mortiers et bétons. Le programme de recherche comporte deux phases. La première phase concerne la détermination du dosage optimum des superplastifiants donnant les meilleures performances rhéologiques des mortiers et des bétons contenant du laitier. Plusieurs mélanges et formulations de coulis de ciment ou de coulis de ciment au laitier seront élaborés, dans le but de pouvoir étudier leur comportement rhéologique et calorimétrique.

La seconde phase du projet consiste à la compréhension de l'effet du type du superplastifiant combiné avec différents laitiers sur les résistances mécaniques des mortiers et des bétons, ainsi que leur comportement vis-à-vis de la durabilité qui sera évaluée par différents essais (perméabilité aux chlorures, retrait, écaillage et résistivité électrique).

6 Structure de la thèse

Le présent manuscrit comprend quatre chapitres, après avoir donné une introduction générale, le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique tout en rappelant les notions de base sur les matériaux cimentaires (ciment et laitier de haut fourneau) ainsi les matériaux organiques (les superplastifiants) utilisés dans l'étude. On présente un rappel théorique sur la rhéologie et la calorimétrie en général et l'effet du laitier et des superplastifiants sur les paramètres rhéologiques et calorimétriques des pâtes. L'effet des superplastifiants et du laitier sur les propriétés des mortiers et des bétons est aussi à exposer.

Le second chapitre présente une description détaillée des caractéristiques des matériaux et du matériel utilisés en donnant un aperçu sur les différentes procédures d'essais et techniques expérimentales, ainsi la préparation des mélanges et les variables à étudier sont décrits.

Le chapitre trois est consacré à l'étude des coulis et pâtes, où on présente et analyse les résultats obtenus pour l'étude rhéologique des coulis et l'étude calorimétrique des pâtes.

Dans le dernier chapitre (chapitre quatre), les résultats expérimentaux des propriétés mécaniques des mortiers et bétons sont présentés et analysés ainsi les résultats de l'étude de durabilité des bétons sont présentés et discutés, en fonction du type du superplastifiant et du laitier et en fonction du pourcentage de remplacement du ciment par du laitier.

La thèse s'achève par une conclusion générale rappelant les principaux résultats obtenus et par quelques perspectives et recommandations afin de poursuivre le travail dans cet axe de recherche.

Chapitre I :

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I :

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

Les interactions chimiques entre le ciment et le superplastifiant et les variations des propriétés rhéologiques observées dans les systèmes cimentaires en cours d'hydratation en situation d'incompatibilité constituent la problématique de ce travail de recherche. Ce chapitre est consacré à la présentation des connaissances actuelles sur les propriétés chimiques et rhéologiques des matériaux considérés. Pour commencer, la fabrication et la composition du ciment anhydre sont décrites. Les réactions chimiques mises en jeu lors de son hydratation sont ensuite rigoureusement expliquées. Une partie est après dédiée à la rhéologie des pâtes de ciment hydraté. Enfin, les superplastifiants sont présentés et leur action sur la rhéologie des systèmes cimentaires est détaillée.

La rhéologie est l'étude du changement de la forme et de l'écoulement d'une mixture. Elle donne une meilleure définition des propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires et fournit les grandeurs rhéologiques fondamentales (seuil d'écoulement, viscosité plastique) qui permettent de tracer des courbes d'écoulement caractéristiques des différents types de mélanges [Adjoudj et al, 2013]. L'étude des phénomènes physiques mis en jeu, dans l'étude des écoulements des mortiers et bétons revêt une importance particulière dans le domaine de la rhéologie. Une telle approche, a pour but d'expliquer et d'analyser les propriétés rhéologiques macroscopiques du béton frais à partir du comportement des phases constitutives. L'organisation de ces différentes phases telles que la viscosité du fluide suspendant, la forme et la taille des grains solides ainsi que leurs activités régissent le comportement rhéologique global de l'écoulement des matériaux cimentaires.

1.2 Le ciment Portland

Le ciment Portland est le ciment le plus couramment employé dans la fabrication des bétons ordinaires et constitue le matériau cimentaire exclusivement utilisé dans ce travail. Il fait donc l'objet d'une description précise.

Le ciment Portland est une poudre minérale dont la propriété est de durcir en présence de l'eau. De ce fait, il est appelé liant hydraulique. Le ciment Portland est obtenu par mélange homogène dans certaines proportions, d'argile et de calcaire contenant de la chaux, de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer. Ce mélange est cuit dans un four rotatif à une température atteignant 1450°C. A cette température, le mélange fond partiellement puis refroidit brusquement pour former des nodules appelés clinker. Le clinker est ensuite broyé avec du gypse pour donner le ciment Portland.

1. 2. 1. Composition du ciment Portland

Les matières premières utilisées pour fabriquer le ciment Portland sont constituées principalement de la chaux (CaO), de la silice (SiO₂), de l'alumine (Al₂O₃) et de l'oxyde de fer ou ferrite (Fe₂O₃) [Michaelis, 1909 et Le Chatelier, 1887]. La nomenclature utilisée dans l'industrie cimentière désigne la chaux, la silice, l'alumine et l'oxyde de fer respectivement par (C), (S), (A) et (F). Les réactions issues de ces quatre composés forment une série de produits supposés être en équilibre stable. On retrouve quatre composés (C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF ou encore alite, bélite, céliste et ferrite), dont les proportions relatives peuvent être obtenues au moyen des équations de Bogue [Bogue, 1952]. La figure 1.1 montre l'évolution de la transformation des matières premières au cours de la cuisson.

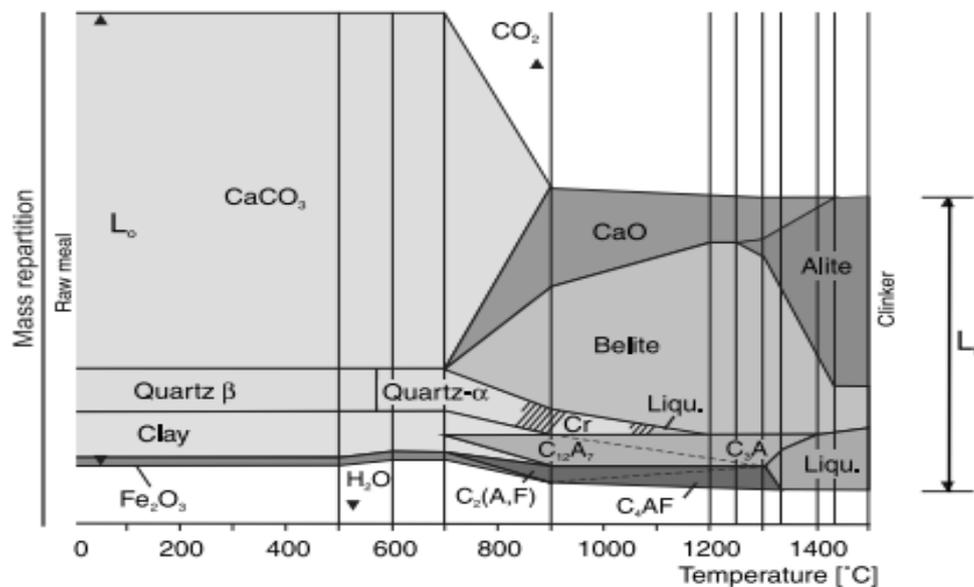


Figure 1.1. Transformation des matières premières [Aitcin, 2007]

Outre les quatre composés principaux, il existe des constituants dits mineurs tels que MgO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O et Na₂O. Deux de ces constituants mineurs, l'oxyde de sodium (Na₂O) et l'oxyde de potassium (K₂O), proviennent en général de l'argile et des feldspaths et sont

connus sous le nom d'alcalis. Les alcalis ont une grande influence sur de nombreuses propriétés, ainsi que sur la durabilité du béton. L'addition de gypse au cours du broyage a pour but de réguler la prise du ciment et peut se présenter sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) ou de mélange des deux. Le gypse est souvent associé à de l'anhydrite (CaSO_4) [Bogue, 1952].

1. 2. 2. Microstructure du clinker

Le ciment Portland est un liant inorganique et polyphasé dont les caractéristiques et les propriétés dépendent de la composition chimique des matières premières et du processus utilisé pour l'obtention du clinker [Regourd, 1983 a et b].

Le C_3S a une structure formée de tétraèdres de SiO_4^{4-} . La forme polymorphique du C_3S dépend de l'évolution de la température dans le four lors de la cuisson. En élevant la température de 600 à 920 puis à 980°C, le C_3S passe de la forme T_1 à la forme T_2 , puis T_3 (formes tricliniques). De 980 à 990°C puis à 1050°C, il passe des formes tricliniques aux deux formes monocliniques M_1 et M_2 . Au de la de 1050°C, il prend la forme rhomboédrique (R). L'alite est sous forme monoclinique, la forme la plus courante qu'on retrouve dans le ciment Portland. La présence du Mg^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} rend l'alite stable [Regourd, 1983 a et b].

La structure cristalline du C_2S est faite de tétraèdres de SiO_2 liés par des ions calcium. Les comportements structuraux du C_2S varient en fonction des différentes formes du C_2S . Les différences structurales sont fonction de la température de chauffage et de refroidissement. Contrairement au C_3S , l'hydraulicité du C_2S varie d'une forme à l'autre. La forme monoclinique de structure distordue (P) ou belite est la plus hydraulique et celle qu'on retrouve généralement dans le ciment commercial. Cette forme est stable en présence des impuretés [Aitein, 2007].

Le C_3A ne présente pas de polymorphisme à l'état pur, il est de forme cubique. Sa structure est composée de 8 anneaux et de six tétraèdres qui sont reliés par des atomes de calcium. La structure du C_3A dans le clinker comporte du Fe^{3+} , Mg^+ , Na^+ , K^+ et du Si^{4+} ; seuls les alcalis changent la symétrie de sa structure. Le sodium est l'élément le plus important [Aitein, 2007]. Le C_3A cubique réagit vigoureusement avec l'eau mais le C_3A orthorhombique (stabilisé par Na), à cause de sa structure stable, réagit moins vivement avec l'eau.

L'aluminoferrite est une solution solide de C_2A et de C_2F . Si sa composition est représentée par la formule $\text{C}_2\text{A}_p\text{F}_{1-p}$, où (p) varie de 0 à 0.7, toutes les solutions solides de C_4AF ont la

forme orthorhombique. Sa structure est composée d'octaèdres de Fe_2O_6 alternés par des tétraèdres de Fe_2O_4 qui sont liés par des ions calcium. Dans les ciments Portland, la valeur de (p) est de l'ordre de 0,5. C'est cette valeur qui donne la formule C_4AF , qu'on nomme aussi Brownmillerite. La réactivité du C_4AF avec l'eau est modérée, mais elle augmente proportionnellement à sa teneur en alumine. Le C_4AF est une phase fortement colorée (jaune-marron) qui donne sa couleur au ciment, d'ailleurs la couleur grise du ciment est due à la présence de Fe_2O_3 .

On retrouve également d'autres phases mineures dans le clinker, dont les plus importantes sont la magnésie, les alcalis et les sulfates. La magnésie se trouve dans les solutions solides. Si sa teneur dépasse 1,5%, elle se cristallise sous forme de periclase (MgO). Quant aux alcalis, ils se combinent avec le soufre pour former des sulfates alcalins.

1. 2. 3. Hydratation d'un ciment

Hydratation des silicates

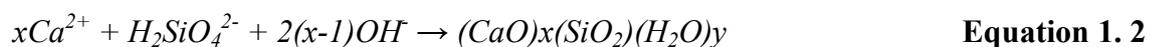
- Le silicate tricalcique

Plusieurs études effectuées au laboratoire ont permis de décrire le mécanisme d'hydratation des phases silicates qui sont les composantes majoritaires du ciment Portland. Il existe trois réactions chimiques simultanées liées à l'hydratation du C_3S .

- dissolution congruente du C_3S suivant la réaction chimique suivante:



- précipitation des hydrosilicates de calcium notés C-S-H:



- précipitation de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, appelé portlandite :



La première réaction très rapide génère des espèces ioniques en solution, laquelle atteint rapidement la saturation par rapport aux hydrosilicates de calcium. Il y a alors formation de germes de C-S-H essentiellement sur la surface du silicate tricalcique. La stoechiométrie des C-S-H, caractérisée par son rapport molaire C/S (CaO/SiO_2), n'excède jamais 2. La solution continue donc de s'enrichir en ions calcium jusqu'à atteindre la saturation par rapport à l'hydroxyde de calcium qui précipite à son tour (Equation 1.3).

- Le silicate bicalcique

Le C_2S s'hydrate de la même façon que le C_3S , cependant avec une activité moindre. La réaction peut être décrite par l'équation 1.4:

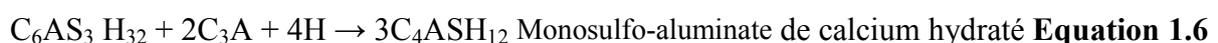


Les produits d'hydratation sont identiques à ceux de C_3S , mais il y a comparativement une plus forte proportion de C-S-H. L'hydratation et le développement de la microstructure sont environ 90 fois plus lents que pour C_3S . La naissance des cristaux de $Ca(OH)_2$ est également plus lente qu'avec C_3S [Adenot, 1992].

Les aluminates

Les phases aluminates, aluminate tricalcique C_3A et alumino-ferrite-tétracalcique C_4AF , sont les composantes complémentaires aux phases silicates dans un ciment.

- **Le C_3A** présente une réactivité importante dans l'eau se traduisant par le phénomène de prise éclair lié à la précipitation des hydroaluminates de calcium. Cette prise rapide conduit à une perte d'ouvrabilité de la pâte de ciment et à des résistances mécaniques faibles. Pour éviter ce raidissement de la pâte, le cimentier incorpore du sulfate de calcium sous forme de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, d'hémihydrate (plâtre) $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ou d'anhydrite $CaSO_4$. En présence d'une quantité de sulfates suffisante, le premier produit d'hydratation est l'ettringite (équation 1.5). Lorsque la teneur en sulfates diminue, l'ettringite se convertit en monosulfo-aluminate hydraté (équation 1.6). L'hydratation de C_3A dépend, comme pour les autres minéraux du ciment, de facteurs tels que la température, le rapport eau/solide, la surface spécifique, la taille de l'échantillon et la présence d'adjuvants ou d'ajouts [Adenot, 1992].

**- La phase ferrite**

Les études récentes confirment que l'hydratation de la phase ferrite des ciments Portland est semblable à celle de C_3A , aussi bien en présence qu'en l'absence de gypse. Toutefois, sa vitesse d'hydratation est beaucoup plus lente. La spectrométrie Mössbauer [Stutzman Paul, 1996] permet de montrer que, à température et pression normales, l'hydratation de C_4AF donne une série d'isomorphes hydratés et $Fe(OH)_3$.

Lorsqu'on ajoute du gypse, la séquence d'hydratation de la phase ferrite est la même que pour C_3A : il se forme de l'ettringite où Fe est substitué à Al et $Fe(OH)_3$. [Colleparidi et al.

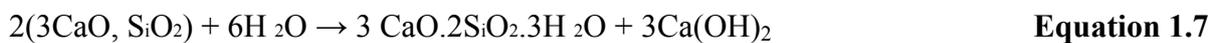
1978] trouvent que l'ettringite obtenue par hydratation de C_4AF en présence de gypse est plus stable que celle produite par C_3A dans les mêmes conditions.

L'hydratation de la ferrite de calcium, C_2F , conduit à la formation de C_4FH_{13} et $Fe(OH)_3$.

1. 2. 4. La chronologie d'hydratation

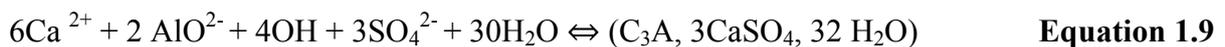
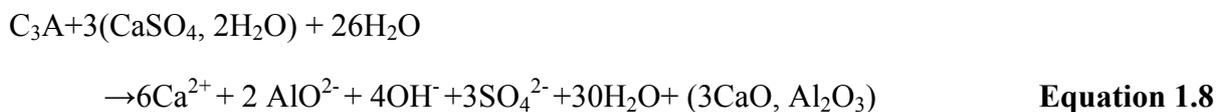
Au cours de la période de gâchage, les phases du ciment anhydre passent en solution dans la phase aqueuse pour donner des ions (Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} ...). Cette dissolution initiale est très rapide et exothermique. Dès les premières minutes, il se forme deux hydrates (C-S-H et l'ettringite).

- le silicate de calcium hydraté (C-S-H), formé par combinaison des ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- .



- l'ettringite, trisulfoaluminate de calcium hydraté formé par combinaison des ions

Ca^{2+} , AlO_2^- , SO_4^{2-} et OH^- :



Les grains de C_3A se recouvrent donc d'un écran d'ettringite très finement cristallisé. La formation de cette ettringite entraîne des forces d'expansion qui résultent de l'augmentation du volume des solides. Cette expansion provoque l'éclatement de la croûte d'ettringite et l'hydratation du C_3A . Mais à cet endroit, de l'ettringite se forme à nouveau et retarde le C_3A de l'hydratation.

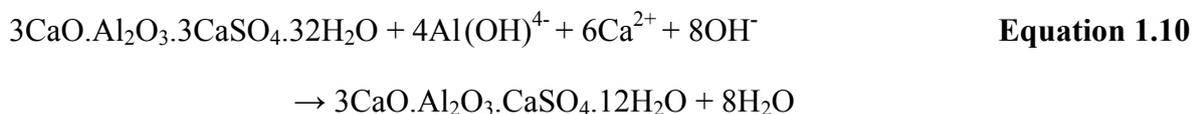
Par la suite, on remarque que l'élévation rapide du pH et de la teneur en calcium et en OH- de l'eau de gâchage ralentit la dissolution des constituants du clinker. Cette étape est appelée « phase dormante » ou « d'induction » qui est influencée par les adjuvants et la température du milieu [Prince et al., 2002]. La formation d'ettringite et de C-S-H se poursuit lentement, et la phase aqueuse se sursature en $Ca(OH)_2$. La durée de cette période est de quelques heures.

Les réactions qui entraînent la prise sont déclenchées par la précipitation de la portlandite, qui survient au bout de quelques heures. La brutale consommation d'ions Ca^{2+} et OH^- par la

formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ accélère la dissolution de tous les constituants du ciment. On observe une augmentation du flux thermique correspondant à la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de C-S-H, assez lente au départ car la précipitation de la portlandite est endothermique.

La formation des hydrates se faisant plus rapide, le nombre de « points de colle » entre les grains augmente rapidement. La fin de la période de prise est caractérisée par une accélération de l'hydratation.

Dans la plupart des ciments Portland, la proportion molaire de gypse est inférieure à celle de l'aluminate. La formation d'ettringite, très rapide en fin de la période de prise et début de la période de durcissement, aboutit à l'épuisement du gypse (entre 9 et 15 heures), l'ettringite devient alors la source d'ions sulfates SO_4^{2-} pour former avec le C_3A excédentaire le monosulfo-aluminate de calcium hydraté ($\text{C}_3\text{A}, \text{CaSO}_4, 12 \text{H}_2\text{O}$).



La présence de C_3A n'est pas indispensable à la prise, mais C_3A accélère le durcissement de la pâte en augmentant la chaleur et donc la vitesse d'hydratation des silicates de calcium, les grains de clinker se recouvrent d'une couche de plus en plus épaisse, ce qui ralentit la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle. Après une quinzaine d'heures s'établit la période de ralentissement diffusionnel.

Dans la majorité des cas, une partie du ciment restera ainsi anhydre, bien que l'hydratation se poursuit lentement pendant plusieurs années.

1. 2. 5. Les propriétés des principales phases hydratées

La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La portlandite est le nom minéralogique de l'hydroxyde de calcium cristallisé. C'est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 22 mol/L à 25 °C, soit environ 1,6 g/l [Houst, 1992], ce qui correspond à un pH d'équilibre de 13. Sa présence dans la pâte de ciment, par son équilibre de solubilité, maintient le pH de la solution interstitielle élevé. Sa solubilité diminue avec la température. C'est également une des phases les mieux cristallisées. Elle cristallise sous forme de cristaux hexagonaux plus ou moins développés dans la pâte de ciment, ces cristaux sont bien orientés sous forme de couche dans l'auréole de transition, ou en bordure des bulles d'air. Sa structure cristalline est de type hexagonal. Elle est constituée de plans d'ions calcium (plan ab) en environnement

octaédrique assuré par 3 ions OH^- de part et d'autre du plan, ce qui constitue un feuillet d'hydroxyde qui est répété selon l'axe c (figure 1.2), ce sont des plaquettes hexagonales avec le plan de clivage 001.

En raison de la grande taille de ses cristaux, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ présente une faible surface spécifique. La portlandite peut aussi se trouver à l'état amorphe lorsqu'elle ne trouve pas assez d'espace pour cristalliser.

Le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ n'a que peu d'importance du point de vue de la résistance mécanique mais, par contre, cet hydrate joue un rôle notable pour des questions de durabilité [Prince et al., 2002 et Houst, 1992], car il opère un effet tampon en maintenant un pH basique. La teneur initiale en portlandite est une donnée d'entrée de la plupart des modèles de carbonatation des bétons.

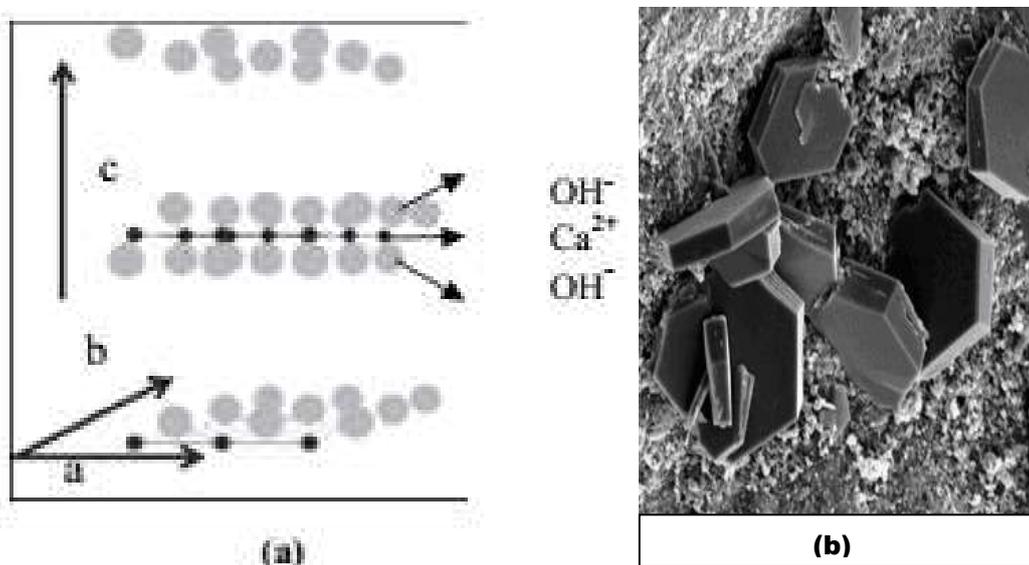


Figure 1.2. Structure cristalline de la portlandite (a) ; image au MEB de cristaux de portlandite (b).

[Dakhmouch, 2009]

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les C-S-H constituent la majeure partie de la phase liante de la pâte de ciment. On parle souvent de gel de C-S-H en se référant à des composés amorphes. Ce sont en fait des composés nanocristallins constitués de particules nanométriques agrégées les unes aux autres (Figure 1.3). Les dimensions typiques de ces particules sont de l'ordre de $(60 \times 30 \times 5) \text{ nm}^3$ [Rimmelé et al., 2008]. Ces nano cristallites de forme lamellaire sont constitués de deux ou trois feuillets avec une étendue d'environ 5 nm comme le décrit le modèle de Feldman-Sereda [Thiery, 2005].

Les silicates de calcium hydratés restent des corps mal définis et mal cristallisés non identifiables par DRX. C'est pour cela que cette phase est souvent appelée « gel », en rapport avec son faible degré de cristallinité et le fait qu'elle soit gorgée d'eau.

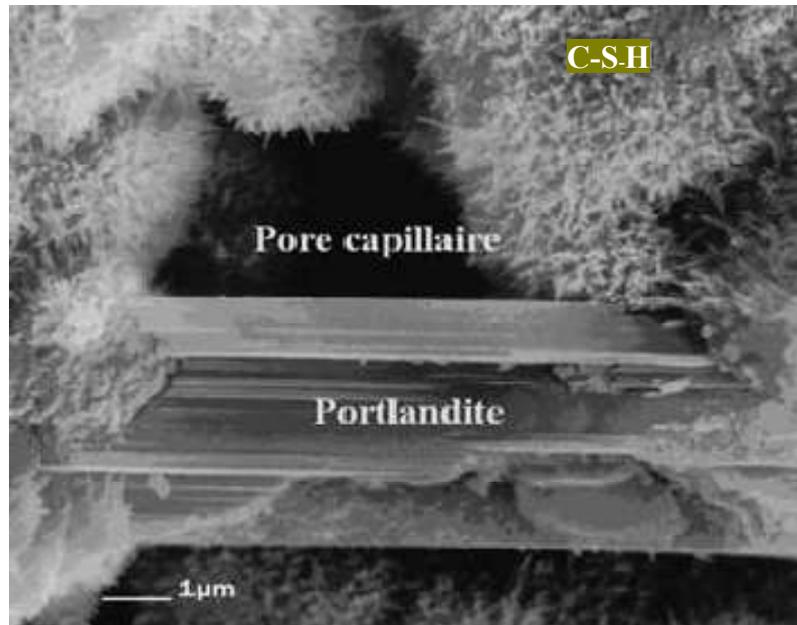


Figure 1.3. Morphologie du C-S-H, image MEB de C-S-H poussant à la surface de grains d'alite [Regourd et al., 1975].

1.3 Le laitier de haut fourneau

1.3.1. Utilisation du laitier et développement durable

Depuis la fin du XXI^{ème} siècle, les conséquences d'origine anthropique sur l'environnement ont été observées à une échelle globale, planétaire. La principale conséquence retenue en est le réchauffement de la planète lié aux émissions de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO₂) ou les oxydes d'azote. Des études ont permis de quantifier ces émissions et d'en évaluer les impacts, permettant ainsi une prise de conscience collective et amenant la ratification du protocole de Kyoto en décembre 1997. La maîtrise des émissions de gaz à effet de serre est donc devenue un enjeu mondial majeur (sommet de Copenhague, décembre 2009) impliquant tous les secteurs d'activités et plus particulièrement ceux concernant la gestion de l'énergie, des ressources naturelles, des matières premières et des transports.

Dans le génie civil, la prise en compte des exigences liées au développement durable induit la réduction des impacts environnementaux tout au long du cycle de vie des ouvrages tout en conservant leur qualité d'usage (fonctionnalités et performances).

L'analyse de cycle de vie du béton (production de matières premières, transports, chantier – mise en œuvre, vie de l'ouvrage, déconstruction, recyclage) montre que les impacts environnementaux des matières premières utilisées pour sa fabrication et sa mise en œuvre sont importants alors que ceux liés à la durée de service sont minimales et que ce matériau offre, en fin de vie, une excellente recyclabilité [Montens, 2009].

Le béton est composé de matières premières naturelles (granulats, eau) et transformées (ciment, adjuvants). Parmi ces composants, le ciment est celui dont la production est non seulement consommatrice de calcaires, d'argiles, de marnes et de combustibles, mais est également à l'origine de la majeure partie des émissions de gaz à effet de serre, dont [Montens, 2009] :

- * plus de 80% sont liés à la phase de production
- * entre 10 et 15 % sont dus à la mise en œuvre
- * entre 2 et 5 % sont attribués au transport.

En 2015, 4,6 milliards de tonnes de ciment ont été produites dans le monde. Au regard de leur valeur ajoutée, la rentabilité des ciments n'est assurée que pour des courtes distances de transport : la consommation des ciments courants correspond à la production locale.

La part principale de la production de gaz à effet de serre de l'industrie cimentière provient du processus chimique de transformation inhérent à la fabrication du clinker (mélange de calcaire et d'argile cuit et broyé) : à partir de 650°C, la formation de la chaux liée à la décarbonatation du calcaire engendre la libération du dioxyde de carbone. Cette réaction chimique représente plus de 80 % des émissions de CO₂ dues à la fabrication des ciments, les 20 % restants sont dus aux transports et aux besoins en énergie des procédés de clinkérisation (combustible) et de broyage. L'industrie cimentière s'implique ainsi fortement dans différentes stratégies permettant de limiter ces émissions de gaz : bien que la production de clinker nécessite de grandes quantités d'énergie (de l'ordre de 4 GJ/t), des diminutions des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) et d'hémioxyde nitreux (N₂O) reconnus comme gaz à effet de serre ont déjà été obtenues grâce à l'optimisation des procédés de production et la modernisation des fours de cimenteries. Le remplacement des traditionnelles énergies fossiles

utilisées pour l'alimentation des fours par des combustibles de substitution est une alternative intéressante : la haute température nécessaire à la clinkérisation dans les fours de cimenteries (environ 1450°C) est obtenue à l'aide de la combustion totale et sans résidus de ces combustibles alternatifs. Le remplacement de ces combustibles permet l'économie de matières premières naturelles d'origine pétrolière et la réduction des émissions de CO₂ fossile au profit de matières renouvelables, de déchets ultimes ou de sous produits industriels tels que les cosses de cafés, les balles de riz, les pneumatiques et huiles usagées, les farines animales, etc. De plus, le recyclage de sous-produits et déchets comme combustible pour la fabrication du clinker en constitue une valorisation qui décharge la collectivité de leur traitement et élimination. La mise en œuvre de ces solutions, entre autres, a permis à l'industrie cimentière de réduire de 20% ses émissions de CO₂ à la tonne de ciment pour la période 1990-2000.

Une autre stratégie permettant de limiter les émissions de CO₂ est l'utilisation d'autres liants hydrauliques que le clinker. L'utilisation de matériaux de substitution, notamment d'origine industrielle, permet d'éviter les émissions de CO₂ liées à la décarbonatation du calcaire lors de la production de clinker. Cette alternative au clinker permet à la fois une réduction des rejets et une économie d'énergie primaire. Les produits les plus couramment utilisés et normés sont :

* les cendres volantes silico-alumineuse ou sulfo-calciqque, recueillies lors du dépoussiérage des gaz résultant de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Elles peuvent être valorisées comme matière première dans le cru (mélange sec ou humide qui sera introduit dans les fours des cimenteries) ou comme ajout au ciment ;

* les fumées de silice, issues de la réduction du quartz dans des fours à arc électriques ;

* les laitiers de haut-fourneau, sous-produit de l'industrie sidérurgique, peuvent être valorisés soit comme granulats ou agrégats lorsqu'ils sont cristallisés, soit comme ajout/substitut au ciment (propriétés hydrauliques latentes) lorsqu'ils sont vitrifiés et granulés dans des proportions maximales de 95% en masse du ciment [NF EN 197-1, 2012]. A ce niveau de substitution, la valorisation, en termes de limitations d'émissions directes de CO₂, est maximale.

D'autres produits sont également étudiés comme :

- Sulfoalumine

- Métakaolin
- Cendres de cosse de riz, canne à sucre...etc.

Cette substitution permet la réalisation de nombreuses nuances cimentaires et ainsi la diversification des performances, la qualité et l'utilisation du produit fini qu'est le ciment. Les nuances cimentaires sont définies par la norme NF EN 197-1 [NF EN197-1, 2012].

1.3.2. Le laitier de haut-fourneau

Le laitier de haut-fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique constitué par la partie non-ferreuse du minerai, la gangue, fondue lors de l'élaboration de la fonte dans les hauts-fourneaux. C'est un matériau minéral formé essentiellement de silicates et aluminosilicates de calcium.

Une des premières utilisations du laitier de haut-fourneau comme liant hydraulique remonte à 1774, lorsque Lorient en a utilisé avec de la chaux pour faire du mortier [ACI, 2003]. En 1862, Emil Langen propose un procédé de granulation du laitier permettant d'aboutir au développement de la production industrielle de laitier de haut-fourneau moulu et activité à la chaux en Allemagne en 1865. L'association du laitier au ciment Portland correspond à la naissance du ciment « métallurgique » en 1880. La construction du métropolitain de Paris en 1889 est un « événement » qui marque le secteur de la construction : le béton utilisé pour ce chantier audacieux comporte du laitier de haut-fourneau moulu. En Allemagne, le ciment au laitier de haut-fourneau obtient son homologation officielle en 1909 [Taylor, 1997] : le laitier est ainsi exploité comme composant du « ciment de fer » contenant jusqu'à 30 % de laitier. Dès le début du XXI^{ème} siècle en Europe, les nombreux hauts-fourneaux d'une industrie sidérurgique en plein essor contribuent à garantir l'approvisionnement en continu de laitier : l'industrie cimentière est alors un partenaire précieux qui élimine un sous-produit considéré à l'époque par l'industrie sidérurgique « sans valeur ajoutée ». La valorisation récente des laitiers de hauts-fourneaux s'explique par le faible impact environnemental qui leur est attribué en plus de leurs propriétés physico-chimiques. Le laitier de haut-fourneau présente donc de multiples intérêts d'origines historiques, environnementales et techniques [Taylor, 1997].

Selon le traitement thermique que le laitier subit lors de son refroidissement, différentes voies de valorisation sont possibles, il peut devenir [Goto et al., 1985] :

- * un agrégat, matériau cristallin gris pierreux ;
- * de la laine de laitier, matériau isolant pour la construction ;
- * du laitier pour ciments, dit laitier granulé de haut-fourneau (amorphe).

Pour pouvoir être utilisé comme substitut au clinker, le laitier de haut fourneau doit être trempé, c'est-à-dire refroidi très rapidement, pour obtenir ses propriétés hydrauliques latentes liées à sa structure vitreuse découvertes par Langen en 1862. Afin d'obtenir cet état vitreux, le laitier est granulé à la sortie du haut-fourneau : il est pulvérisé en gouttelettes (de 3 à 5 mm) et trempé. Actuellement, ce processus de granulation est semi-sec : le laitier est refroidi avec de l'eau et de l'air à l'aide d'un système de tambour rotatif permettant à la fois de réduire la consommation d'eau du procédé et de limiter l'humidité résiduelle [Taylor, 1997]. La composition chimique des laitiers varie selon la nature du minerai, la composition du calcaire, la consommation de coke et le type de fonte fabriquée [Rompaey, 2006]. Les laitiers présentent des proportions de phases cristallisées faibles (5 à 10 %) dont la majeure partie se compose de melilite (solution solide d'akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ et de gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_7$) et de merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) [Nurse et Midgley, 1981]. Ils ne renferment jamais d'oxydes libres tels que FeO , CaO ou MgO [Gourdin, 1980].

Le laitier en fusion a une énergie interne importante (1700 kJ/kg) qui n'est pas dissipée lors d'un refroidissement rapide. Le très bas niveau d'énergie de l'état cristallisé n'est pas atteint et le laitier ainsi vitrifié possède une énergie interne plus élevée qu'à l'état cristallin, ce qui le rend plus réactif chimiquement [Rompaey, 2006]. Les propriétés hydrauliques des laitiers sont dites latentes, il est donc nécessaire d'activer ces laitiers pour les rendre réactifs vis-à-vis de l'eau. Cette réactivité dépend de plusieurs facteurs fortement corrélés entre eux [Hewlett, 2004] :

- la composition chimique ;
- la structure du verre. Le verre possède un ordre local figé par la trempe (échelle atomique), mais ne possède pas de structure ordonnée à grande distance comme les cristaux ;
- la finesse de mouture du laitier. Pour amorcer ses réactions d'hydratation, le laitier a besoin d'un activateur permettant d'élever le pH de la solution avec laquelle il est en contact, ce rôle est généralement joué par la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) issue du clinker [Hewlett, 2004].

1. 3. 3. Hydratation des ciments au laitier de haut de fourneau

Les réactions d'hydratation du laitier sont des réactions de dissolution du verre par attaque hydroxylique, c'est à dire par réaction avec des ions OH^- se trouvant dans la solution interstitielle (eau de gâchage). C'est une différence fondamentale par rapport à l'hydratation du clinker : l'hydratation du laitier nécessite un milieu basique pour être initiée, l'effet est notable lorsque le pH est supérieur à 12. De ce fait, ils réagissent moins rapidement avec l'eau.

L'hydratation du laitier nécessite donc la présence d'un « activateur » qui peut être soit une base forte (chaux, soude), soit un sel d'alcalin d'acide faible (carbonate, aluminat ou métasilicate de sodium) ou encore un sulfate tel que le gypse ou l'anhydrite. Après consommation de l'activateur, la réaction de dissolution du laitier peut tout de même se poursuivre grâce à l'équilibre de dissolution – précipitation de l'hydroxyde de calcium maintenant un pH de l'ordre de 12.5 – 12.6 [Taylor, 1997]. La portlandite et le sulfate de calcium sont ainsi les activateurs les plus typiques de l'hydratation du laitier [Taylor, 1997]. Ils ont un rôle de catalyseur de l'attaque du verre mais également de réactif dans les réactions de formation des hydrates.

L'équation de la réaction d'hydratation du laitier correspond à :



Équation 1.11

Dans les CEM III, ce sont les ions Ca^{2+} et OH^- provenant de l'hydratation du clinker qui activent la dissolution du laitier et permettent de former des silicates de calcium hydratés (Eq. 1.11). C'est ce que l'on appelle la réaction pouzzolanique. C'est une réaction secondaire qui se produit entre la chaux libérée par la réaction principale (produit hydraulique : dans notre cas le clinker) et les produits silicoalumineux (laitier, cendres volantes, pouzzolanes artificielles et naturelles). Proportionnellement à la quantité de laitier, cette réaction consomme la chaux et diminue la proportion de portlandite pour former une quantité plus importante de C-S-H de type hydrocalcite et de types jennite ou tobermorite (figure 1.4) [Lothenbach et al., 2011]. Avec l'augmentation de la proportion de laitier dans le mélange, on remarque également la diminution de la portlandite qui disparaît au-delà de 50 % de laitier, la diminution de la quantité d'ettringite, l'apparition de la strätlingite aux alentours de 75-80 % de laitier et l'augmentation de la proportion de laitier n'ayant pas réagi.

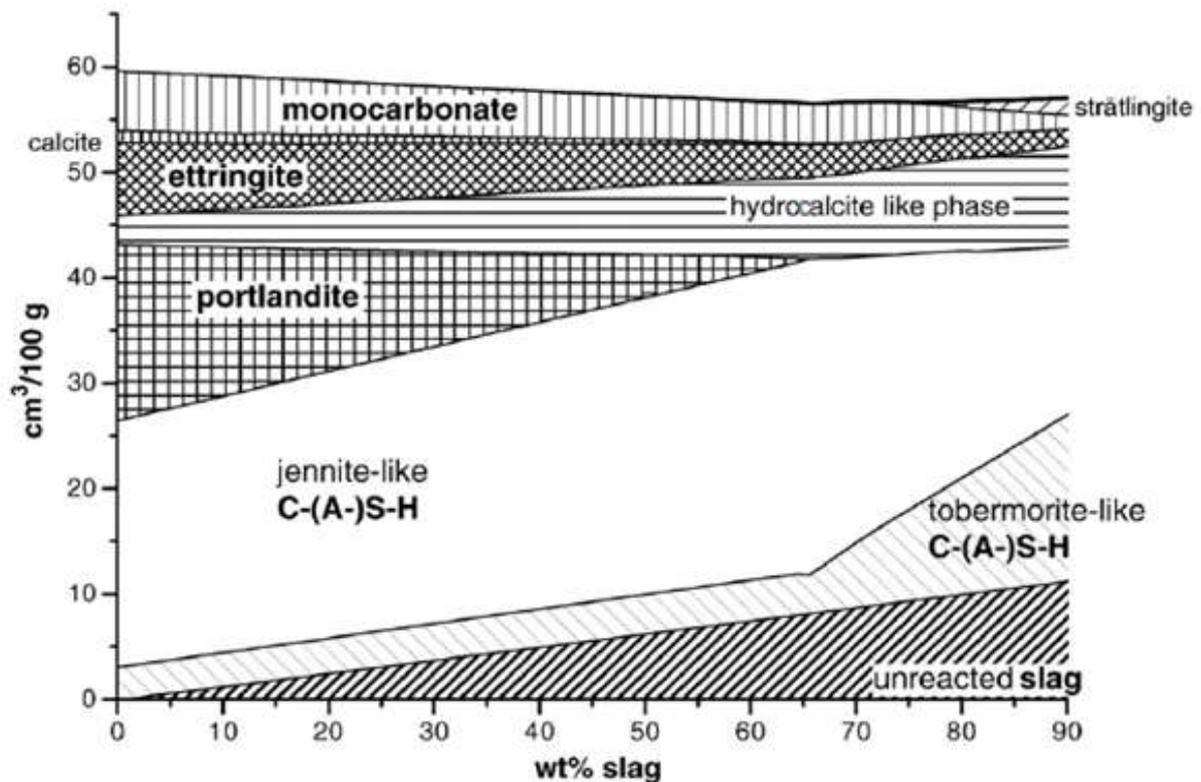


Figure 1.4. Volumes des différents hydrates formés après hydratation complète du ciment Portland dans un mélange de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau en fonction de la proportion de laitier de haut-fourneau, modèle proposé par Lothenbach [Lothenbach et al., 2011]

Les différentes espèces issues de l'attaque de la matrice vitreuse du laitier par les ions OH^- et autres ions alcalins sont présent dans l'eau sous la forme d'ions Ca^{2+} , $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ et $[\text{H}_4\text{AlO}_4]^-$. Les liaisons $\text{Ca} - \text{O}$ étant plus faibles que les liaisons $\text{Si} - \text{O}$ et $\text{Al} - \text{O}$, les concentrations en ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle sont plus élevées que celles des espèces $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ et $[\text{H}_4\text{AlO}_4]^-$. Ainsi, une couche d'hydrates (gel de C-S-H) se forme immédiatement à la surface des grains de laitier et limite très fortement le déroulement ultérieur de l'hydratation : cette couche inhibe la pénétration de l'eau vers le laitier anhydre et retarde sa dissolution [Rompaey, 2006]. Les ciments au laitier s'hydratent donc plus lentement que ceux au clinker et encore plus difficilement aux basses températures ($T < 20^\circ\text{C}$). Comparée à celle de clinker, l'hydratation du laitier se manifeste par un épaissement plus lent des produits d'hydratation autour des grains anhydres et un développement plus faible des résistances initiales [Rahhal and Talero, 2005; Wu et al., 1983].

1.3.4. Avantages des ciments au laitier

Les avantages des ciments au laitier comprennent non seulement des économies d'énergie et de la réduction de la pollution par rapport à la production de clinker, mais aussi une plus grande résistance mécanique à long terme [Sersale et al., 1980] et une plus grande durabilité que le ciment Portland ordinaire grâce à sa structure à pores plus fins [Moon et al., 2006]. Plus spécifiquement, ces ciments sont très résistants aux sulfates [Mangat et al., 1992] et à l'alcali-granulat [Smolczyk, 1974], tout en présentant un taux de diffusion de chlorure inférieur à celui des ciments Portland [Moon et al., 2006]. Cependant, les ciments au laitier présentent également une faible résistance au jeune âge et une moindre résistance à la carbonatation que les ciments Portland. Les ciments au laitier ont également des valeurs de chaleur d'hydratation inférieures à celles des OPC et les processus de réaction impliqués dans leur hydratation sont plus complexes [Richardson et al., 1992, Escalante-Garcia et al., 1998]. Dans ces ciments, le Ca(OH)_2 libéré par hydratation du C_3S active l'hydratation des laitiers.

1.4 Rhéologie des pâtes et des mortiers de ciment

Les pâtes et les mortiers de ciment sont abordés ici du point de vue de la rhéologie, c'est-à-dire de leur capacité à s'écouler. Pour cela, la notion d'ouvrabilité et les besoins de la caractérisation rhéologique des matériaux cimentaires sont expliqués, les notions fondamentales de l'écoulement de la matière sont ensuite présentées et enfin l'influence des réactions d'hydratation sur la rhéologie des pâtes de ciment est abordée.

1.4.1. Notion d'ouvrabilité

L'ouvrabilité est la propriété du béton fraîchement mélangé ; elle caractérise la facilité avec laquelle il peut être malaxé et mis en place, ainsi que l'homogénéité de sa consolidation et la qualité finale de l'ouvrage au moment du décoffrage [Neville et Aitcin, 1998]. Elle détermine la capacité du béton à être transporté, pompé et mis en place. Elle informe également sur sa fluidité, sa consistance, sa stabilité et sa tendance à la ségrégation [Griesser, 2002].

Toutes ces notions sont largement utilisées dans l'industrie du béton. Elles reposent cependant sur des observations qui peuvent contenir une bonne part de subjectivité et différer d'un expérimentateur à l'autre.

Des essais normalisés d'évaluation de l'ouvrabilité ont été développés afin de caractériser et classer les différents types de mélanges cimentaires. Ils entrent dans le domaine d'application de la rhéologie : «la science de la déformation et de l'écoulement de la matière» [Ferraris et al., 2001]. Cependant, ces méthodes sont le plus souvent qualitatives et ne représentent que partiellement les propriétés intrinsèques du matériau. C'est pourquoi la rhéométrie des pâtes, mortiers et bétons gagne en importance afin de fournir aux professionnels du béton des données plus complètes sur les propriétés d'écoulement du matériau frais.

1.4.2. Propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires

Les fluides peuvent être classés en différentes catégories selon leurs propriétés d'écoulement. Les principaux types de fluides connus et leurs lois d'écoulement associées sont présentés ci-dessous. Ensuite, le cas particulier des pâtes et mortiers de ciment est abordé.

Les différents types d'écoulement de la matière

Les propriétés rhéologiques des différents fluides sont définies selon l'allure de leur courbe d'écoulement, ou rhéogramme, qui représente l'évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les différents écoulements sont réunis à la figure 1.5. La contrainte de cisaillement représente la résistance que la substance oppose au mouvement de cisaillement et a la dimension d'une pression. La vitesse de cisaillement est la variation de la vitesse du mouvement à l'intérieur de l'échantillon et s'exprime en s^{-1} .

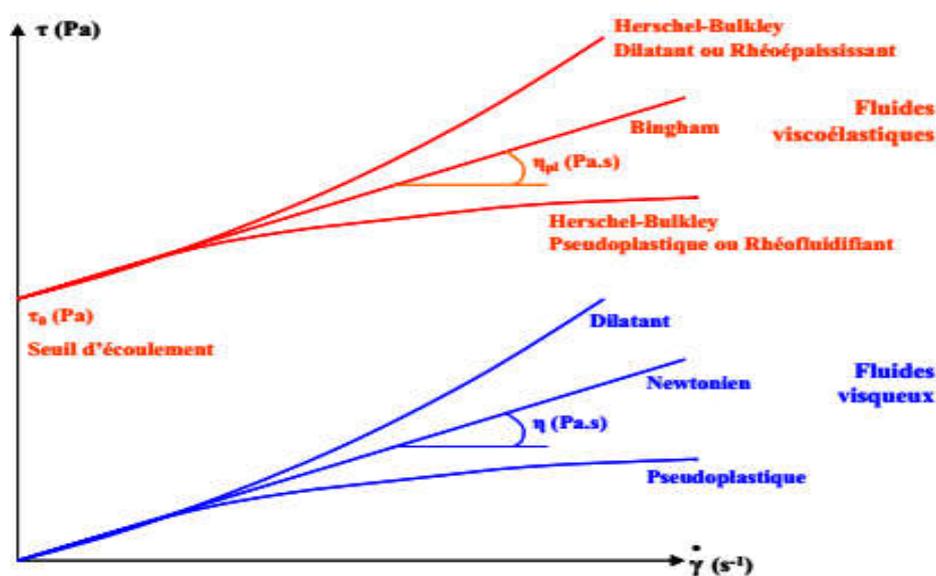


Figure 1.5. Les différents types d'écoulement de la matière.

Les fluides viscoélastiques ne commencent à s'écouler qu'une fois que l'intensité de la force extérieure appliquée a dépassé une certaine valeur. La valeur minimum que doit présenter la contrainte de cisaillement pour que de telles substances s'écoulent est appelée le seuil d'écoulement, lequel représente la résistance à l'écoulement du matériau [Griesser, 2002].

Lorsque la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil d'écoulement, le fluide se comporte comme un solide élastique pouvant se déformer de façon réversible selon la loi de Hooke. Par contre, dès que la contrainte de cisaillement dépasse le seuil d'écoulement, le matériau se comporte comme un fluide visqueux et s'écoule d'une façon irréversible [Ferraris et al., 2001].

Écoulement des pâtes et des mortiers de ciment

La quantité d'eau nécessaire pour hydrater complètement les phases minérales d'un ciment Portland ordinaire est d'environ 30 % massique, soit un rapport E/C de 0,30 [Jolicoeur et Simard, 1998]. Or, la maniabilité d'un béton exige une teneur en eau supérieure. La pâte de ciment est donc une suspension concentrée. La structure interne de cette suspension est due aux forces électrostatiques qui s'établissent entre les particules de ciment et qui conduisent à leur floculation.

Les forces mises en jeu ont pour origine les différentes charges de surface portées par les grains de ciment. Ces charges sont créées soit par une désorganisation de la surface consécutive au broyage, soit par la formation de la double couche ionique due aux réactions d'hydratation [Regourd, 1982].

L'écoulement des pâtes et des mortiers de ciment frais est donc similaire à celui de toutes les autres suspensions de particules. Il est décrit, dans beaucoup de cas, avec une précision suffisante par le modèle de Bingham [Griesser, 2002 ; Leemann et Winnfeld, 2007] (équation 1.12) pour les suspensions viscoélastiques. Un seuil d'écoulement doit être franchi pour initier le mouvement, au-delà le système cimentaire se comporte comme un fluide visqueux dont la contrainte de cisaillement évolue linéairement avec la vitesse de cisaillement. Le seuil d'écoulement correspond ici à la force minimum à appliquer pour vaincre l'agglomération des particules de ciment en raison de leurs différentes charges de surface [Leemann et Winnfeld, 2007].

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} * \dot{\gamma}$$

Équation 1.12

La composante principale du point de vue rhéologique est la pâte de ciment. Elle représente la seule phase capable de s'écouler à proprement parler. En effet, elle joue le rôle de

lubrifiant entre les différents granulats et permet ainsi la mise en œuvre des mortiers et des bétons. Les exigences relatives à la qualité d'une pâte de ciment sont donc importantes. D'un côté, sa viscosité doit être suffisamment faible pour obtenir un écoulement satisfaisant du matériau, d'un autre côté, elle doit être assez élevée pour que le système présente une bonne cohésion limitant la tendance à la sédimentation des grosses particules et produisant ainsi une suspension stable [Blask, 2002 ; Edwige, 2010].

La pâte de ciment est donc essentielle pour la fluidité des matériaux. La façon dont elle évolue dans le temps et sous l'influence des réactions d'hydratation a une répercussion directe sur les propriétés rhéologiques des systèmes cimentaires.

1.5 Les superplastifiants

1.5.1. Introduction

Les grains de ciment Portland présentent un grand nombre de charges électriques sur leurs surfaces, si bien que lorsqu'ils rentrent en contact avec un liquide aussi polaire que l'eau, ils ont tendance à flocculer [Kubens, 2010]. L'action mécanique des malaxeurs et des gros granulats durant le malaxage du béton n'est pas suffisante pour éliminer complètement ce phénomène de floculation des grains de ciment. Cette formation de floccs stables empêche la dispersion uniforme des grains de ciment et emprisonne à l'intérieur des floccs une certaine quantité d'eau qui n'est plus disponible pour lubrifier le mélange.

Pour obtenir une bonne ouvrabilité, il faut ajouter beaucoup plus d'eau qu'il n'en faut pour hydrater les grains de ciment. L'addition de cette eau de maniabilité produit une pâte de ciment hydratée poreuse. Deux effets néfastes peuvent alors apparaître: une perte de résistance et une augmentation de la perméabilité ; ces effets diminuent la durabilité du béton [Aitcin, 1994].

D'un point de vue technologique, un ciment idéal serait donc un ciment où la seule quantité d'eau nécessaire à l'hydratation des grains de ciment suffirait, dans un premier temps, pour obtenir un mélange suffisamment maniable pour se mettre facilement en place. Une fois la mise en place terminée, l'eau de gâchage remplirait alors son rôle chimique, c'est-à-dire celui d'hydrater les grains de ciment en une masse de porosité minimale puisque la moindre goutte

d'eau introduite initialement dans le béton se trouverait finalement liée chimiquement aux grains de ciment.

Comme il est impossible d'avoir un ciment qui ne floccule pas, la solution est de lutter contre cette tendance qu'ont les grains de ciment à flocculer. Ainsi, pour diminuer la quantité d'eau de gâchage qu'il faut ajouter, les fabricants d'adjuvants ont développé des molécules déjà bien connues pour leurs propriétés dispersantes.

1.5.2. Historique

L'introduction des superplastifiants dans le béton a été le fruit du hasard. Du noir de charbon avait été ajouté au béton pour changer la couleur de la ligne médiane d'une autoroute à trois voies. Cela a dégradé la maniabilité du béton, un dispersant a donc été introduit pour contrecarrer l'effet du noir de charbon. Le béton, une fois pris, se caractérisait par des propriétés qui indiquaient l'influence positive du dispersant [Dodson, 1990]. Les ouvriers avaient probablement ajouté moins d'eau en raison de la dispersion accrue, et le matériau durci avait montré une résistance supérieure [Kirby et al., 2004].

Les lignosulfonates, obtenus par traitement du bois avec le bisulfite, sont utilisés en tant que dispersants vers 1950. Cependant, ce sous-produit de l'industrie de la pâte à papier contient du glucose qui retarde fortement la prise. Ces molécules organiques ne sont pas très longues, donc leur effet neutralisant sur les particules de ciment sera plus ou moins local. En utilisant de tels adjuvants, la réduction de la quantité d'eau de gâchage se trouve entre 8 et 10 %, ce qui est nettement insuffisant pour éliminer totalement l'eau excédentaire (non nécessaire à l'hydratation du ciment) [Dakhmouche, 2009].

La découverte au début des années 60 par les japonais (1962) et les allemands (1964) des propriétés dispersantes des lignosulfonates modifiés (LMS), des polynaphtalènes sulfonates (PNS) et des polymélamines sulfonates (PMS) ont permis à la technologie du béton de progresser. Il est devenu possible de fabriquer des bétons fluides, même avec moins d'eau qu'il n'en faut pour hydrater le ciment, donc de fabriquer des bétons de très faible rapport E/C et faciles à mettre en place.

Dans les dernières décennies, une nouvelle famille de produits à base de polymères carboxyliques, acryliques ou de polyéthylène a été proposée et utilisée. Ces polymères qui ne contiennent pas de groupes sulfoniques, avec leurs molécules de longues chaînes latérales

sont plus efficaces que les PMS et PNS. Ils ont été développés pour l'utilisation dans l'industrie du béton où qualité, durabilité, performance et ouvrabilité sont requises.

1. 5. 3. Produits de base - classification

Les superplastifiants sont des polymères organiques composés de groupes hydrophobes et d'autres hydrophiles. La synthèse de ces polymères hydrosolubles est réalisée par une opération complexe de polymérisation produisant de longues chaînes de molécules de masses moléculaires élevées. Ce procédé se révèle relativement cher. Ils présentent aussi une faible teneur en impuretés. La tendance actuelle est de les classer d'après leur composition et leur mode de préparation en quatre catégories [Collepari, 1998].

- 1^{ère} catégorie : lignosulfonates de calcium ou de sodium modifiés (LMS). On sait que les lignosulfonates proviennent de l'industrie de la pâte à papier. Ce sont des produits tensio-actifs utilisés comme réducteurs d'eau. On peut les utiliser comme fluidifiants à condition d'opérer une sélection (poids moléculaire élevé, faible teneur en sucre) et de faire subir un certain nombre de traitements : précipitation, neutralisation, ultrafiltration (pour augmenter le poids moléculaire), fermentation (pour éliminer les sucres). Cet adjuvant est commercialisé sous la forme d'un liquide de couleur brun foncé de pH environ 7.5.

- 2^{ème} catégorie : condensé de mélamine sulfonate et de formaldéhyde (MSF). Ce superplastifiant résulte de la réaction entre une résine de mélamine et du formaldéhyde, suivie d'une sulfonation avec une solution bisulfite de sodium. On obtient par polymérisation un « polycondensé » d'un poids moléculaire voisin de 30000. Ce produit est disponible soit à l'état de poudre, soit en solution aqueuse à 20 % d'extrait sec. Le plus souvent, c'est sous forme liquide qu'il est utilisé : liquide clair, légèrement laiteux, ne contenant ni sucre, ni chlorure, de pH compris entre 8 et 9.

- 3^{ème} catégorie : condensé de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde (NSF) Il résulte de la réaction entre le naphthalène et le formaldéhyde, suivie d'une sulfonation et d'une neutralisation par la soude caustique. Les produits commerciaux se présentent sous la forme d'une solution aqueuse de 20 à 40% d'extrait sec, de couleur brune et de pH d'environ 9.

- 4^{ème} catégorie : nouvelles molécules à base de polymères carboxyliques Ce sont des adjuvants non chlorés d'une nouvelle génération chimique à base de polymères acryliques, carboxyliques. Le groupe actif anionique est COO^- . Ces polymères ne contiennent pas de

groupes sulfoniques, avec leurs molécules de longues chaînes latérales et un poids moléculaire élevé (≥ 40000), ils arrivent à réduire l'eau d'environ 30 à 40 % ; leur particularité est le maintien de l'ouvrabilité durant de longues heures sans provoquer d'effet retardateur [Dakhmouche, 2009].

1. 5. 4. Utilisation, adsorption et mode d'action des superplastifiants

L'utilisation de superplastifiant dont l'action est schématisée sur les figures 1.6 et 1.7, permet de privilégier soit l'action « réduction d'eau » ou « l'effet fluidification » ou bien les deux, ensemble.

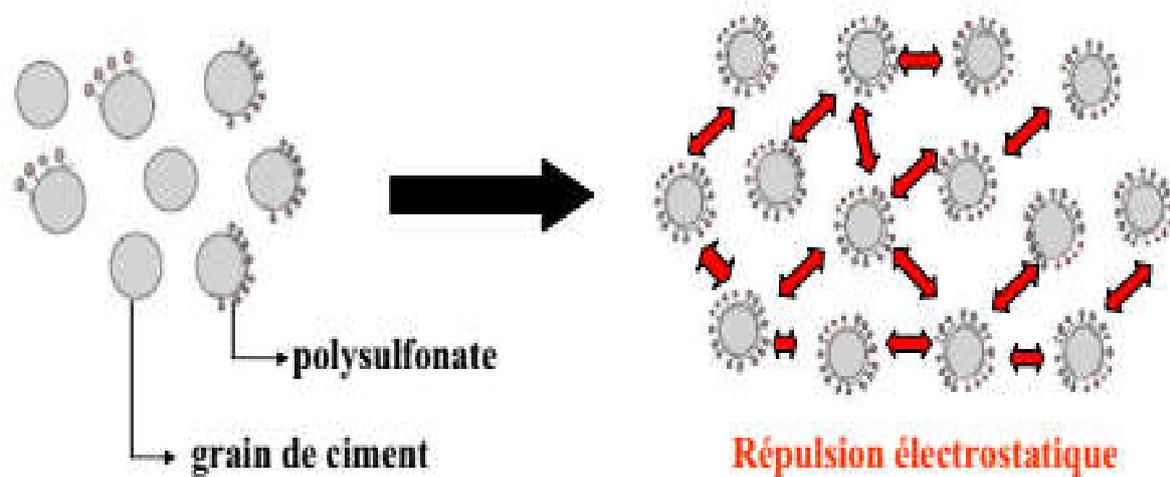


Figure 1.6. Dispersion des grains de ciment par répulsion électrostatique [Edwige, 2010].

Plank et al (2010) constate qu'aux premiers stades de l'hydratation du ciment, les adjuvants anioniques sont préférentiellement adsorbés sur les phases aluminates. L'adsorption de superplastifiant par les C_3A et C_4AF purs est plus importante que par du C_3S et du C_2S purs. La plupart des travaux effectués sur l'hydratation du C_3A influencée par la présence des adjuvants concluent que l'hydratation du C_3A est retardée par les superplastifiants [Popova, 2000].

Hanehara (1999) et Li et al (2012) ont observé que l'adsorption des superplastifiants est plus importante pour les ciments présentant un taux en C_3A élevé et en concluent que l'adsorption des superplastifiants a lieu de façon préférentielle sur cette phase. Ces auteurs omettent cependant de préciser si l'adsorption observée a effectivement lieu sur la phase anhydre C_3A ou bien sur ces ou l'un de ces hydrates [Plank et al., 2005]. D'autres auteurs tel que Spiratos

et al (2003) semblent s'accorder sur le fait que les superplastifiants s'adsorbent de manière décroissante selon la séquence : $C_3A > C_4AH_{13} > C_3AH_6$.

Rixom (1999) a mesuré l'adsorption des superplastifiants sur des phases pures les plus stables qu'il a synthétisées sans prendre en considération le C_3A du fait de sa grande réactivité. Il a pu mettre en évidence que les superplastifiants s'adsorbaient de façon préférentielle sur les hydrates du fait de leurs plus grandes surfaces spécifiques et il a établi un classement qui reflète l'évolution des surfaces spécifiques des minéraux : $CSH > Ca(OH)_2 > C_3AH_6 > Ettringite > Monosulfoaluminate \gg C_3S$ (classement par ordre décroissant du pouvoir adsorbant).

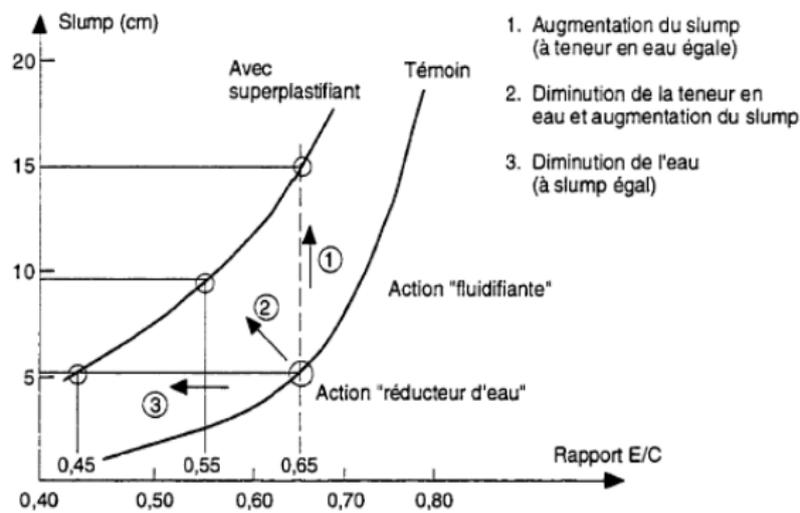


Figure 1.7. Utilisations des superplastifiants [Dreux et Festa, 1998]

En raison des compositions chimiques différentes, les particules de ciment peuvent présenter des charges différentes. Les charges opposées vont s'attirer les unes les autres. Les particules de ciment vont flocculer et augmenter la viscosité.

Les molécules des superplastifiants viennent se fixer par adsorption à la surface du ciment. Ces superplastifiants peuvent agir soit:

- Par formation d'une couche lubrifiante [Rixom, 1999], séparant les grains les uns des autres. Il suffit d'une très faible quantité de superplastifiant pour recouvrir d'une couche de quelques molécules d'épaisseur certains "sites" préférentiels des grains. Les particules de ciment se déplacent alors plus facilement les unes par rapport aux autres sans avoir à vaincre des forces plus élevées de cisaillement, comme c'est le cas d'une agglomération des grains;
- Par répulsion [Uchikawa, 1997], les adjuvants neutralisent les différentes charges des particules et donnent la même charge électrostatique à chaque grain de ciment. Ces charges

de même signe vont créer des forces répulsives entre les particules pour empêcher le contact entre les grains de s'opérer et amener une défloculation de ces grains; En réduisant la tension superficielle de l'eau par rapport au ciment et aux éléments les plus fins ; par un mécanisme d'actions successives.

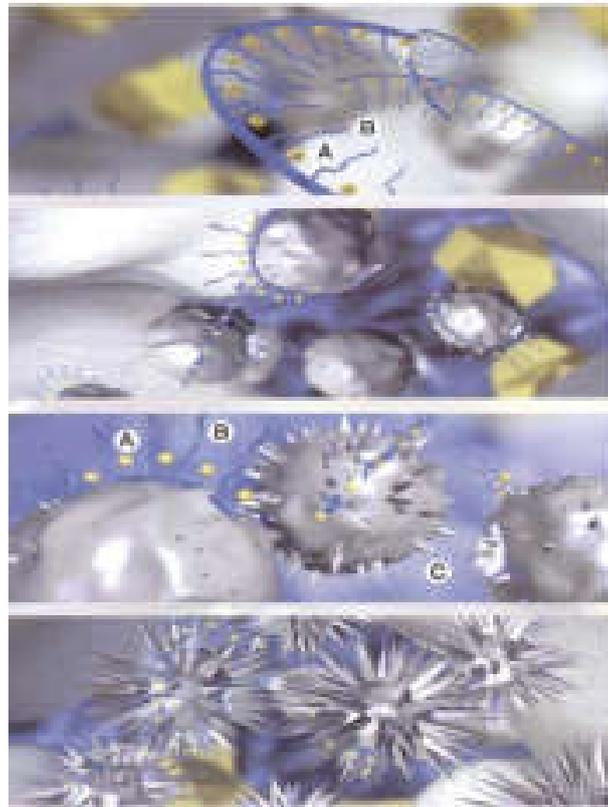


Figure 1.8. Mécanismes d'action d'un superplastifiant à base de polycarboxylates. [Dakhmouche, 2009]

Les superplastifiants à base de polymères carboxyliques se différencient des superplastifiants traditionnels par une action liant la répulsion électrostatique et l'effet stérique (figure 1.8) [Dakhmouche, 2009]. C'est en créant un obstacle physique au rapprochement des particules de ciment grâce à la longueur des chaînes latérales des polymères que l'encombrement spatial améliore l'état dispersé (figures 1.9 et 1.10). Cette réaction est la combinaison de deux actions successives qui permettent de s'opposer à la perte de l'ouvrabilité dans le temps. Dès l'incorporation du superplastifiant dans le mélange cimentaire, une première partie agit immédiatement et la seconde est présente mais inactive. L'hydratation du ciment, qui se déroule normalement, fait évoluer le pH du mélange vers la basicité, ce qui provoque la libération progressive des molécules complémentaires. Celles-ci travaillent de la même manière que les premières et prolongent donc la dispersion, évitant ainsi la perte d'efficacité dans le temps [Spiratos et al., 2003].

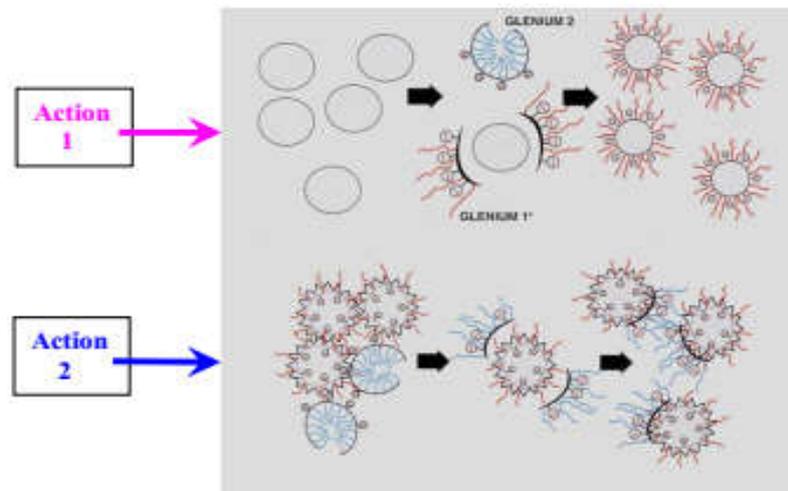


Figure 1.9. Mécanisme d'action successive (exemple de SP à base de polycarboxylates)

[Edwige, 2010].

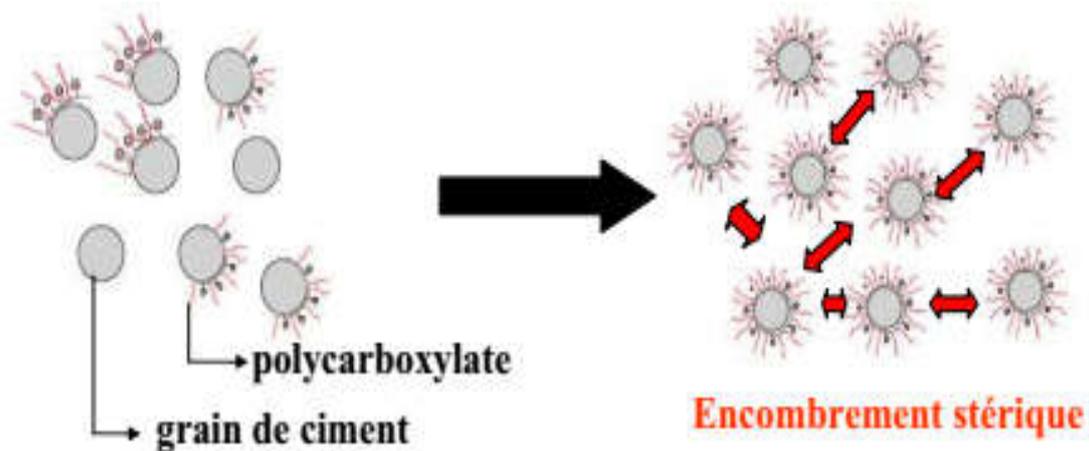


Figure 1.10. Dispersion des grains de ciment par l'encombrement stérique [Edwige, 2010].

1. 5. 5. Paramètres influants

Influence de la masse moléculaire du superplastifiant

L'adsorption du superplastifiant dépend de sa masse moléculaire : lorsqu'elle augmente, l'adsorption et l'effet fluidifiant augmentent simultanément [Tagnit-Hamou et al., 1993]. La masse moléculaire du NSF peut varier de 2000 à 50000 Da et celle du MSF de 7900 à 20000 Da [Rixom et al., 1999]. Elle dépend des conditions de préparation par polycondensation.

L'effet fluidifiant du superplastifiant dépend de sa masse moléculaire. Cependant, Ferrari et al. (2012) trouvent que le superplastifiant NSF de masse moléculaire comprise entre 6000 et 8000 Da exerce un meilleur effet fluidifiant sur les ciments utilisés. Ils ont remarqué une diminution de l'efficacité fluidifiante pour des masses moléculaires supérieures à 8000 Da

dans le cas de deux ciments riches en CA3 (9 % et 10,5 %). Les résultats de Flatt (2012) confirment que certains polymères NSF de haute masse moléculaire ne fluidifient pas les suspensions de ciment. L'effet de la masse moléculaire dépend ainsi de la composition du ciment [Flatt, 2012].

Influence du dosage en superplastifiant

L'incorporation du superplastifiant dans le ciment conduit à une augmentation de la fluidité des pâtes de ciment. Paillère et al. (1990) mettent en évidence l'existence de trois plages de dosages influençant le maintien de la maniabilité du béton:

- Une plage de faibles pourcentages d'adjuvant inférieurs à 1 % d'extrait sec : Dans cette plage, le maintien de la maniabilité est faible, sa durée maximale étant de 15 min;
- Une plage de pourcentages élevés en adjuvant : Elle concerne des dosages en superplastifiant supérieurs à 1 % et pouvant atteindre jusqu'à 3 % en extrait sec. On constate ici un phénomène de refluidification du matériau hydraulique en fonction du temps, c'est-à-dire une augmentation de l'effet fluidifiant au cours du temps (après repos).
- Une plage de pourcentages très élevés en adjuvant : Les valeurs sont supérieures à 3 ou 4% d'extrait sec. Dans cette plage, le maintien de la maniabilité est très faible.

L'addition du superplastifiant conduit également à un retard de l'hydratation du ciment, donc à un ralentissement du dégagement de la chaleur d'hydratation et à une augmentation du temps de prise. L'effet retardateur du superplastifiant est étroitement lié aux dosages de ce produit. Il augmente graduellement lorsque la concentration en superplastifiant augmente. Ce retard est dû, d'une part, à l'adsorption du superplastifiant sur le C₃A, ce qui empêche le contact de l'eau avec ce composé et, d'autre part, à la formation des particules plus fines d'ettringite dont la texture est plus dense en présence de superplastifiant. Plus l'adsorption est forte, plus le retard est amplifié. Ce dernier est plus marqué par la faible teneur en C₃A du ciment [Massaza et Gosta, 1980]. L'effet retardateur du superplastifiant contribue à l'intensification de son effet plastifiant. Un retard important peut entraîner une réduction de la résistance à la compression aux jeunes âges (à 1 jour) [Jolicoeur et al., 1998].

Influence du contre ion

Les résultats de Jolicoeur et al. (1998) ont montré que l'effet fluidifiant du polynaphtalène sulfonate dépend du type de contre-ion de ce superplastifiant. La présence des ions calcium

diminue l'effet fluidifiant du NSF par rapport aux ions sodium. En revanche, l'effet retardateur du superplastifiant est indépendant du type de contre-ion.

Spiratos et al. (2003) ont noté que les polynaphtalènes sulfonates (M-NSF) dont le contre ion (M) est un alcalin (monovalent inorganique) présentent tous un effet semblable sur la viscosité et le temps d'écoulement des suspensions étudiées. Par contre les contre-ions alcalino-terreux (divalents inorganiques) et les contre-ions organiques ont tous un effet particulier sur l'efficacité du polymère : soit sur la fluidité initiale, soit sur la perte de fluidité en fonction du temps.

Influence du mode d'introduction du superplastifiant

Le mode d'introduction du superplastifiant peut également influencer la fluidité des pâtes de ciment et la vitesse d'hydratation durant la période dormante. Le superplastifiant est généralement plus efficace lorsque son addition est différée [Collepari, 1998], ou fractionnée (une fraction 1/3 dans l'eau de gâchage et 2/3 à la fin du malaxage) [Paillère et al., 1990].

Collepari, (1998) observent que l'addition différée du superplastifiant (2 min 30 après mélange eau-ciment) conduit à une augmentation de la fluidité. Paillère (1980) signalent que les polymères de synthèse incorporés en différé (30 min et plus après fabrication des mélanges hydrauliques) présentent un effet fluidifiant très élevé.

Chiocchio et Paolini (1985) rapportent que l'addition différée du superplastifiant (NSF ou MSF) de quelques minutes augmente la fluidité par rapport à une addition dans l'eau de gâchage. Dans ce cas, la diminution de l'ouvrabilité en fonction du temps est faible et la nature du superplastifiant n'influence pas ce changement de fluidité au cours du temps. Le moment d'addition optimal est de deux minutes après le mélange eau-ciment. Il correspond au début de la période dormante de l'hydratation du ciment (sans adjuvant).

Dans le cas de l'addition du superplastifiant dans l'eau de gâchage, le polymère est sensiblement adsorbé sur le ciment et le sulfate de calcium. Ainsi, seulement une faible quantité de superplastifiant reste disponible dans la solution interstitielle et son effet dispersant sur C_3S et C_2S est alors considérablement réduit. De plus, le sulfate de calcium ne peut plus réagir pleinement avec le C_3A pour réguler la prise éclair, ce qui dégrade l'ouvrabilité. En revanche, une addition différée de quelques minutes laisse un temps suffisant aux sulfates pour former une coquille d'ettringite qui bloquera temporairement l'hydratation du ciment avant que le superplastifiant ne soit introduit. Les molécules de

superplastifiant n'entrent donc pas en compétition avec le sulfate de calcium pour réagir avec le C_3A , elles demeurent disponibles pour disperser le C_3S et le C_2S . Paillère et al. (1990) montrent l'intérêt de l'addition fractionnée du superplastifiant: une fraction dans l'eau de gâchage, l'adjuvant jouant son rôle de plastifiant réducteur d'eau, et la fraction restante à la fin du malaxage, voire avant la mise en œuvre des bétons, l'adjuvant jouant alors son rôle fluidifiant.

Un superplastifiant qui serait efficace indépendamment du mode d'introduction serait mieux apprécié dans les centrales pour béton prêt à l'emploi ou de préfabrication afin de réduire la variabilité du slump du béton frais comme le cas pour les superplastifiants à base de polymères acryliques [Spiratos et al., 2003].

1.5.6. Applications des superplastifiants

Depuis leur apparition, les superplastifiants ont trouvé de nombreuses applications dans l'industrie de la construction. Dans un premier temps, les performances technologiques réalisées dans la fabrication du béton sont expliquées. Dans un deuxième temps, les nouveaux bétons développés, entre autres, grâce à l'essor des superplastifiants, sont décrits. Enfin, les avantages économiques et écologiques directement et indirectement issus de l'emploi des superplastifiants sont présentés.

Performances technologiques des superplastifiants

L'emploi des superplastifiants permet de nombreuses améliorations techniques et technologiques tout au long du processus de fabrication du béton. La maniabilité élevée associée à une bonne cohésion du matériau facilite les différentes étapes de la mise en œuvre

Si la quantité d'eau n'est pas trop diminuée, le pompage du béton peut être réalisé avec des vitesses plus rapides, sur des distances plus longues et à des hauteurs plus élevées, tout en diminuant la pression de 20 à 30 %.

La mise en place nécessite moins de vibrations, voire aucune dans le cas des bétons autocompactants ou autoplaçants, d'où une économie de temps, de main d'œuvre et de matériel. Le béton peut être placé dans des endroits difficiles d'accès grâce à sa grande fluidité obtenue, ce qui serait impossible avec un béton classique.

Des avantages sont aussi apportés sur le long terme :

Les armatures sont parfaitement enrobées, même dans les éléments qui en possèdent un taux élevé, ce qui réduit considérablement les risques de corrosion.

Les résistances mécaniques et la durabilité des bétons sont augmentées du fait de la faible porosité du matériau produit avec un volume réduit d'eau de gâchage. Les différents superplastifiants présentent des performances différentes lorsqu'ils sont utilisés en présence d'un même ciment.

Avantages économiques et écologiques

L'utilisation des superplastifiants contribue, directement et indirectement, à la réduction des coûts économiques et environnementaux de la production des bétons. D'après Perche (2004), les avantages obtenus sont les suivants :

Réduction de la consommation d'eau, valorisation des coproduits industriels, diminution des émissions de CO₂ et économies d'énergie

1.6 Conclusion

À l'issue de cette étude bibliographique, qui constitue une restitution des caractéristiques connues des matériaux entrant dans la composition des combinaisons ciment/superplastifiant, les points suivants peuvent être soulignés :

➤ Le ciment Portland est un matériau inorganique polyphasique. Il est principalement composé des quatre phases minérales du clinker (C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF) et de sulfates de calcium (dihydrate, hémihydrate et anhydre). Des composés mineurs peuvent également être présents, en particulier des alcalins qui sont soit sous la forme de sulfates soit insérés dans le réseau cristallin des phases du clinker.

➤ Nous avons montré que l'ajout de laitier de haut-fourneau dans le ciment modifiait la composition des phases formées après hydratation :

* diminution importante de la proportion de portlandite ;

* augmentation de la proportion des C-S-H, notamment du type hydrotalcite et du type tobermorite pour les fortes teneurs en laitier ;

* apparition de la strätlingite pour les fortes teneurs en laitier.

La structure de ces phases minérales – portlandite / C-S-H – étant différente, ces modifications de composition minéralogique devraient induire des modifications de la microstructure du matériau et donc de sa porosité.

➤ Les superplastifiants sont des matériaux organiques multicomposants. Les molécules de superplastifiant sont des polymères avec des groupements anioniques de type sulfonate — SO_3^- pour les superplastifiants polysulfonates et de type carboxylate — COO^- pour les superplastifiants polycarboxylates. Cette dernière catégorie d'adjuvant consiste en un polymère de type « peigne » composé d'une chaîne carbonée principale (copolymère d'acide acrylique) portant les groupements anioniques et sur laquelle sont greffées des chaînes secondaires (oxyde de polyéthylène).

Chapitre II :

MATERIAUX ET METHODES

Chapitre II :

MATERIAUX ET METHODES

2. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une description détaillée des matériaux utilisés dans notre étude, à savoir le ciment Portland ordinaire (ciment GU), les différents laitiers employés (05) en remplacement du ciment, ainsi que les quatre superplastifiants de types différents.

Les essais effectués dans ce projet ont été réalisés au sein du laboratoire de recherche sur les matériaux cimentaires alternatifs de l'université de Sherbrooke, Québec (Canada).

Le but de ces essais est d'étudier l'effet du type de superplastifiants sur les caractéristiques et les performances rhéologiques, mécaniques et de durabilité des pâtes de ciment, mortiers et/ou bétons.

2. 2. Plan Expérimental

Ce projet vise essentiellement à étudier des matériaux cimentaires (coulis de ciment, mortiers et/ou bétons), aux états frais et durci, contenant du laitier de haut fourneau en présence de différents types de superplastifiants. Le programme expérimental se compose de cinq phases :

- Caractérisation des matériaux ;
- Détermination du point de saturation en superplastifiant ;
- Etude sur pâtes ;
- Etude sur mortiers ;
- Etude sur bétons.

Le tableau 2.1 récapitule les différentes phases avec les divers essais effectués ainsi que les normes correspondantes utilisées.

Tableau 2.1 : récapitulatif des essais effectués

Phases		Essais			
1	Caractérisation des matériaux	Physiques	Densité	ASTM C188	
			Finesse Blaine	ASTM C204	
			Granulométrie	-	
		Chimiques	Fluorescence X	ASTM C114	
		Minéralogiques	DRX	-	
2	Détermination du point de saturation en superplastifiant	Coulis	Cône Marsh	-	
3	Etude sur coulis et pâtes	Coulis et pâtes	Calorimétrie	-	
			Rhéométrie	-	
4	Etude sur mortiers	Etat frais	Étalement	ASTM C1437	
			Masse volumique	-	
		Etat durci	Résistance à la compression	-	
5	Etude sur bétons	Etat frais	Affaissement	ASTM C143	
			Masse volumique	ASTM C138	
			Teneur en air	ASTM C231	
			Température	ASTM C1064	
		Etat durci	Mécaniques	Résistance à la compression	ASTM C39
				Module d'élasticité	ASTM C469
			Durabilité	Perméabilité aux ions chlore	ASTM C1202
				Résistivité électrique	-
				Écaillage	ASTM C672
				Retrait de séchage	ASTM C157

2. 3. Matériaux Utilisés

2. 3. 1. Ciment

Le ciment utilisé dans cette étude est un ciment Portland ordinaire appelé « **ciment GU** » selon les spécifications de la norme *ASTM C 1157*, à usage général et couramment employé dans les essais de laboratoire ; ce ciment est équivalent au ciment Portland CEM I. Il provient de la compagnie Holcim, usine de Joliette (Québec).

L'analyse physico-chimique du ciment utilisé est présentée dans le *tableau 2.2*.

Tableau 2.2 : caractéristiques physico-chimiques du ciment GU

Composition chimique « les principaux oxydes » (%)						
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O éq. (Na ₂ O+0,658*K ₂ O)	SO ₃
59,91	18,76	4,11	2,24	1,96	0,80	3,02
Caractéristiques physiques						
Densité	Finesse Blaine (m ² /kg)	Diamètre moyen (µm)		Perte au feu (%)		
3,15	390	14,9		2,64		

GU : ciment Portland équivalent au CEM I.

La composition minéralogique du ciment GU est donnée comme suit :

C ₃ S → 54.21	C ₂ S → 9.30	C ₃ A → 7.11	C ₄ AF → 6.80
--------------------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------

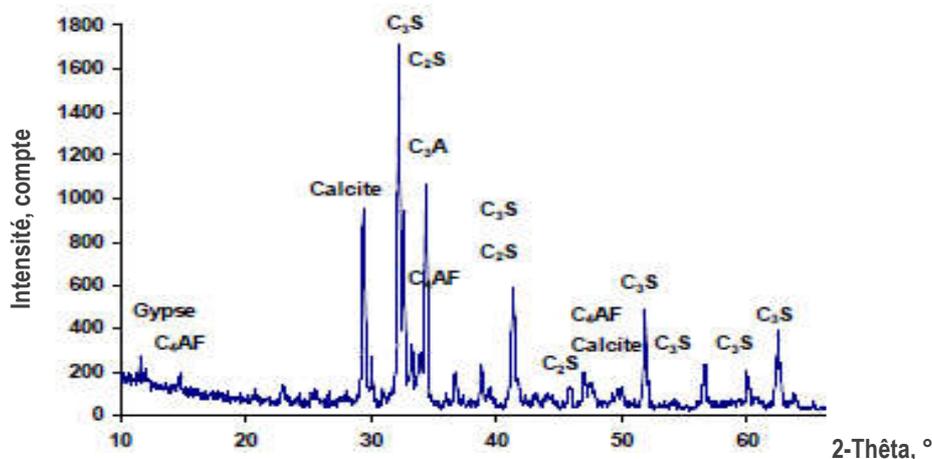


Figure 2.1 : spectre DRX du ciment GU

Le spectre de la DRX du ciment GU utilisé dans le projet est illustré sur la figure 2.1, la diffraction aux rayons X du ciment présente des raies intenses et étroites montrant la présence des cristaux.

L'observation au microscope électronique à balayage de la morphologie du ciment utilisé (figure 2.2) montre que ses particules présentent des formes angulaires et irrégulières et possèdent une teneur en calcite plus importante par rapport aux autres oxydes.

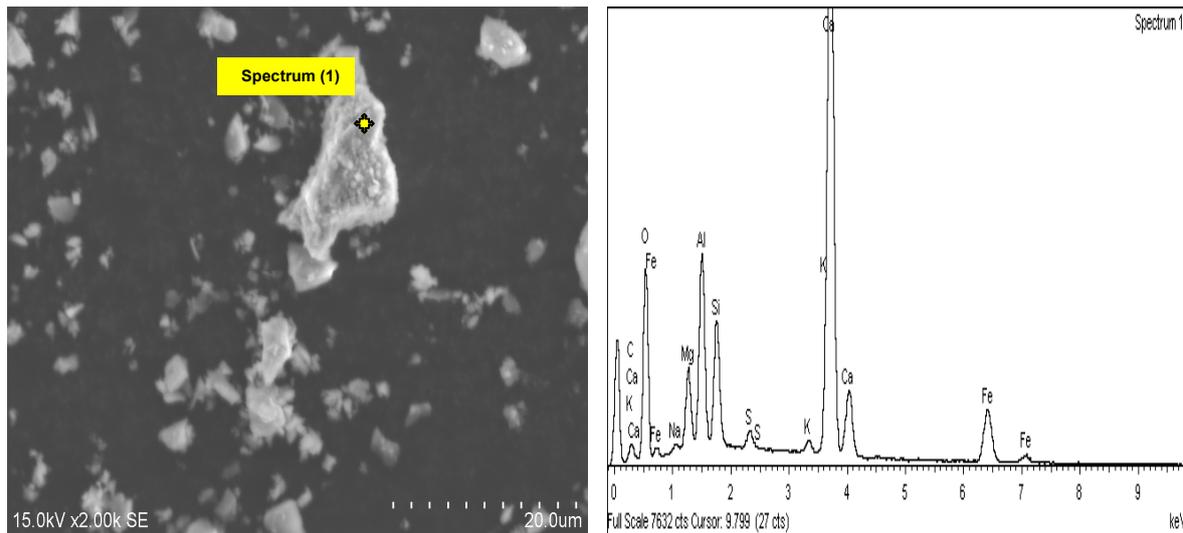


Figure 2.2 : grains de ciment au MEB et analyse élémentaire par EDS

2. 3. 2. Laitiers de hauts fourneaux

Le laitier granulé est un résidu (sous-produit) de la production de la fonte dans les hauts fourneaux. C'est un liant hydraulique composé essentiellement de silicates et d'aluminosilicates de calcium. Il peut être incorporé dans le béton en substitution partielle du ciment. Son incorporation dans le béton peut amener plusieurs effets bénéfiques tels qu'une meilleure maniabilité, un développement plus lent de la chaleur d'hydratation, une microstructure de la pâte de ciment plus dense. Le laitier de haut fourneau, de composition chimique très stable, est souvent valorisé dans la fabrication de ciment ou du béton ; il est alors granulé sous forme de sable. Ce sable est obtenu par refroidissement brusque au contact avec de l'eau de manière à le fracturer et à le vitrifier.

Dans notre étude, on a utilisé quatre (04) laitiers nord-américains de provenance (usine) et/ou de caractéristiques physico-chimiques différentes, en plus d'un laitier d'Algérie (El-Hadjar). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont montrées dans le tableau 2.3. La distribution granulométrique et les diagrammes de la DRX des différents laitiers sont donnés dans les figures 2.3 et 2.4 respectivement.

Tableau 2.3 : caractéristiques physico-chimiques des laitiers utilisés

Matériaux cimentaires	L-ALG	L-CSL	L-HUS	L-F100	L-F120
Composition chimique (%)					
CaO	46,56	38,67	41,95	42,69	38,79
SiO ₂	40,15	38,06	35,11	33,90	37,32
Al ₂ O ₃	7,39	7,73	10,75	8,84	9,89
Fe ₂ O ₃	0,88	0,44	0,42	0,86	0,37
MgO	3,06	10,98	7,85	9,32	10,69
Na ₂ O éq. (Na ₂ O+0,658*K ₂ O)	0,38	0,55	0,38	0,71	0,68
SO ₃	1,45	1,33	1,05	2,03	1,13
Caractéristiques physiques					
Densité	2,99	2,93	2,92	2,98	2,93
Finesse Blaine (m ² /kg)	287	704	599	465	571
Diamètre moyen (µm)	33,2	8,3	10,7	15,1	9,0
Perte au feu (%)	3,03	1,04	0,34	0,08	0,28

L-ALG : laitier d'Algérie, **L-CSL** : laitier de Holcim provenant de Ciment Saint-Laurent (Québec), **L-HUS** : laitier de Holcim provenant des États-Unis, **L-F100** : laitier de Lafarge de grade 100, **L-F120** : laitier de Lafarge grade 120.

De la figure 2.3 on remarque que le laitier d'Algérie est grossier, comparativement aux autres laitiers qui sont assez fin ; leur classification par ordre croissant est : L-CSL, L-F120, L-HUS, L-F100 et L-ALG.

Les spectres de DRX des laitiers étudiés sont présentés sur la figure 2.4. On peut remarquer que tous les laitiers sont vitrifiés, le mieux vitrifié entre eux est la laitier LF-120. Les principaux minéraux présents à l'état cristallin sont la calcite (CaCO₃), la merwinite (3CaO.MgO.2SiO₂) et l'akermanite (2CaO.MgO.2SiO₂). Selon Coale et al. (1973) un critère très important pour évaluer la réactivité d'un laitier est que la partie cristallisée de laitier n'excède pas 15% de masse du laitier.

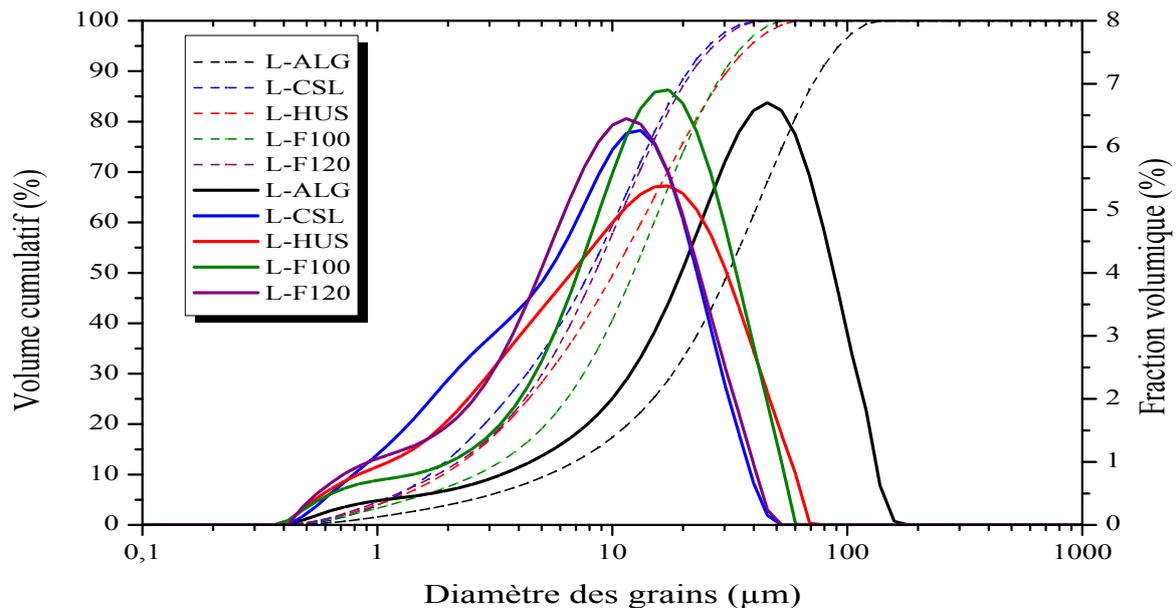


Figure 2.3 : granulométrie laser des différents laitiers

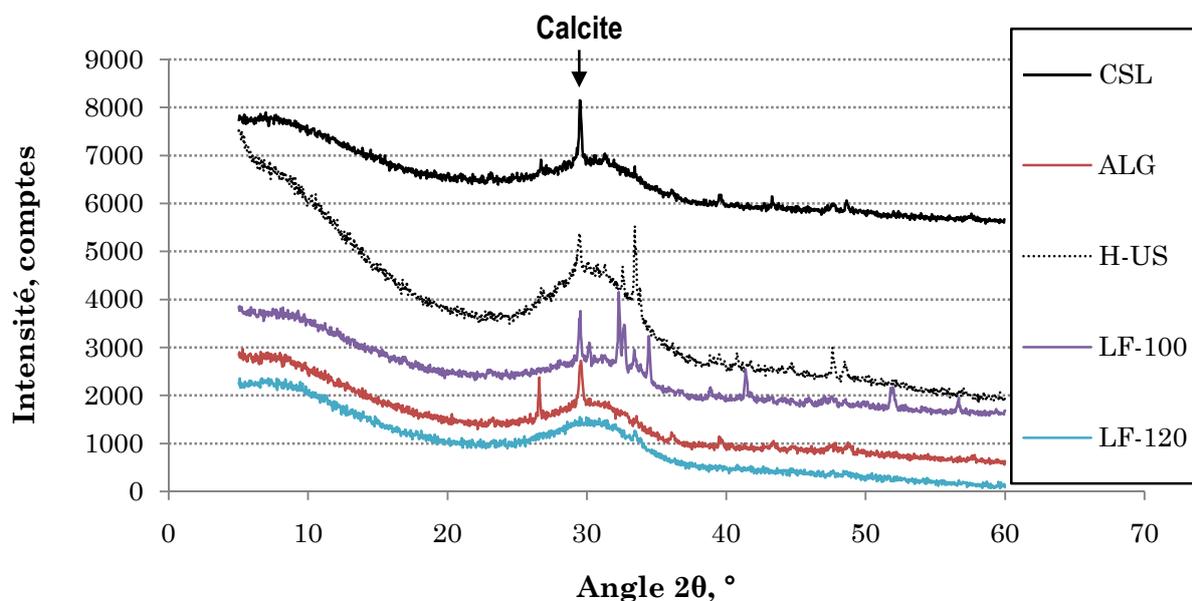


Figure 2.4 : spectres DRX des laitiers utilisés

2. 3. 3. Les superplastifiants

Les superplastifiants qui sont des adjuvants chimiques sont ajoutés au béton pour augmenter son ouvrabilité, tout en fixant la quantité d'eau utilisée, ou garder (voire améliorer) ses propriétés rhéologiques tout en diminuant la quantité d'eau employée (réduire le rapport Eau/Liant), chose qui perfectionne le béton à la fois à l'état frais et à l'état durci. Les superplastifiants utilisés dans ce projet sont des produits commercialisés par Euclid Canada et couramment employés par les professionnels et satisfont aux exigences de la norme ASTM

C1070. Ces différents produits sont décrits ci-dessous et les principales caractéristiques données par le fournisseur sont réunies dans le tableau 2.4.

Le superplastifiant 1 (**SP1**) est un superplastifiant à base de poly-naphtalène-sulfonate de sodium (PNS). Selon la classification de ASTM C494 il est de type F.

Le superplastifiant 2 (**SP2**) est un superplastifiant à base de polycarboxylate. Il peut être utilisé comme réducteur d'eau de type A et de type F (conformément à la norme ASTM C 494) et comme réducteur d'eau de moyenne portée.

Le superplastifiant 3 (**SP3**) est également un superplastifiant à base de polycarboxylate hautement réducteur d'eau, il est de type F selon la norme ASTM C494. Les désentraîneurs d'air ont été ajustés afin d'obtenir une meilleure stabilité de l'air entraînée dans le béton.

Le superplastifiant 4 (**SP4**) est un superplastifiant de longue portée à base de polycarboxylate. Ce superplastifiant contient en fait deux molécules différentes de polycarboxylate. L'une fluidifie le béton au départ alors que l'autre molécule travaille plus tard dans le temps afin de maintenir l'affaissement plus longtemps dans le temps.

Tableau 2.4 : caractéristiques des superplastifiants

Caractéristiques	SP1 (PNS)	SP2 (PC)	SP3 (PC)	SP4 (PC)
Nature	liquide	liquide	liquide	liquide
pH	8,5			
Densité	1,21	1,046	1,07	1,081
Extrait sec (%)	40,5	20,5	31,0	40,0

En plus des quatre superplastifiants, un agent entraîneur d'air, **Air-Extra**, a été utilisé. C'est un composé de sels sulfones d'hydrocarbures sans chlorure. L'agent entraîneur d'air est utilisé pour entraîner un réseau de bulles d'air uniformément réparties dans la matrice cimentaire et améliorer la résistance au gel des bétons.

2. 3. 4. Les granulats

➤ *Le sable*

Le sable employé dans cette étude est un sable siliceux alluvionnaire, il a une densité à l'état SSS (saturé superficiellement sec) de 2.65, ayant un taux d'absorption de 1.285% et un module de finesse de 2.45.

➤ *Les gros granulats*

Deux types de gros granulats concassés (pierres calcaires métamorphiques) de différentes tailles ont été utilisés dans ce projet:

- Granulats ayant une taille de 5--14 mm de diamètre, d'une densité à l'état SSS de 2.71 et un taux d'absorption de 0.47%.

- Granulats de l'ordre de 10--20 mm de diamètre, d'une densité à l'état SSS de 2.73 et un taux d'absorption de 0.34%.

2. 3. 5. L'eau de gâchage

L'eau utilisée pour la confection des mélanges (pâtes, mortiers et bétons) est une eau de robinet, potable, exempte de toute impureté pouvant compromettre les propriétés du béton, maintenue à une température constante.

2. 4. Formulation & Procédure de Malaxage

Dans cette partie, on exposera les différentes formules étudiées ainsi que les procédures de préparation des différents mélanges de coulis et/ou pâtes, mortiers et bétons.

Avant de procéder aux essais sur pâtes de ciment au laitier (mesures rhéologie et calorimétrie), on a déterminé, tout d'abord, le point de saturation en superplastifiants, sur des coulis, des mélanges à étudier (mélanges de ciment GU avec et sans ajout de laitier), en mesurant le temps d'écoulement à l'aide du cône Marsh. Une fois le point de saturation déterminé, on procède aux essais de rhéologie et de calorimétrie sur pâte de ciment au laitier. Il est à noter que les points de saturation en SPs (avec le test au cône Marsh) ont été déterminés pour le laitier L-CSL, ces valeurs *optimales* ont été utilisées pour les autres types de laitiers.

Il est à noter que les mélanges de coulis, pâtes et mortiers ont été préparés en utilisant un malaxeur (pour pâtes et mortiers) de type *petit Hobart*, tandis que pour le béton, on a utilisé un malaxeur de grande capacité (plus de 70 litres) de type *gros Monarch*. Notons que le rapport E/L utilisé, *dans tous les mélanges* (coulis, pâtes, mortiers et bétons), **est de 0,4**.

2. 4. 1. Coulis et pâtes

➤ *Point de saturation en SP*

La préparation des coulis --pour la demande en SPs-- a été faite suivant la séquence qui suit :

- Mettre l'eau et **1/3** de la dose de superplastifiant dans le récipient ;

- Malaxer à faible vitesse (*vitesse 1*) pendant **15** secondes ;
- Introduire le **liant** (à $T_0=0$), malaxer à faible vitesse pendant **30 sec** ;
- Malaxer à grande vitesse (*vitesse 3*) pendant **30 sec** ;
- Arrêter le malaxage pendant **30 sec**, racler les bords du bol et ajouter les **2/3** restant du superplastifiant ;
- Reprendre le malaxage à faible vitesse (*vitesse 1*) pendant **15 sec**, puis à grande vitesse pendant **01min 45sec**
- Prendre **1,3 litres** du coulis, cisailier le dans un mixeur pendant **01 min** ;
- Mesurer le temps d'écoulement au cône Marsh.

On a utilisé quatre dosages pour chaque SP afin de déterminer le point de saturation en SP. Au total, le nombre de mélanges confectionnés pour cet essai (quatre pourcentages de substitution du ciment par le laitier (0%, 30%, 50% et 70%) avec les quatre SP) est de soixante quatre (**64**) ; la quantité de liant utilisée pour chaque mélange est de **1300gr**.

➤ *Mesures rhéologiques (comportement rhéologique)*

Dans cette partie, un rhéomètre à cylindres coaxiaux avec une surface dentelée (Anton Paar MCR 302), a été utilisé pour déterminer les caractéristiques rhéologiques.

Une série de mélanges a été préparée en combinant le ciment avec ou sans laitier --avec différents pourcentages (**0%, 30%, 50%** et **70%**), avec les différents types de superplastifiants --en employant le pourcentage optimal. Vingt (**20**) mélanges --par type de laitier, ont été fabriqués pour les essais de rhéologie sur coulis de ciment et/ou ciment au laitier. Il est à noter que cet essai a été réalisé uniquement pour les laitiers L-CSL et L-ALG. La procédure de malaxage des mélanges est la suivante (ASTM C305) :

- Placer le bol dans le malaxeur ;
- Mettre l'eau dans le bol, plus 1/3 de la quantité du SP s'il y a lieu ;
- Ajouter le liant et attendre 30 sec pour absorber l'eau ;
- Allumer le malaxeur à petite vitesse (*vitesse 1*) pendant 30 sec ;
- Arrêter le malaxage pendant 15 sec, tout en raclant les bords du bol par une spatule et ajouter les 2/3 du SP ;

- Recommencer le malaxage à une vitesse moyenne (*vitesse 2*) pendant 01 min ;
- Prendre les mesures rhéologiques nécessaires.

Les noms des mélanges et les pourcentages des composants utilisés, avec le laitier L-CSL, sont récapitulés dans le tableau 2.5. Les mélanges avec le laitier d'El-Hadjar Algérie sont notés comme suit :

MC4j ; où j= 30, 50 et 70 de substitution par le laitier. Exemple, MC450 signifie mélange avec 50% du laitier d'Algérie.

M4jSPi ; où j= 30, 50 et 70 de substitution par le laitier et i= 1, 2, 3 ou 4. Exemple, M470SP3 signifie mélange avec 70% du laitier d'Algérie en utilisant le SP3.

Tableau 2.5. Composition et dénomination des mélanges pour coulis et pâtes

Mélanges	Ciment GU %	Laitier %	Superplastifiants	
			PC	PNS
MC0	100	--	--	--
M0SP1	100	--	--	✓
M0SPi	100	--	✓	--
MC30	70	30	--	--
M30SP1	70	30	--	✓
M30SPi	70	30	✓	--
MC50	50	50	--	--
M50SP1	50	50	--	✓
M50SPi	50	50	✓	--
MC70	30	70	--	--
M70SP1	30	70	--	✓
M70SPi	30	70	✓	--

i= 2, 3 ou 4. MC j : mélanges témoins (j est le % de laitier)

➤ Mesures calorimétriques (*chaleur d'hydratation*)

Ce test a pour objet de mesurer le flux de la chaleur dégagée et sa cinétique de dégagement au cours de l'hydratation de la pâte.

Les échantillons pesant **02g** ont été mélangés à l'extérieur pour garantir un mélange homogène (uniforme), *il est à noter que ce test a été réalisé pour tous les types de laitiers*. La démarche suivie pour préparer les pâtes à tester est décrite comme suit :

- Calculer les quantités de sable de verre --comme matière de référence-- pour avoir les mêmes capacités calorifiques que dans les tubes-test dans lesquels se trouvent les différentes pâtes.
- Remplir un tube de la quantité du sable de verre -- calculée auparavant--. Insérer ce tube dans le calorimètre.
- Mettre le liant (02 g) dans le tube-test.
- Incorporer la quantité d'eau sans ou avec SP (calculée pour un rapport E/L= 0,4) à l'aide d'une seringue.
- Bien mélanger à l'aide d'une spatule métallique durant 2 minutes depuis le contact liant-eau.
- Placer le tube-test dans le calorimètre et lancer l'essai immédiatement.

2. 4. 2. Mortiers

Les essais effectués sur mortiers consistent à les étudier à l'état frais --étalement et masse volumique--, à la détermination des performances mécaniques --résistance à la compression-- sur des cubes de mortiers.

La procédure de malaxage des mortiers

➤ *Mesures à l'état frais et résistance à la compression*

Les mortiers destinés aux mesures à l'état frais et des caractéristiques mécaniques sont préparés suivant la norme ASTM C305 ; les pourcentages des différents constituants sont donnés dans tableau 2.6 et la séquence de malaxage est la suivante :

- Mettre dans le bol du malaxeur la quantité d'eau pesée --pour un rapport E/L=0,4-- et 1/3 de la dose du SP ;
- Malaxer à petite vitesse (*vitesse 1*) pendant 15 sec ;
- Ajouter le liant, déclencher le chronomètre (T_0) et malaxer à petite vitesse pendant 30 sec ;
- Ajouter le sable lentement pendant 30 sec en laissant le malaxeur tourner à petite vitesse ;
- Changer la vitesse à la position 2 (*vitesse moyenne*) et malaxer pendant 30 sec ;

- Arrêter le malaxeur pour 01 min 30 sec, pendant les premières 15 sec racler avec une spatule le bol et introduire les 2/3 du SP restant ;
- N’oublier pas de couvrir le bol ;
- Reprendre le malaxage à vitesse moyenne pendant 01 min.
- Effectuer les mesures nécessaires --l'étalement suivant ASTM C1437 et la masse volumique-- et échantillonner les éprouvettes (cubes 50x50x50 mm³) suivant la norme ASTM C109 --trois éprouvettes pour chaque échéance (1j, 7j, 28j et 56 jours) --.

Une fois les cubes remplis, on les couvre par un film plastique pour éviter l'évaporation. Après 24h, on démoule les échantillons et on les nomme. On prend trois éprouvettes pour l'essai de résistance à la compression à 01 jour et les autres on les conserve dans une chambre de cure (chambre humide).

Tableau 2.6. Composition et dénomination des mortiers

Mélanges	Ciment GU %	Laitier %	S/L	E/L	Superplastifiants	
					PC	PNS
MC ₀	100	--	2,75	0,4	--	--
M ₀ SP ₁	100	--	2,75	0,4	--	✓
M ₀ SP _k	100	--	2,75	0,4		--
MC _{i30}	70	30	2,75	0,4	--	--
Mi ₃₀ SP ₁	70	30	2,75	0,4	--	✓
Mi ₃₀ SP _k	70	30	2,75	0,4		--
MC _{i50}	50	50	2,75	0,4	--	--
Mi ₅₀ SP ₁	50	50	2,75	0,4	--	✓
Mi ₅₀ SP _k	50	50	2,75	0,4		--
MC _{i70}	30	70	2,75	0,4	--	--
Mi ₇₀ SP ₁	30	70	2,75	0,4	--	✓
Mi ₇₀ SP _k	30	70	2,75	0,4		--

k= 2, 3 ou 4. MC_i**j** : mélanges témoins (**j** est le % de laitier ; **30, 50 ou 70**), **i= 1, 2, 3 ou 4** tel que : « **i= rien** » pour le laitier L-CSL, « **i=1** » pour le laitier L-F100, « **i=2** » pour le laitier L-F120, « **i=3** » pour le laitier L-HUS, « **i=4** » pour le laitier L-ALG. S/L est le rapport massique Sable/Liant.

2. 4. 3. Bétons

Cette partie traite de la formulation des différents bétons étudiés, la procédure de malaxage et l'étude de leurs caractéristiques à l'état frais et durci. Tous les bétons ont été formulés en se basant sur la méthode des volumes et malaxés à l'aide d'un grand malaxeur « gros Monarch » de capacité de 100 litres. Dans cette partie, on a fixé le rapport E/L = 0,4 ; le dosage en liant est de 400 kg/m³. Un agent entraîneur d'air --appelé *Air-Extra*-- a été utilisé pour tous les mélanges.

La procédure de malaxage des différents bétons est décrite comme suit :

- Introduire le sable dans le malaxeur et faire tourner pendant **01 minute** pour homogénéisation ;
- Déterminer l'humidité du sable et apporter les corrections nécessaires sur le sable et l'eau ;
- Peser le sable dû à la correction d'humidité ainsi l'eau de gâchage après correction de l'humidité ;
- Introduire les granulats et malaxer pendant **40 sec** ;
- Sans arrêter le malaxeur, introduire la **moitié** de l'eau prémélangée avec **1/3 de SP** et poursuivre le malaxage pendant **45 sec** tout en introduisant l'entraîneur d'air ;
- Arrêter le malaxage et réinitialiser le chrono à zéro, puis introduire le liant ;
- Redémarrer le malaxeur et le chrono en gardant le malaxeur fermé. Malaxer pendant **30 sec** ;
- Sans arrêter le malaxage, introduire le reste de l'eau + SP et continuer à malaxer pendant 03 min ;
- Arrêter le malaxage sans arrêter le chrono pendant **03 min**, tout en couvrant le malaxeur avec une serviette mouillée ;
- Reprendre le malaxage pour encore **02 min**
- Prendre les mesures nécessaires à l'état frais et échantillonner les éprouvettes pour les différents essais à l'état durci.

Au total 37 bétons ont été préparés avec les quatre laitiers --L-CSL, L-HUS, L-F100 et L-F120-- avec trois pourcentages de substitutions --0%, 30% et 50%-- de ciment par le laitier, et l'emploi des quatre superplastifiants (tableaux 2.7,2.8 et 2.9).

Tableau 2.7. Compositions des bétons sans laitier

Matériaux	Unité	Compositions des mélanges /1m ³ , E/L=0,4				
		B0	B0SP1	B0SP2	B0SP3	B0SP4
Ciment GU	kg	400	400	400	400	400
Laitier		-	-	-	-	-
Sable 0-5 mm		690	690	690	690	690
Granulat 5-14 mm		856	856	856	856	856
Granulat 10-20 mm		214	214	214	214	214
Superplastifiant	ml	-	2313	1714	1714	2000

Tableau 2.8. Compositions des bétons avec 30% de laitier

Matériaux	Unité	Compositions des mélanges /1m ³ , E/L=0,4			
		Bi30SP1	Bi30SP2	Bi30SP3	Bi30SP4
Ciment GU	kg	280	280	280	280
Laitier		120	120	120	120
Sable 0-5 mm		664	664	664	664
Granulat 5-14 mm		856	856	856	856
Granulat 10-20 mm		214	214	214	214
Superplastifiant	ml	2857	1714	1714	2000

i= 1, 2, 3 ou 4 tel que :

« i=1 » pour le laitier L-F100, « i=2 » pour le laitier L-F120, « i=3 » pour le laitier L-HUS, « i= 4 » pour le laitier L-CSL ;

Tableau 2.9. Compositions des bétons avec 50% de laitier

Matériaux	Unité	Compositions des mélanges /1m ³ , E/L=0,4			
		Bi50SP1	Bi50SP2	Bi50SP3	Bi50SP4
Ciment GU	kg	200	200	200	200
Laitier		200	200	200	200
Sable 0-5 mm		646	646	646	646
Granulat 5-14 mm		856	856	856	856
Granulat 10-20 mm		214	214	214	214
Superplastifiant	ml	2857	1714	1714	2000

i= 1, 2, 3 ou 4 tel que :

« i=1 » pour le laitier L-F100, « i=2 » pour le laitier L-F120, « i=3 » pour le laitier L-HUS, « i= 4 » pour le laitier L-CSL ;

Pour chaque mélange, on a échantillonné **23** éprouvettes cylindriques ($100 \times 200 \text{ mm}$) pour l'essai de résistance à la compression --à **1, 7, 28, 56** et **91** jours ; **03** cylindres par échéance-- , pour la mesure du module d'élasticité --à **28** et **91** jours ; **02** cylindres par échéance-- et pour l'essai de perméabilité aux ions chlorures --à **28** et **91** jours ; **03** prismes ($75 \times 75 \times 285 \text{ mm}^3$) pour les mesures de retrait de séchage et **02** plaques ($255 \times 285 \times 55 \text{ mm}^3$) pour l'essai de résistance à l'écaillage.

2. 5. Description des Essais

Dans cette section, on exposera les différents essais réalisés sur pâtes, mortiers et bétons.

2. 5. 1. Détermination du point de saturation en superplastifiant

Le but de cet essai est de déterminer le point de saturation en superplastifiant des différentes suspensions. Il consiste à verser 1200 ml de coulis dans un entonnoir avec un long goulot d'une ouverture de 5 mm de diamètre --appelé cône Marsh-- (voir figure 2.6), et à mesurer le temps d'écoulement de 700, 900 et 1000 ml de ce coulis à travers le cône. L'écoulement dans le cône dépend de la viscosité du coulis (sa capacité à s'écouler), des forces de frottement sur les parois du cône (il faut les nettoyer après chaque essai), et de la hauteur du coulis dans le cône.

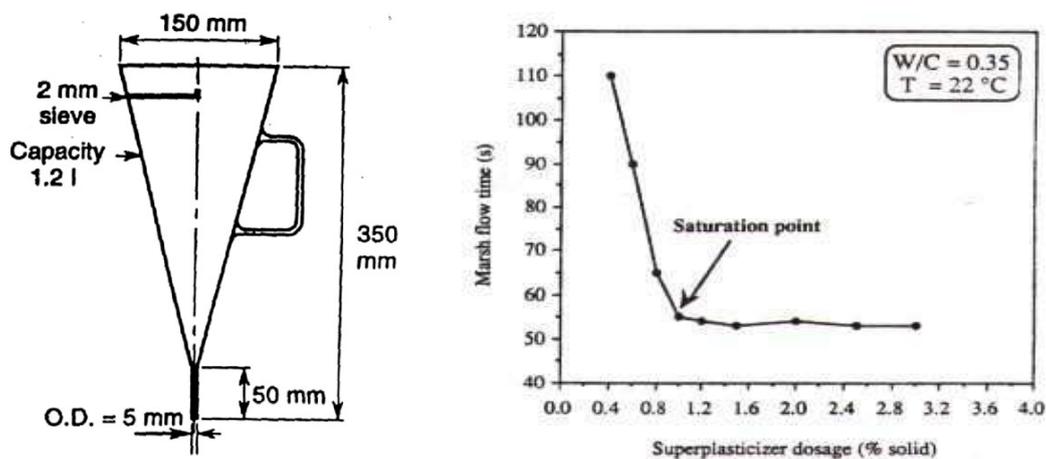


Figure 2.6 : Cône Marsh et détermination du point de saturation en SP.

L'expérience acquise au laboratoire de l'Université de Sherbrooke a démontré que l'écoulement était linéaire jusqu'à environ 700 ml (Yahia 1997, Saric-Coric 2001 et Zidol 2009). Dans ce projet on a déterminé le point de saturation en superplastifiant, de différents types, des différents coulis composés de ciment GU avec ou sans laitier, en mesurant le temps d'écoulement de 700 ml des suspensions aux différentes doses des différents types de SP.

2. 5. 2. Essais sur pâtes

Mesures rhéologiques

Toutes les mesures rhéologiques ont été faites en utilisant le rhéomètre (Anton Paar MCR 302) (figure 2.7-a). Les dimensions des cylindres coaxiaux sont présentées sur la figure 2.7-b ; la température du coulis est maintenue à 22°C pour tous les mélanges.

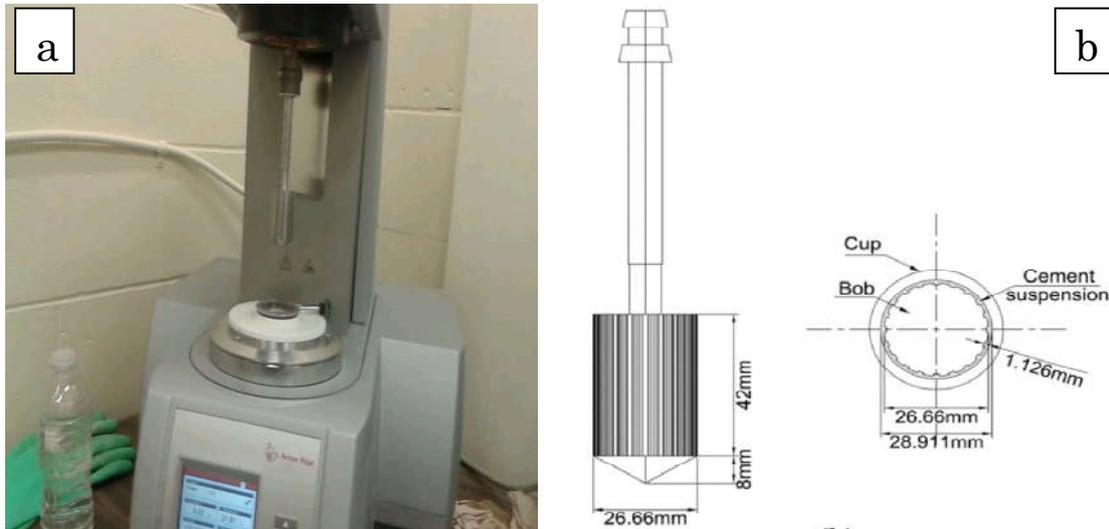


Figure 2.7 : Rhéomètre et géométrie des cylindres coaxiaux utilisés

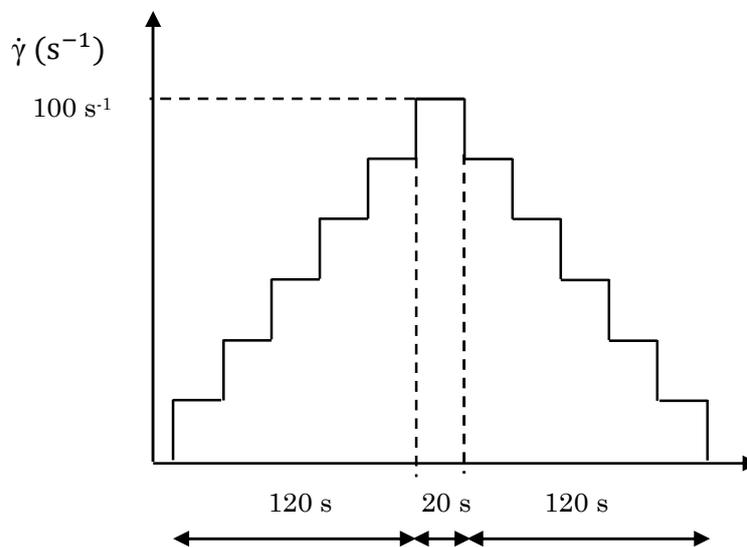


Figure 2.8 : Protocole de l'essai de mesures rhéologiques

Le protocole de l'essai est composé de trois étapes, comme le montre la figure 2.8, le temps total de la mesure est de 4min 20s. Les graphiques résultant des mesures obtenues dans les étapes 1, 2 et 3 forment une hystérésis. Néanmoins, le troisième intervalle est la phase dont on détermine les caractéristiques rhéologiques :

Étape 1-- on a cisailé l'échantillon avec un taux de cisaillement croissant, qui va de $0,1 \text{ s}^{-1}$ jusqu'à 100 s^{-1} en **06 points** pendant **120 s** (*20 s par point*) : c'est une phase de pré-cisaillement et d'homogénéisation ;

Étape 2-- un temps d'attente (de repos) de **20 s** à un taux de 100 s^{-1} , pendant lequel on prendra **un point** de mesure ;

Étape 3-- c'est pendant cette phase qu'on trace la courbe descendante (courbe à partir de laquelle on définit le comportement rhéologique de la suspension et on détermine les caractéristiques rhéologiques --seuil de cisaillement et viscosité plastique--). Dans cette étape on diminue le taux de cisaillement de 100 s^{-1} jusqu'à $0,1 \text{ s}^{-1}$ en **06 points** **20 s** chacun.

Mesures calorimétriques (chaleur d'hydratation)

La détermination de la chaleur d'hydratation des pâtes a été faite à l'aide d'un calorimètre isotherme TAM Air instruments (figure 2.9) suivant la norme ASTM C1679. Il permet de travailler à différentes températures imposées et fonctionne selon le principe des cellules jumelles qui comprennent un tube avec l'échantillon réactif lié à un tube avec la matière de référence (billes (sable) de verre de 80-150 μm). Le signal observé est la différence des signaux de ces deux cellules. Il dispose de seize (16) cellules, huit (08) cellules de mesure et huit (08) autres cellules de référence.

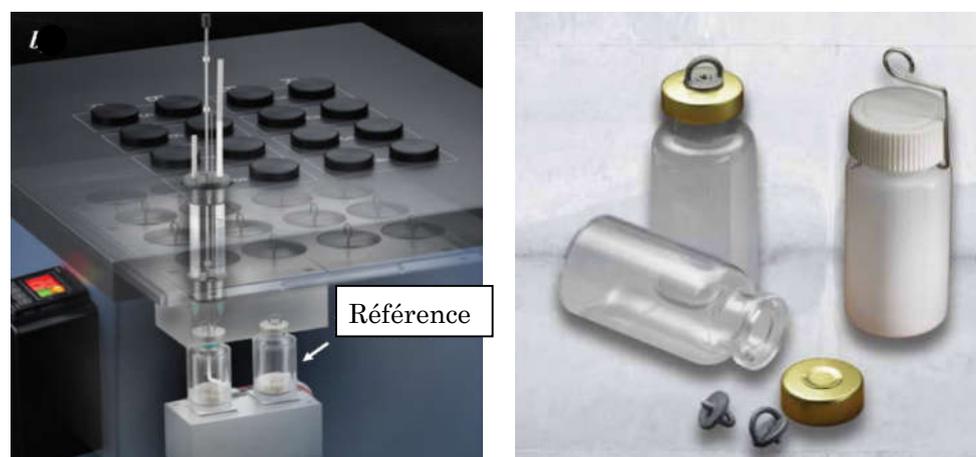


Figure 2.9 : calorimètre isotherme TAM Air instruments et tubes-test

Afin de déterminer l'effet de la qualité du laitier et/ou la nature du superplastifiant sur la cinétique d'hydratation des pâtes étudiées, par le biais de mesure du flux de chaleur dégagée lors de la réaction d'hydratation, une analyse calorimétrique a été menée sur les pâtes contenant du laitier (différents pourcentages --0, 30, 50 et 70%-- et différents types de laitier --que ce soit en terme de provenance, de composition chimique ou de degré de finesse--).

2. 5. 3. Essais sur mortiers

Mesures à l'état frais

Une fois le mortier préparé, on procède à la mesure des caractéristiques du mélange à l'état frais --étalement à la table à chocs et masse volumique--, selon les normes ASTM C1437 et ASTM C185 respectivement.

Avant chaque essai d'étalement, on nettoie la table à secousses. On place le moule au centre, on met une couche de mortier de ≈ 25 mm, damée 20 fois au moyen d'une règle de section rectangulaire (la pression de damage est juste suffisante pour assurer un bon remplissage du moule). On ajoute la deuxième couche et on dame encore 20 fois, bien araser le cône et le soulever verticalement, faire subir la table à une série de 25 coups (secousses) durant 15 sec, mesurer l'étalement de l'échantillon.

Résistance à la compression

Les mortiers préparés servent à la confection des cubes de dimensions $(50 \times 50 \times 50)$ mm³, dont les mesures de résistances se font à un échéancier de 1, 7, 28 et 56 jours de mûrissement.

L'essai consiste à la détermination des résistances en compression des différents mortiers avec une presse hydraulique (figure 2.10) suivant la norme ASTM C109. Elle est définie comme étant la résistance maximale d'une éprouvette de mortier à une charge axiale. Il s'agit dans cet essai de caractériser les performances mécaniques des mortiers. Pour déterminer la résistance d'un mortier donné et à un tel échéancier on écrase trois éprouvettes ; les valeurs qui seront données plus loin représentent la moyenne arithmétique de trois cubes.



Figure 2.10 : Presse hydraulique pour l'essai de résistance à la compression des mortiers

2. 5. 4. Essais sur bétons

Essais à l'état frais

Dans cette partie, on décrit les essais effectués sur le béton à son état frais

Affaissement

La norme ASTM C143 a été utilisée pour réaliser l'essai d'affaissement des bétons en utilisant le cône d'Abrams (de 300 mm de hauteur, 200 mm de diamètre à la base et 100 mm de diamètre en haut), pour déterminer la consistance des différents mélanges. On mouille le cône puis on le remplit en trois couches ; chaque couche est pilonnée de 25 coups à l'aide d'une tige métallique de 16 mm de diamètre et 600 mm de longueur.



Figure 2.11 : *Mesures de l'affaissement du béton au cône d'Abrams*

Une fois le cône rempli et pilonné on le soulève doucement en laissant le béton s'affaisser ; l'affaissement est la différence entre la hauteur du béton affaissé et celle du cône d'Abrams (voir figure 2.11).

Masse volumique

Pour mesurer la masse volumique des gâchées, on a utilisé deux contenants (ceux des aéromètres) de 7,0 et 7,02 litres de volume --ça dépend de la disponibilité des contenants--. L'essai a été conduit suivant la norme ASTM C 138, on commence à peser le contenant vide puis on le remplit avec du béton en trois couches, d'égal volume. On pilonne chacune de 25 coups avec une barre d'acier (celle utilisée pour l'essai d'affaissement). Le récipient, rempli et arasé, est pesé à l'aide d'une balance de $\pm 0,1$ g de précision (figure 2.12-a). Le rapport entre la masse pesée et le volume du contenant représente la masse volumique de l'échantillon en kg/m^3 .

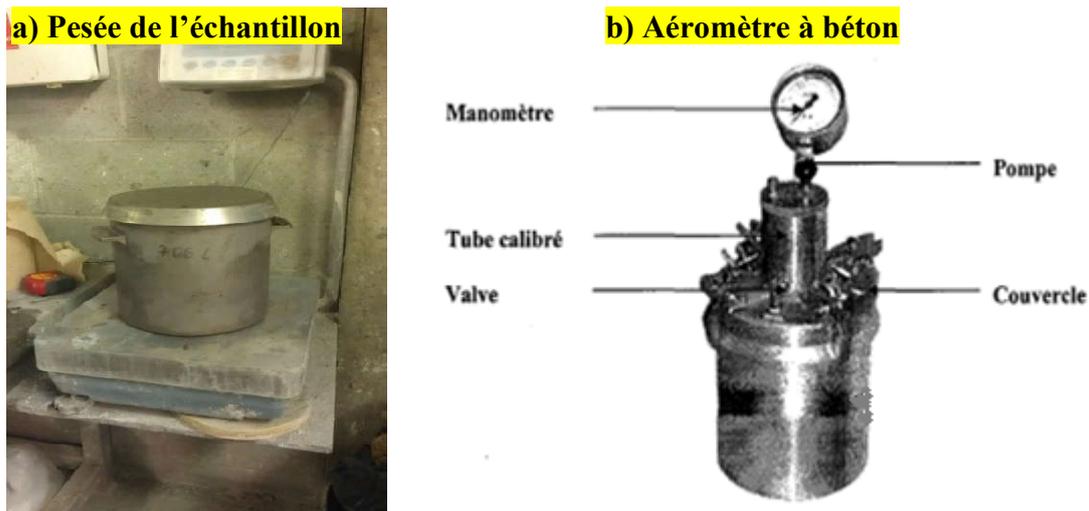


Figure 2.12 : Mesures de la masse volumique et de la teneur en air du béton

Teneur en air

Les étapes suivies pour la mesure de la masse volumique serviront aussi à mesurer la teneur en air en utilisant l'aéromètre --l'aéromètre-- à béton (figure 2.12-b). Une fois le contenant pesé, on met le couvercle, on applique une pression sur le béton à l'aide d'une pompe. Le manomètre indique le volume de l'air comprimé contenu dans le béton ; ce volume indique la teneur en air exprimé en pourcentage d'une gâchée de béton. Ce test est réalisé selon la norme ASTM C231.

Température

La température d'une gâchée de béton a un impact crucial sur ses propriétés autant à l'état frais qu'à l'état durci. On a mesuré la température des échantillons à l'aide d'un thermomètre à affichage digital suivant la norme ASTM C1064 ; on l'introduit dans le béton (au moins 75 mm) pendant au moins 2 mn (et pas plus 5 mn).

Essais à l'état durci

Résistance à la compression

Les éprouvettes cylindriques (100x200 mm) mûries dans la chambre humide sont testées à la compression aux échéanciers (1, 7, 28, 56 et 91 jours) suivant la norme ASTM C39 --figure 2.13. Les cylindres sont surfacés à l'aide d'une surfaceuse pour avoir un contact parfait entre l'éprouvette et les plateaux de la presse, et pour éviter les contraintes parasites, lors de l'essai. Les valeurs de résistance à la compression représentent la moyenne de trois échantillons.



Figure 2.13 : Presse d'écrasement et éprouvette testée à la compression

Module d'élasticité

La mesure du module d'élasticité se fait conformément à la norme ASTM C469, sur des éprouvettes cylindriques 100 x 200 mm, en leur appliquant trois cycles de chargement-déchargement (on charge jusqu'à 40% de la résistance à la compression du béton). Le module d'élasticité « E » représente le rapport de la contrainte à la déformation (σ / ε) calculé dans le domaine élastique du diagramme contrainte-déformation. Le module d'élasticité est calculé selon la formule suivante :

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

E : module d'élasticité (GPa) ;

σ_2 : contrainte équivalente à 40 % de la charge ultime (MPa) ;

σ_1 : contrainte équivalente à la déformation longitudinale ε_1 (MPa) ;

ε_2 : déformation longitudinale produite par σ_2 ;

ε_1 : égale à 0,00005.

Perméabilité aux ions chlore

La perméabilité aux ions chlore est un test qui permet d'évaluer l'interconnectivité des pores dans le béton. Il est réalisé sur des cylindres de 50 mm de haut et 100 mm de diamètre. Chaque éprouvette est mise entre deux cellules (figure 2.14-a), l'une contient une solution de chlorure de sodium (3% de NaCl) et une électrode qui représente la cathode, l'autre contient une solution de soude (0,3N de NaOH) et une autre électrode qui représente l'anode. L'essai

est réalisé selon la norme ASTM C1202, qui consiste à mesurer la charge électrique totale (en coulombs) qui passe pendant 6 heures à travers l'éprouvette. Le dispositif de l'essai est présenté sur la figure 2.14-b.

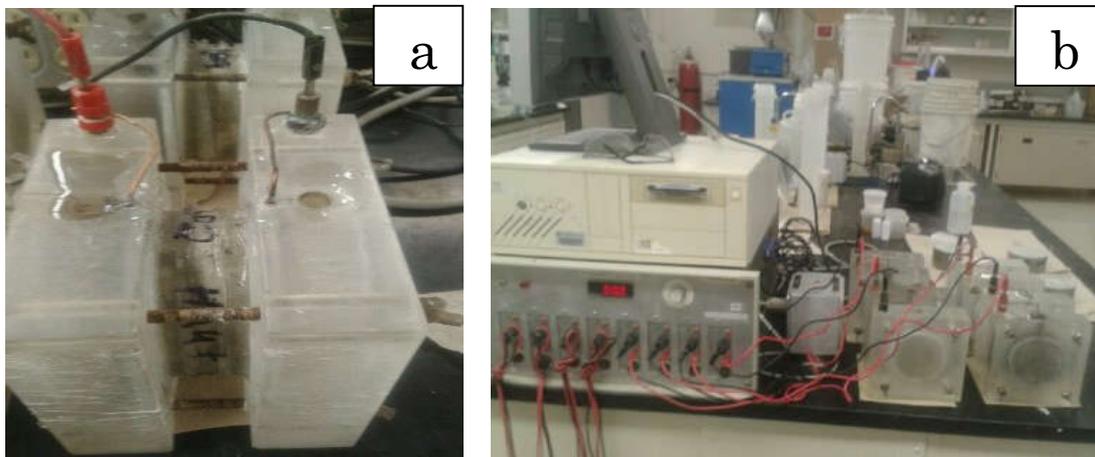


Figure 2.14 : Préparation de l'éprouvette et dispositif de l'essai de pénétrabilité aux ions chlore

La norme ASTM C1202 donne un tableau (une échelle) d'estimation de la pénétrabilité des ions chlorures en fonction de la charge électrique exprimée en coulombs (voir tableau 2.10)

Tableau 2.10. Pénétrabilité des ions chlorure basée sur la charge électrique passée [ASTM C1202]

Echelle de la perméabilité aux ions chlore	
Charge en Coulombs	Classe de pénétrabilité
> 4000	Elevée
2000 – 4000	Moyenne
1000 – 2000	Faible
100 – 1000	Très faible
< 100	Négligeable

Résistivité électrique

La capacité d'un matériau à résister au passage du courant électrique s'appelle résistivité ; cette grandeur est un indicateur de durabilité (notamment la corrosion des armatures). Elle est donnée par le rapport entre la tension appliquée et le courant qui en résulte multiplié par une constante [Polder R, et al. (2000)]. L'essai consiste à mesurer la différence de potentiel (ddp)

résultant du passage d'un courant électrique dans l'échantillon. Deux électrodes sont placées sur les deux faces parallèles du cylindre 100 x 200 mm. On applique un gel conducteur sur les deux faces et on fait passer une tension électrique puis on mesure la ddp aux extrémités du cylindre et aux bornes d'une résistance « **R** » connue initialement qui est installée dans le circuit (figures 2.15 et 2.16).

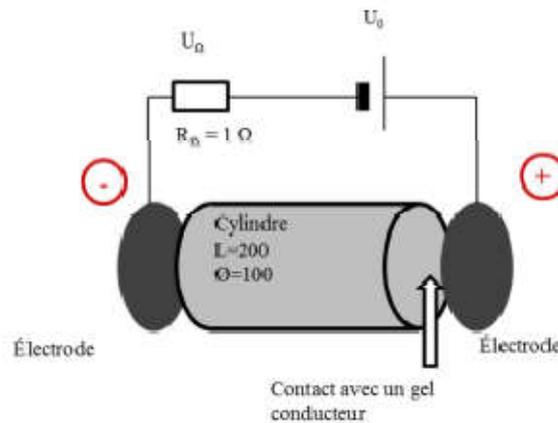


Figure 2.15 : Montage du dispositif de mesure de la résistivité électrique [Frohard, 2014]

La tension aux bornes de la résistance **R** permet de calculer l'intensité dans le circuit ; la résistivité est calculée en appliquant la loi d'Ohm :

$$\rho = \frac{V * A}{I * L}$$

Avec :

ρ : résistivité électrique ; **V** : ddp aux bornes de l'éprouvette de béton ; **I** : intensité du courant dans le circuit ; **A** : section de l'éprouvette et **L** : longueur de l'éprouvette.



Figure 2.16 : Mesure de la résistivité électrique d'une éprouvette de béton

Retrait de séchage

L'essai de retrait de séchage consiste à déterminer la variation de longueur de prismes de béton (75x75x285 mm³) conformément à la norme ASTM C157. Juste après démoulage, on met les éprouvettes dans de l'eau pendant 30 mn, puis on prend une mesure initiale de la longueur et de la masse, par la suite on les immerge dans l'eau saturée en chaux pendant 27 jours.



Figure 2.17 : conservation des éprouvettes de retrait de séchage et appareil de mesure

A partir du 28^{ième} jour, les prismes sont sortis de l'eau ; une mesure se fait immédiatement. On les conserve ensuite dans les conditions suivantes (23 ± 2 °C de température et une humidité de 50 ± 4 %) ; d'autres mesures se font à 1, 5, 7, 14 et 28 jours et 8, 16, 32, 48 et 64 semaines, à partir de la conservation dans la chambre. Les mesures sont prises à l'aide d'un comparateur et d'une balance (figure 2.17). La formule utilisée pour le calcul du retrait est la suivante :

$$\Delta L_x = \frac{CRD - \text{initial CRD}}{G} \times 100$$

ΔL_x : changement de longueur, retrait ou expansion (%);

CRD : lecture du comparateur à l'échéancier x (mm) ;

initial CRD : lecture du comparateur juste après démoulage (mm) ;

G : longueur de la tige de référence --d'étalonnage-- (mm).

Résistance à l'écaillage

La résistance à l'écaillage en présence des sels fondant est principalement gouvernée par la perméabilité à l'eau et la pénétrabilité des ions chlorure dans la pâte de ciment [Marchand, J. et al. (1994)]. Ce test est réalisé conformément à la norme ASTM C672. Les plaques de

bétons ont été mûries dans la chambre humide jusqu'à 14 jours, puis 14 jours de séchage à une température de 23 ± 2 °C et 50 ± 5 % d'humidité relative. L'essai consiste à exposer les éprouvettes de bétons aux sels de déverglaçage (solution contenant 4% de chlorure de calcium CaCl_2) et à soumettre l'échantillon à 50 cycles quotidiens de gel-dégel. Un cycle de gel dure 16-18 heures (-18 ± 2 °C) et un cycle de dégel de 6-8 heures (23 ± 2 °C et 45-55 % HR). Après chaque Cinq (05) cycles, la solution doit être renouvelée et une mesure de la perte de masse est prise en plus d'une évaluation visuelle. La cotation visuelle selon la norme ASTM C762 est décrite au Tableau 2.11.

Tableau 2.11: *Évaluation visuelle de la surface selon la norme ASTM C672*

Cotation visuelle	Condition de la surface
0	Pas d'écaillage
1	Écaillage très léger (profondeur max 3mm, aucun granulat visible)
2	Écaillage léger @ modéré
3	Écaillage modéré (quelques granulats visibles)
4	Écaillage modéré @ sévère
5	Écaillage sévère (granulats visibles sur toute la surface)

2. 6. Conclusion

Ce chapitre a porté sur la caractérisation des matériaux cimentaires étudiés (ciment et laitiers) ainsi des superplastifiants incorporés dans les mélanges. Pour cela, l'origine du ciment et des laitiers et leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques ont été abordées. La nature et la fourchette du dosage des différents adjuvants chimiques ont été aussi présentées.

Les protocoles de malaxage des coulis, mortiers et bétons ainsi que les étapes de confection des échantillons et les conditions de conservation ont été donnés, et les différentes normes utilisées pour la réalisation des différents essais ont été aussi citées.

Chapitre III :

ÉTUDE DES COULIS ET PÂTES

Chapitre III :

ÉTUDE DES COULIS ET PÂTES

3. 1. Introduction

Dans ce chapitre, on exposera les résultats obtenus des différents essais. On va commencer par la détermination du point de saturation en superplastifiant (SP) qui correspond au dosage optimum (quantité optimale) du SP à employer, puis présenter les résultats de rhéométrie et de calorimétrie sur coulis et pâtes, obtenus avec les différents superplastifiants et les différents taux de substitution du ciment par le laitier.

3. 2. Présentation des Résultats Expérimentaux

3. 2. 1. Demande en Superplastifiant

La demande en superplastifiant (SP) (ou bien le point de saturation en SP) est une étape cruciale. Elle représente la quantité du SP (*en extrait sec*) au dessus de laquelle les propriétés fluidifiantes de la suspension ne seront pas améliorées, en d'autre terme c'est l'étape d'optimisation. Saric-Coric (2001) définit le point de saturation en SP comme étant la quantité du SP nécessaire pour que tous les grains du liant soient enveloppés par une couche du SP.

La détermination du point de saturation (*le dosage optimum*) en superplastifiant des mélanges contenant du ciment GU sans et avec substitution par le laitier aux différents pourcentages (0, 30, 50 et 70%), en employant différentes doses de superplastifiants, a été évaluée à l'aide de l'essai au cône Marsh ; ce test est procédé pour quatre (04) types de superplastifiants. Il est à noter qu'un seul laitier (*laitier de Ciment Saint-Laurent*) a été utilisé dans cet essai, les dosages optimums obtenus ont été utilisés pour les autres types de laitiers pour déterminer les propriétés rhéologiques et calorimétriques. Pour chaque type de superplastifiant seize (16) coulis ont été préparés pour les différents taux de substitution par le laitier.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les superplastifiants SP1, SP2, SP3 et SP4 sont illustrés sur les figures 3.1 à 3.4 respectivement où on mesure le temps d'écoulement du coulis en fonction du dosage du SP. Le volume du coulis préparé pour chaque mélange est de

1,3 litre, cependant la quantité pour laquelle on mesure le temps d'écoulement est de 700 ml [Yahia, 1998].

La demande en superplastifiant de coulis fabriqués avec quatre différents types de laitier avec différents dosages de substitution a été évaluée en déterminant le point de saturation de chaque mélange à l'aide de l'essai au cône Marsh. Le point de saturation d'un ciment correspond au dosage en superplastifiant au-dessus duquel la fluidité de la pâte n'est pas améliorée, c'est-à-dire qu'on a atteint la capacité maximale de défloculation d'un ciment à l'aide de cet adjuvant. Avec cette quantité du superplastifiant dans la solution, tous les grains de ciment sont enveloppés d'une couche de polymères et un rajout éventuel de celui-ci n'améliore pas la fluidité et reste dans la solution comme un surplus qui n'est pas en contact avec les grains de ciment.

Pour chaque mélange de ciment au laitier, au moins cinq coulis ont été préparés avec différents dosages en superplastifiant et le temps d'écoulement de 700 ml de coulis a été mesuré à travers le cône Marsh d'orifice de 5 mm, l'écoulement est linéaire jusqu'à ce volume. L'essai a été effectué après 5 min du premier contact ciment-eau. Le rapport E/L utilisé est de 0,4. Les points de saturation ont été déterminés sur les coulis préparés au laboratoire avec un ciment GU (équivalent au ciment CEM I) avec différents taux de remplacement par le laitier. Au total, 64 mélanges ont été testés avec les quatre types de superplastifiant, SP1 est un PNS et SP2, SP3 et SP4 sont des polycarboxylates.

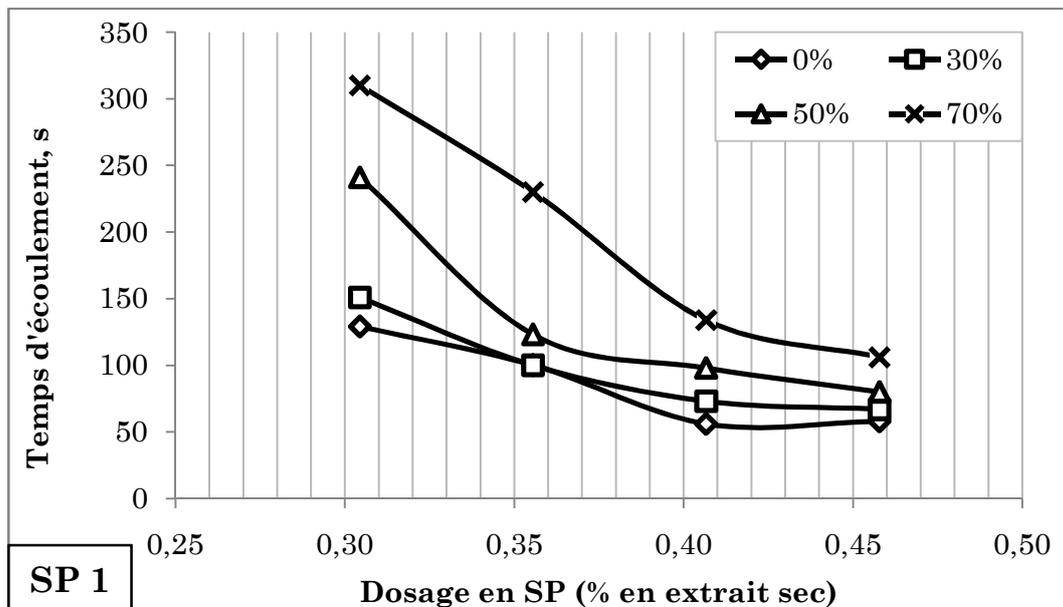


Figure 3.1. Temps d'écoulement des mélanges avec SP1.

Point de saturation en PNS (SP1)

Les temps d'écoulement à des coulis préparés avec le laitier CSL contenant le superplastifiant de type polynaphtalène sulfonate « SP1 » sont présentés sur la figure 3.1. Le point de saturation pour tous les coulis semble être le dosage de 0,410% en extrait sec de PNS. Avec ce dosage les coulis ont présenté une bonne fluidité.

Point de saturation en PC (SP2, SP3 et SP4)

L'effet des dosages des superplastifiants de type polycarboxylates SP2, SP3 et SP4 sur la fluidité des coulis, exprimée par le temps d'écoulement, est illustré sur les figures 3.2, 3.3 et 3.4 respectivement.

D'après les courbes d'écoulement au cône Marsh, on peut constater que, par rapport au témoin, le temps d'écoulement augmente avec le pourcentage de substitution par le laitier de haut fourneau indépendamment du type de superplastifiant témoignant d'une augmentation de la viscosité du mélange. Cette observation peut être expliquée par le fait que la densité du laitier (2,93) est inférieure à celle du ciment GU (3,15), donc pour un volume donné la fraction granulaire augmente avec le pourcentage de remplacement du ciment par le laitier.

Le temps d'écoulement des coulis au ciment seul était plus court indépendamment du superplastifiant utilisé. Les coulis avec laitier, en raison de la surface spécifique plus grande de ce dernier par rapport à celle du ciment, présentent une augmentation du temps d'écoulement enregistré proportionnellement avec le taux de remplacement, ce qui signifie une augmentation de la viscosité des mélanges.

Pour un dosage en SP donné, les temps d'écoulement des coulis faits avec SP4 sont trop élevés (supérieurs ou égaux à 400 s selon la teneur en laitier) en comparaison avec le coulis sans laitier. Pour ce qui est des coulis avec SP2, on remarque, dans l'ensemble, une baisse du temps d'écoulement (inférieur ou égal à 140 s). Ceci est traduit par un dosage de saturation en SP le plus faible.

En analysant les résultats obtenus pour les quatre superplastifiants avec les différents taux de substitution on peut constater ce qui suit :

Le temps d'écoulement augmente avec le taux de remplacement du ciment par du laitier, et ceci peut être expliqué par le fait que le laitier est plus fin que le ciment.

Le temps d'écoulement le plus court est enregistré avec le superplastifiant SP2 qui a le dosage de saturation plus faible (0,104 % (0% et 30% de laitier) et 0,120 % (50% et 70% de laitier)) que celui enregistré dans les autres superplastifiants, même avec ceux du même type (polycarboxylates). En terme d'efficacité on peut dire que le SP2 est plus fluidifiant.

Le superplastifiant SP1 de type PNS, ayant comme principal mode d'action la répulsion électrostatique, paraît moins efficace avec un temps d'écoulement élevé, quelque soit le dosage en laitier. Le point de saturation en SP1 est le plus élevé avec un dosage en extrait sec de 0,410 %.

On peut observer clairement que pour le SP4 les courbes d'écoulement sont pratiquement confondues avec tous les taux de remplacement du ciment par du laitier, ce qui signifie qu'il s'adapte bien avec les ajouts minéraux notamment le laitier. Cette observation peut être faite pour le SP3 sauf pour le dosage en laitier de 70%, sinon les courbes sont superposées.

Malgré que les superplastifiants SP2, SP3 et SP4 sont du même type (des polycarboxylates), leur action sur les mélanges sans ou avec laitier était différente. Les dosages de saturation en extrait sec (points de saturation en SP) du SP3 et SP4 sont 0,150 % et 0,170 % respectivement.

Ces valeurs nous permettent de situer (à titre indicatif) le bon dosage en superplastifiant pour la formulation des mortiers et des bétons. En effet, à l'échelle du mortier ou du béton d'autres paramètres entrent en considération, tels que le volume de pâte malaxée, les caractéristiques physiques du sable et des granulats ...etc.

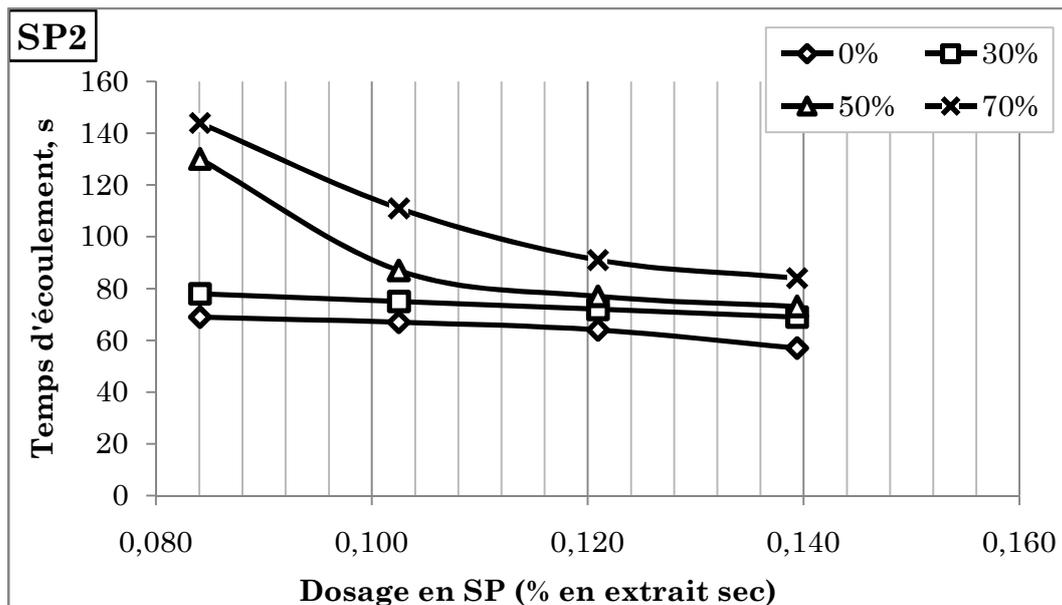


Figure 3.2. Temps d'écoulement des mélanges avec SP2

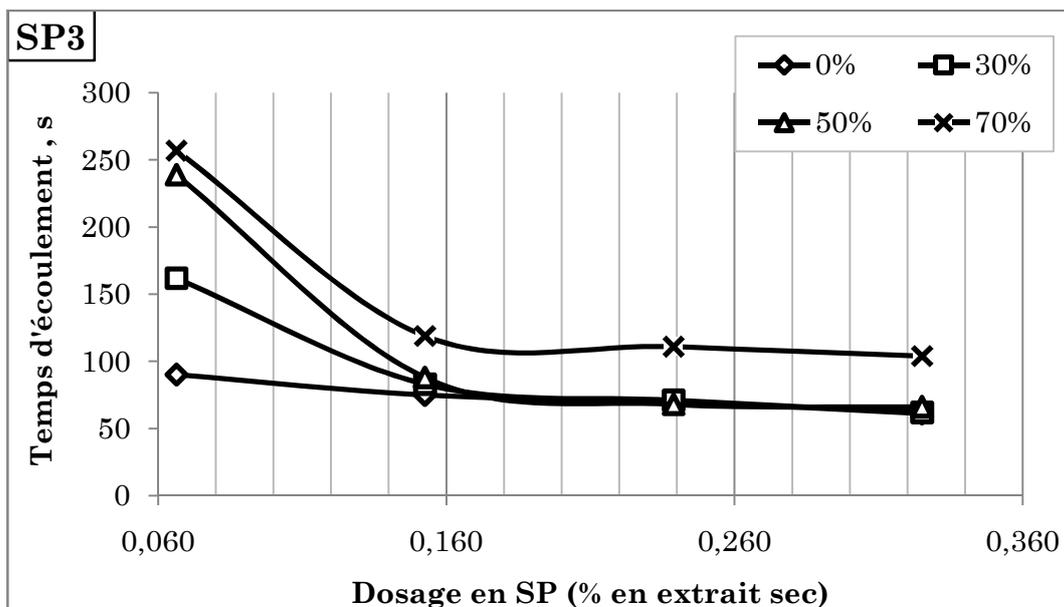


Figure 3.3. Temps d'écoulement des mélanges avec SP3

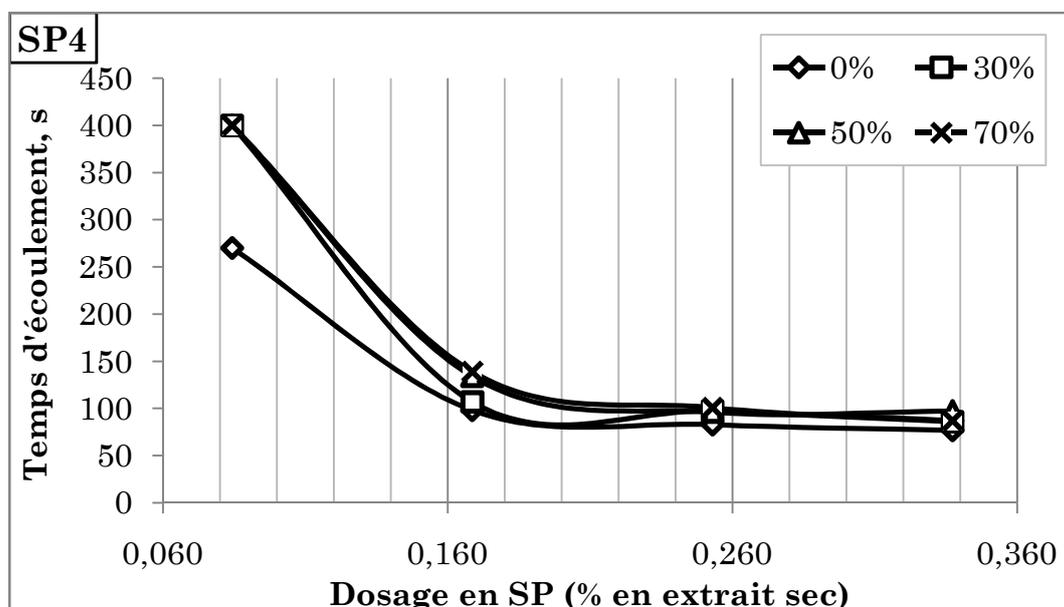


Figure 3.4. Temps d'écoulement des mélanges avec SP4

3. 2. 2. Propriétés Rhéologiques et Calorimétriques

Les pourcentages optimums en superplastifiant déterminés dans la phase précédente, pour le laitier CSL ont été employés pour fabriquer des coulis et pâtes afin d'effectuer les essais de rhéométrie et de calorimétrie.

Les paramètres rhéologiques sont obtenus en recueillant les données de la courbe descendante du protocole de mesure (*Figure 2.8*) et en traçant le rhéogramme (contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement). D'après le modèle mathématique de Bingham, l'interaction de la courbe avec l'axe des ordonnées donne le seuil de cisaillement, et la pente de la courbe représente la viscosité plastique de la suspension.

L'utilisation de la calorimétrie permet de mesurer toutes les émissions des réactions physico-chimiques au cours de l'hydratation lors de la transformation de la pâte fraîche après son mélange avec l'eau jusqu'au produit durci dans les premières 24 à 48 heures.

A). Propriétés rhéologiques :

L'étude de l'influence du type du superplastifiant est effectuée à l'aide du rhéomètre à cylindres coaxiaux. Les variations de la formulation des pâtes concernent le taux de substitution de la masse de ciment par du laitier par rapport à la pâte de référence constituée de ciment seul. L'étude a été faite pour les deux laitiers CSL et d'Algérie, pour un rapport E/L=0,4. Les résultats obtenus sont montrés dans ce qui suit.

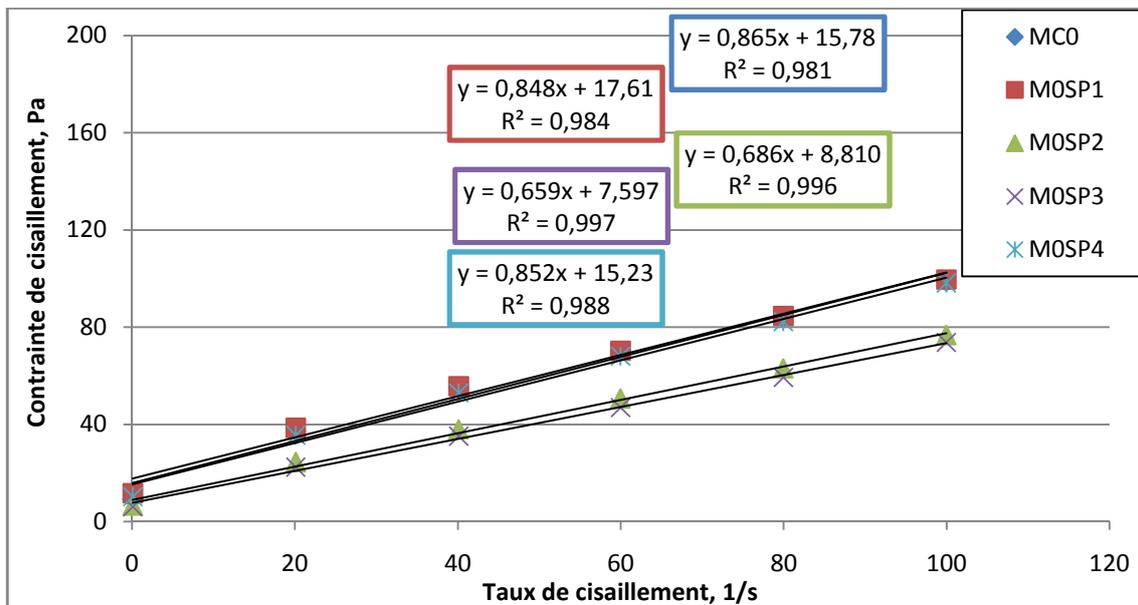


Figure 3.5. Rhéogrammes des pâtes sans laitier.

La figure 3.5 illustre la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de ciment seul, sans et avec les différents types de superplastifiants.

La contrainte de cisaillement varie linéairement avec le taux de cisaillement, quel que soit le type de superplastifiant. Les coulis avec ou sans superplastifiant étudiés présentent un comportement d'un fluide Binghamien. Le polynaphtalène sulfonate (SP1) se montre moins efficace que les polycarboxylates (SP2 et SP3). Le polycarboxylate SP4 apparaît moins fluidifiant que le SP2 et le SP3.

Avec le laitier CSL

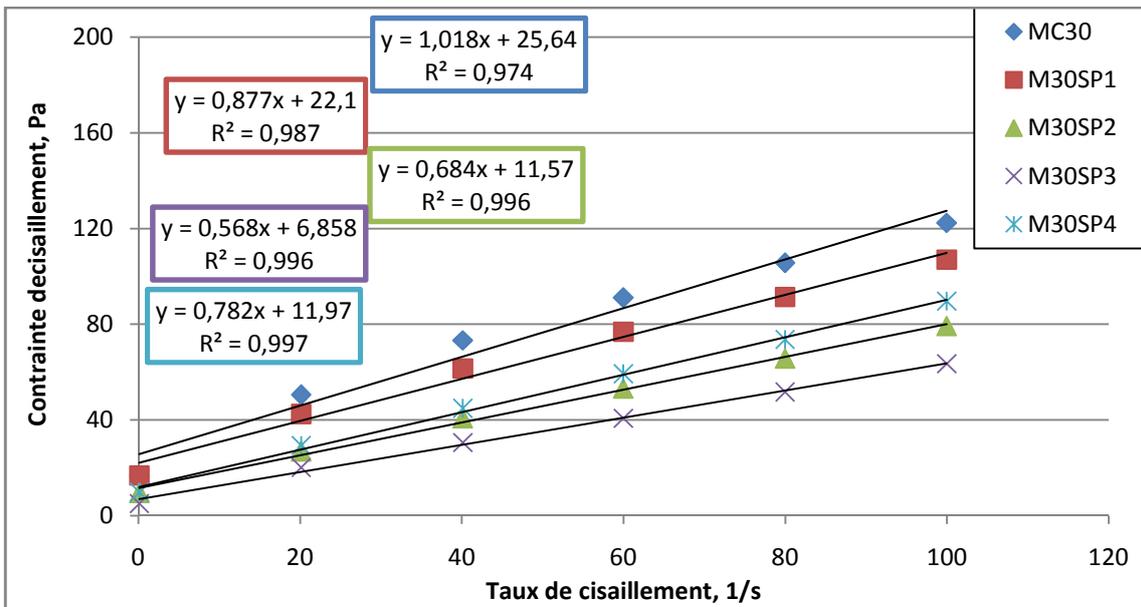


Figure 3.6. Rhéogrammes des coulis avec 30% de laitier CSL.

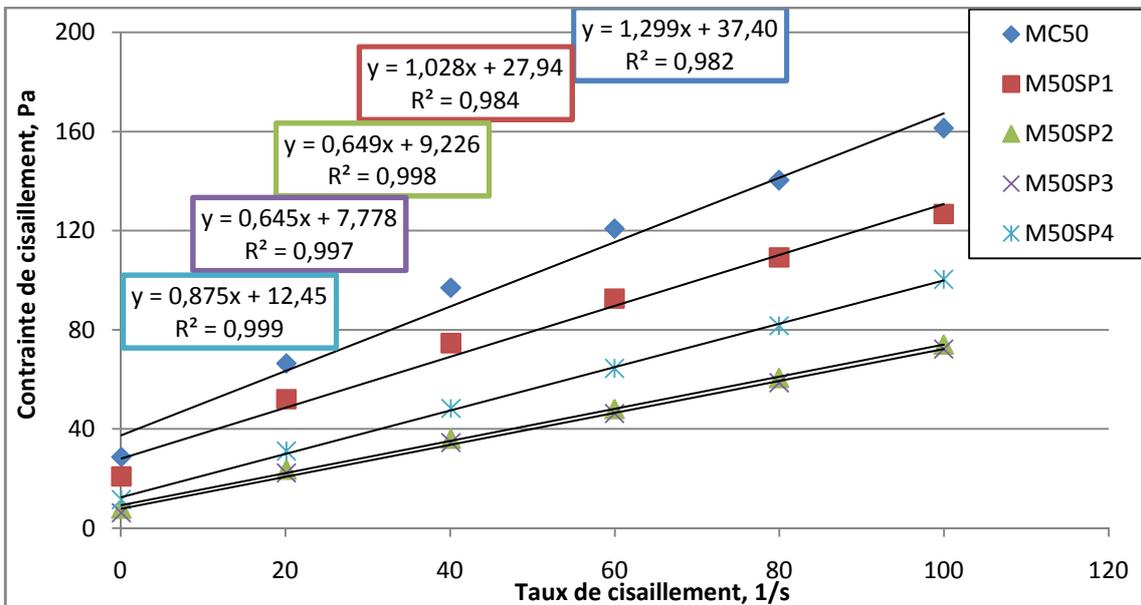


Figure 3.7. Rhéogrammes des coulis avec 50% de laitier CSL.

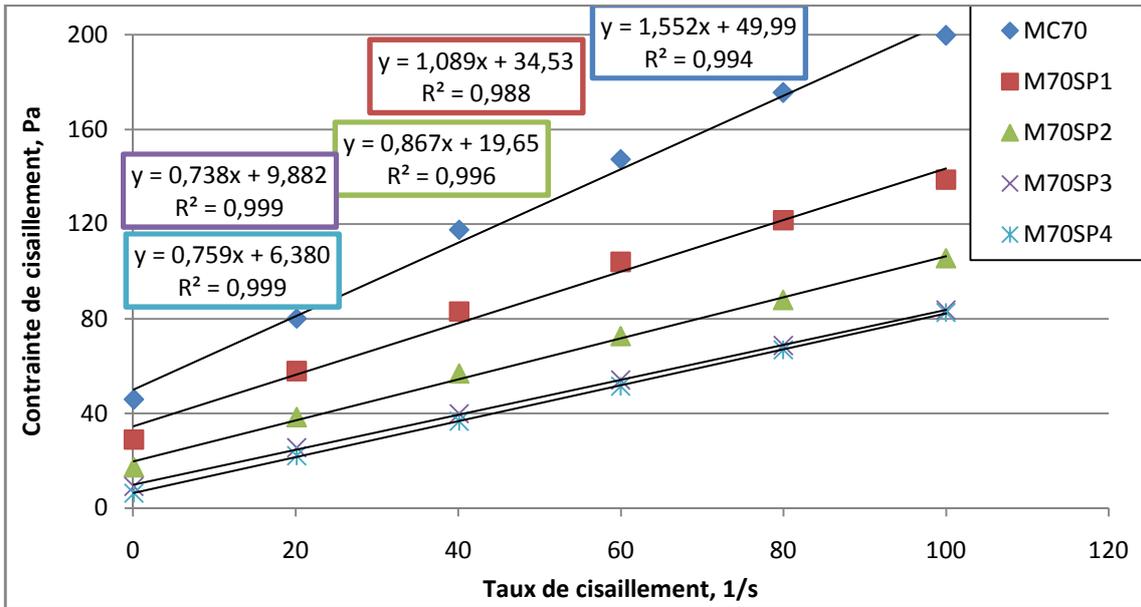


Figure 3.8. Rhéogrammes des coulis avec 70% de laitier CSL.

Les rhéogrammes obtenus pour les coulis avec remplacement du ciment par le laitier CSL, avec les taux 30%, 50% et 70% sont montrés sur les figures 3.6, 3.7 et 3.8 respectivement. Parmi les mélanges effectués, ceux fabriqués avec SP2, SP3 et SP4 ont induit la plus forte baisse de la limite d'élasticité (seuil de cisaillement), notamment le SP3. De plus, on peut remarquer que le SP4 apparaît plus compatible avec le laitier, où toute augmentation du taux de remplacement dans les pâtes étudiées entraîne une diminution du seuil de cisaillement. Comme prévu, le SP1 « PNS » est le moins efficace parmi tous les superplastifiants employés.

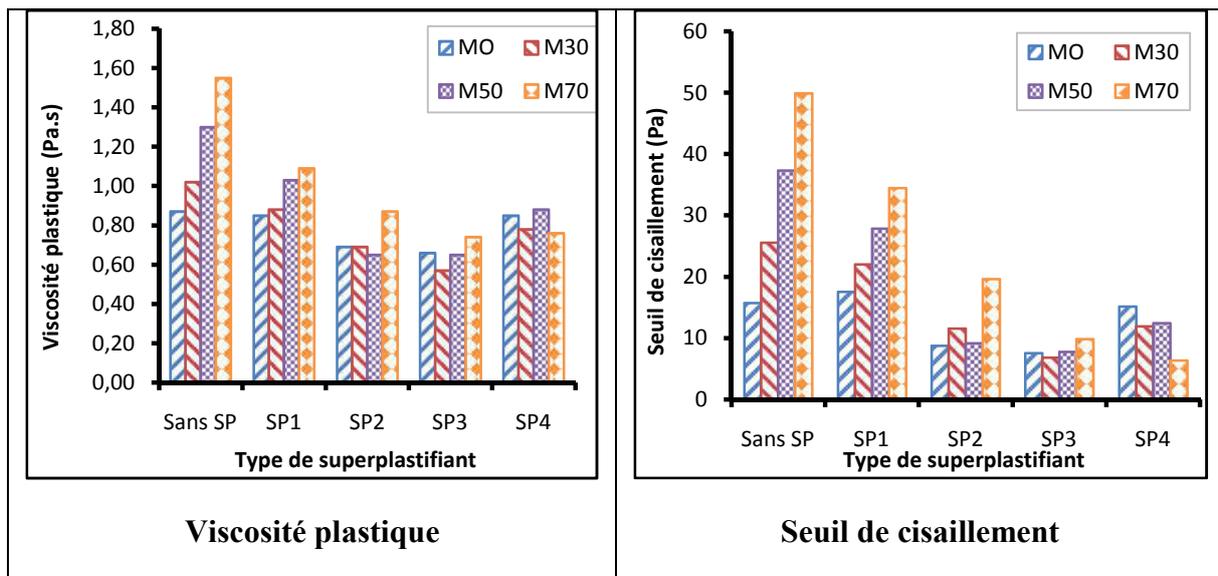


Figure 3.9. Viscosité plastique et seuil de cisaillement des différents coulis sans et avec le laitier CSL.

Par conséquent, l'efficacité moindre du SP1 par rapport aux SP2, SP3 et SP4, peut être attribuée aux forces de répulsion stérique, associées aux polycarboxylates, plus fortes que les forces de répulsion électrostatique.

De la figure 3.9 on peut observer que, globalement, les propriétés rhéologiques (la viscosité plastique et le seuil de cisaillement) augmentent avec le dosage d'incorporation du laitier dans les mélanges sans SP ou dans ceux avec SP1 témoignant de la perte de fluidité des coulis et d'une mauvaise dispersion des grains. L'augmentation de la viscosité avec le taux du laitier s'explique par sa finesse relativement élevée. La variation des propriétés rhéologiques suivant le taux du laitier en présence des SP2, SP3 ou SP4 est négligeable.

Avec le laitier d'Algérie (laitier d'el-Hadjar)

Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 présentent les rhéogrammes des coulis préparés avec le laitier d'Algérie sans et avec superplastifiant et avec différents taux de remplacement (30%, 50% et 70%), il est à noter que le modèle utilisé pour tracer les courbes de tendance est le modèle de Bingham modifié [Yahia et al. 2001].

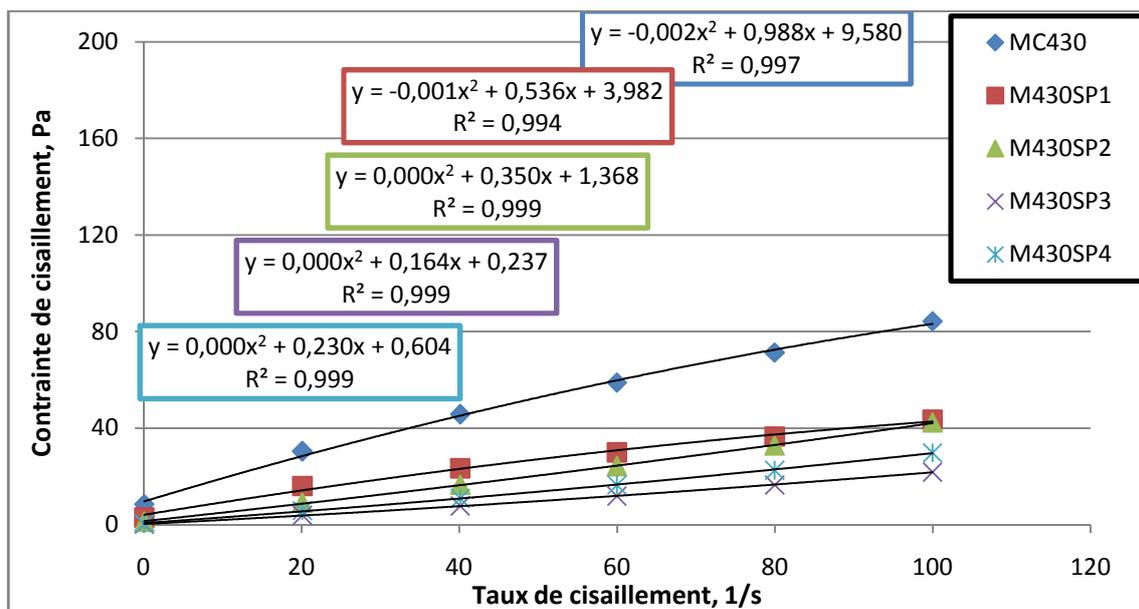


Figure 3.10. Rhéogrammes des coulis avec 30% de laitier d'Algérie.

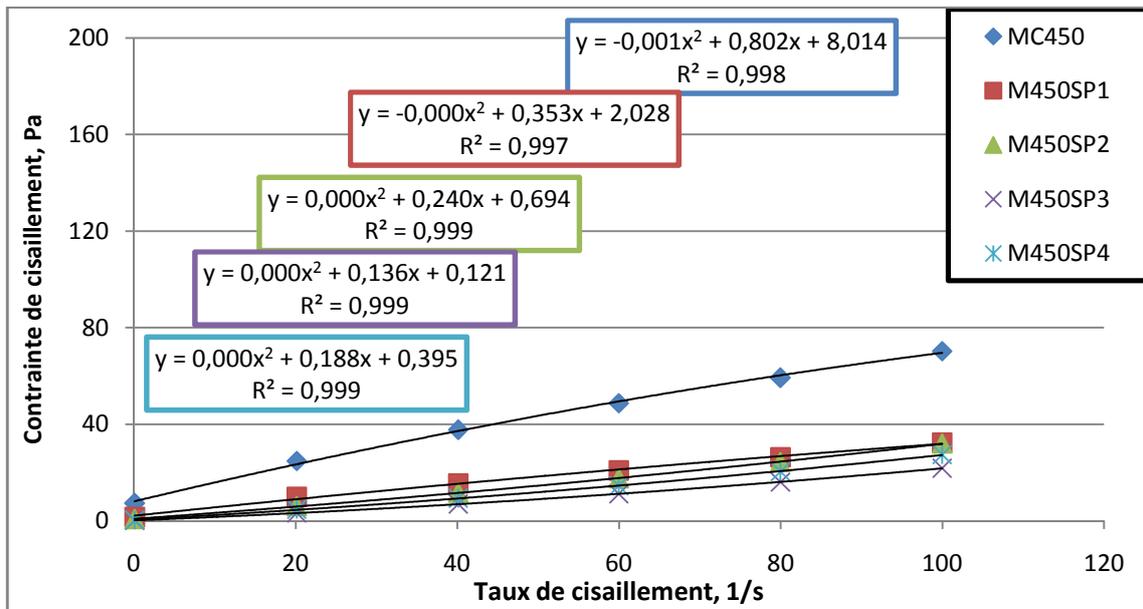


Figure 3.11. Rhéogrammes des coulis avec 50% de laitier d'Algérie.

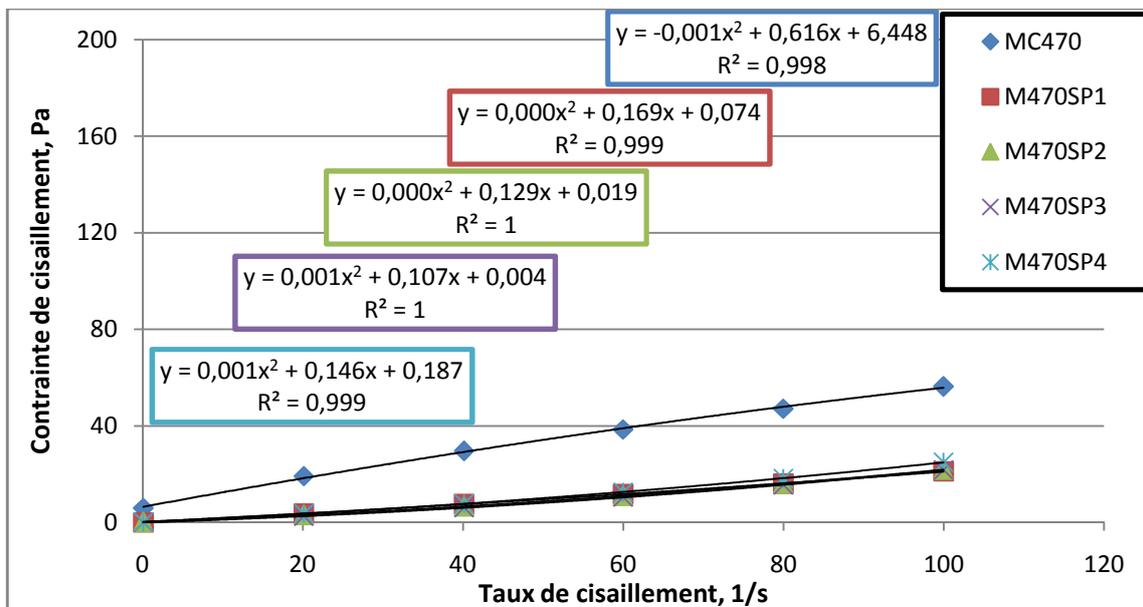


Figure 3.12. Rhéogrammes des coulis avec 70% de laitier d'Algérie.

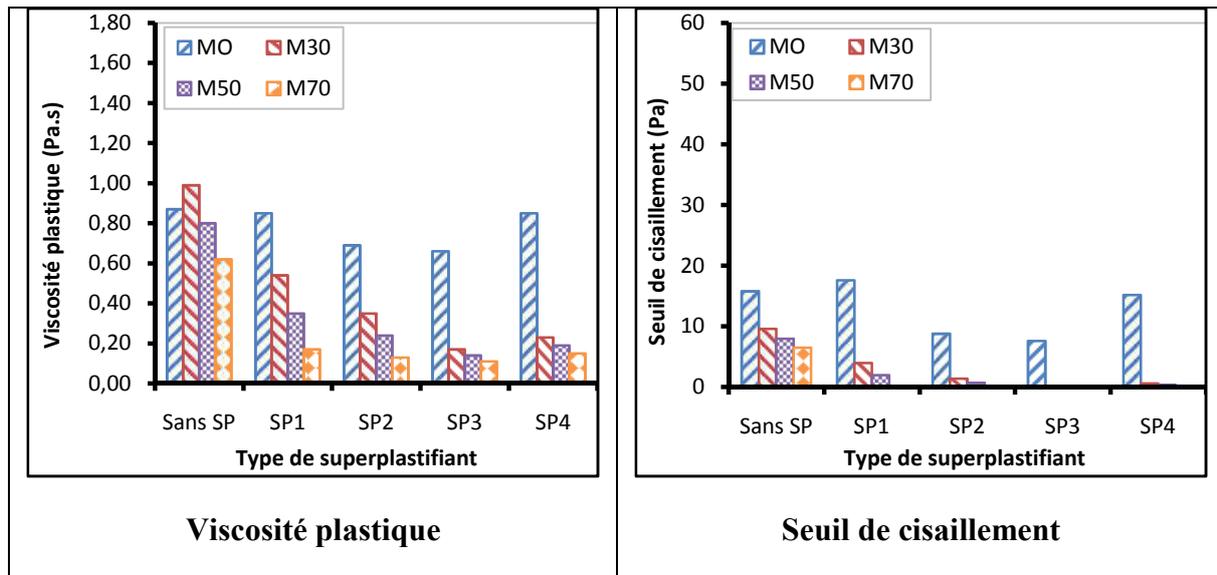


Figure 3.13. Viscosité plastique et seuil de cisaillement des différents coulis sans et avec le laitier d'Algérie.

Remarque

Après avoir réalisé un essai de rhéométrie sur les suspensions (coulis) contenant du laitier d'Algérie (laitier d'el-Hadjar), les données expérimentales correspondent bien au modèle de Bingham, mais le seuil de cisaillement calculé était négatif, ce qui n'a aucune signification physique, pour cela on a pensé à utiliser le modèle de Bingham modifié (*comportement pseudo-plastique en puissance*), avec ; $\tau = \tau_0 + \mu_{pl}\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2$.

Contrairement aux résultats obtenus avec le laitier CSL, les grandeurs rhéologiques des suspensions fabriquées avec le laitier d'Algérie, présentées sur la figure 3.13, diminuent avec le taux de remplacement du ciment par du laitier, ceci peut être attribué à la granulométrie grossière du laitier, d'où une surface spécifique faible ce qui engendre une réactivité moindre.

B). Chaleur d'hydratation :

L'étude calorimétrique fournit des informations sur les réactions exothermiques qui ont lieu pendant l'hydratation du liant (ciment et/ou laitier). Les courbes calorimétriques des pâtes à base de ciment seul ou avec remplacement par les différents laitiers, avec les différents pourcentages de substitution du ciment, avec ou sans l'ajout de superplastifiants sont représentées sur les figures 3.14 à 3.18.

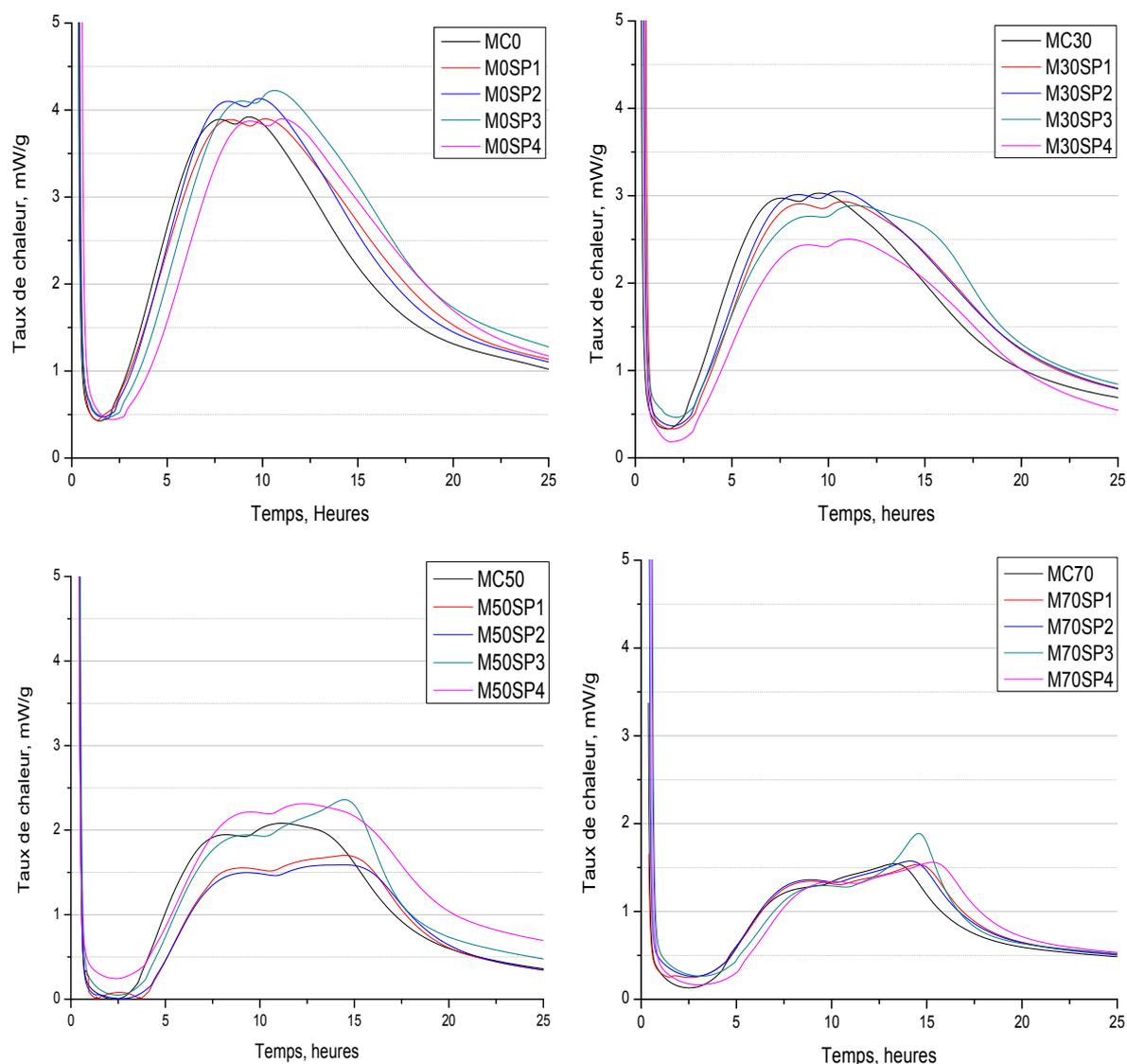


Figure 3.14. Flux de chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier CSL.

On peut remarquer clairement des figures 3.14 à 3.18 que l'utilisation du laitier entraîne une diminution de la chaleur d'hydratation et un décalage des pics dans le temps. Ce comportement est dû à la réactivité relativement lente du laitier par rapport au ciment. L'intensité du pic principal varie inversement avec le taux d'incorporation du laitier ; l'utilisation du laitier améliore l'hydratation du ciment. En effet, plusieurs mécanismes expliquent l'effet du laitier sur l'hydratation du ciment. Escalante-Garcia et Sharp, 1998 attribuent l'amélioration de l'hydratation des quatre phases anhydres à l'effet de dilution, favorisant la dissolution des grains de ciment et l'amélioration de l'hydratation des phases interstitielles. Uchikawa et al., 1997, prétendent que l'hydratation des phases interstitielles est accélérée en raison de la fixation de Ca^{2+} et SO_4^{2-} par le laitier. Selon Stark et al., 2007, la réaction de l'alite avec de l'eau peut être accélérée par les ajouts minéraux avec une surface spécifique élevée et une affinité chimique vis-à-vis de l'hydrate de silicate de calcium (C-S-H).

Comme le C-S-H est d'abord formé sur les particules fines, aucune couche n'est formée pour couvrir la surface des C_3S . À cet effet, la dissolution de l'alite peut se poursuivre sans restriction, conduisant à un degré d'hydratation plus élevé du clinker. Pour le laitier, qui possède une faible affinité chimique, cet effet d'accélération ne peut être atteint lorsque la surface spécifique est très élevée. L'incorporation du laitier dans les systèmes cimentaires, rend le système moins exothermique et mieux adapté pour les structures massives.

Durant la période d'accélération, les ions Ca^{2+} et OH^- sont consommés dans la solution par la réaction de précipitation de la portlandite et la dissolution d'autres ions est accélérée. Durant la période de décélération, il y a un entassement des produits d'hydratation entre les grains, ce qui diminue la porosité du système et affaiblit le transport des ions dans l'interface solide-liquide.

La variation du flux de chaleur des pâtes préparées avec le laitier *CSL* en fonction du temps est présentée sur la figure 3.14. La longueur de la période dormante, caractérisée surtout par l'effet retardateur des superplastifiants, est pratiquement la même dans toutes les pâtes sans laitier, sauf dans la pâte contenant le SP4. La même remarque peut être faite pour les pâtes à 30% de remplacement de ciment par du laitier, à cause d'une substitution en laitier, les réactions s'effectuent à un faible degré et la période dormante est plus longue que pour les pâtes sans laitier. Durant la période dormante, la réactivité chimique et le dégagement de chaleur sont faibles. La fin de cette période est caractérisée par la précipitation de la portlandite, c'est le point du début du deuxième pic sur la courbe de flux thermique.

On remarque clairement que le remplacement du ciment par du laitier diminue la cinétique de la réaction d'hydratation durant la prise et le durcissement. Plus le liant contient du laitier, plus faible est la chaleur développée dans les échantillons. L'intensité et la longueur de la période d'accélération et de décélération sur les courbes de flux thermique sont directement affectées par le dosage en laitier et par un degré moindre par le type du superplastifiant.

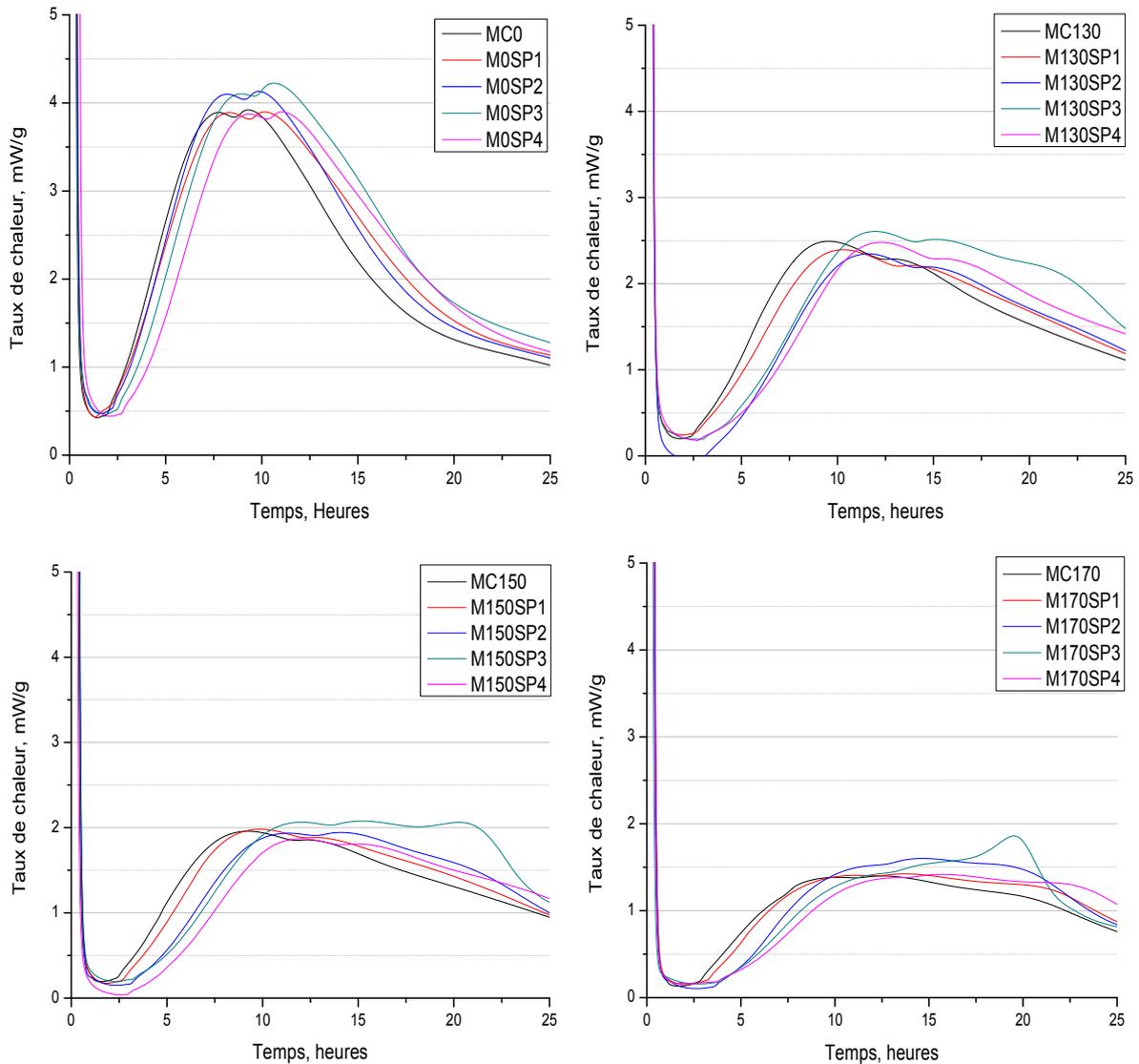


Figure 3.15. Flux de chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier grade 100.

Les coulis contenant 30%, 50% et 70% de laitier **grade 100** (figure 3.15) ont des courbes très semblables avec un degré d'hydratation (intensité du pic principal) qui diminue avec l'augmentation du taux de remplacement, et ce durant les premières 24 heures. De façon générale les polycarboxylates retardent l'hydratation plus que les PNS. Le SP2 présentait le retard le plus court, tandis que le SP4 présentait le retard le plus long. Les coulis contenant 70% de laitier et avec un degré moindre dans ceux contenant 50% de laitier le flux thermique, et par conséquent la chaleur développée, est très faible.

Un deuxième pic après le pic principal est observé pour tous les mélanges. Le pic correspondrait à la formation d'étringite secondaire, car le sulfate est absorbé par le C-S-H et est ensuite désorbé pour former davantage d'étringite, selon les recherches de Quennoz [Quennoz et al., 2012, 2013].

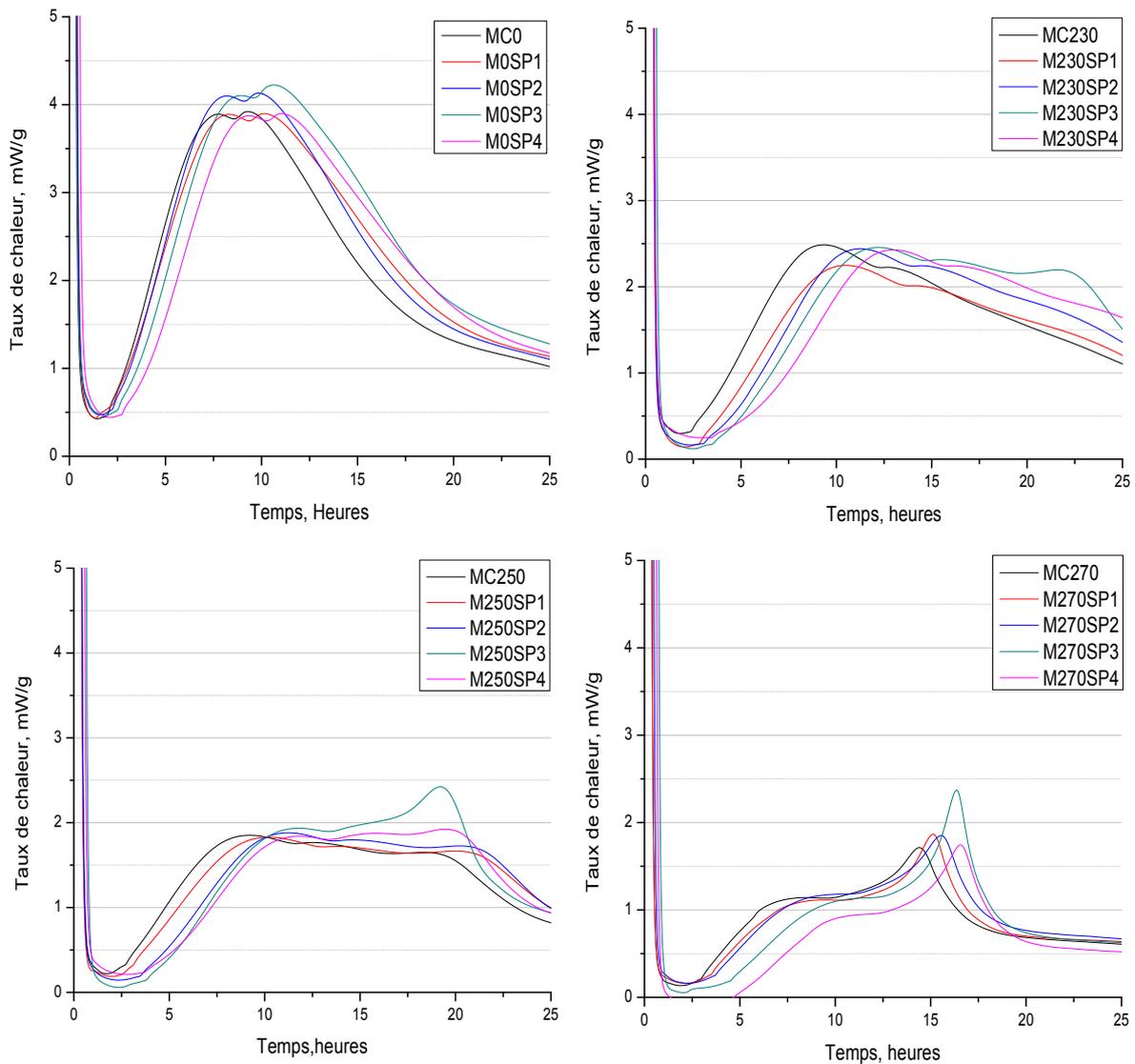


Figure 3.16. Flux de chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier grade 120.

La chaleur dégagée par l'hydratation du ciment accélère également l'hydratation du laitier car l'énergie d'activation du laitier est plus élevée que l'énergie d'activation du ciment seul. L'augmentation du % de laitier entraîne une diminution de la quantité de ciment et par conséquent la chaleur dégagée serait moindre entraînant une activation moins importante du laitier.

Le flux thermique des ciments au laitier de *grade 120* en présence des différents types de superplastifiants est présenté sur la figure 3.16. Même remarque que les coulis préparés avec le laitier de grade 100, tous les superplastifiants retardent le processus d'hydratation avec un prolongement de la période dormante, allant de la plus courte avec SP1 à la plus longue avec SP4, passant par SP2 puis SP3. L'intensité du pic principal diminue avec l'augmentation du pourcentage de remplacement du ciment par du laitier. Un pic secondaire est apparu, notamment avec le SP3 qui est un polycarboxylate. On peut faire les observations suivantes :

- Il y a un ralentissement de la prise et du durcissement des pâtes en fonction du dosage en laitier.
- L'effet retardateur des superplastifiants, représenté par la longueur de la période dormante, est proportionnel avec le taux du laitier, particulièrement avec 70% de laitier.

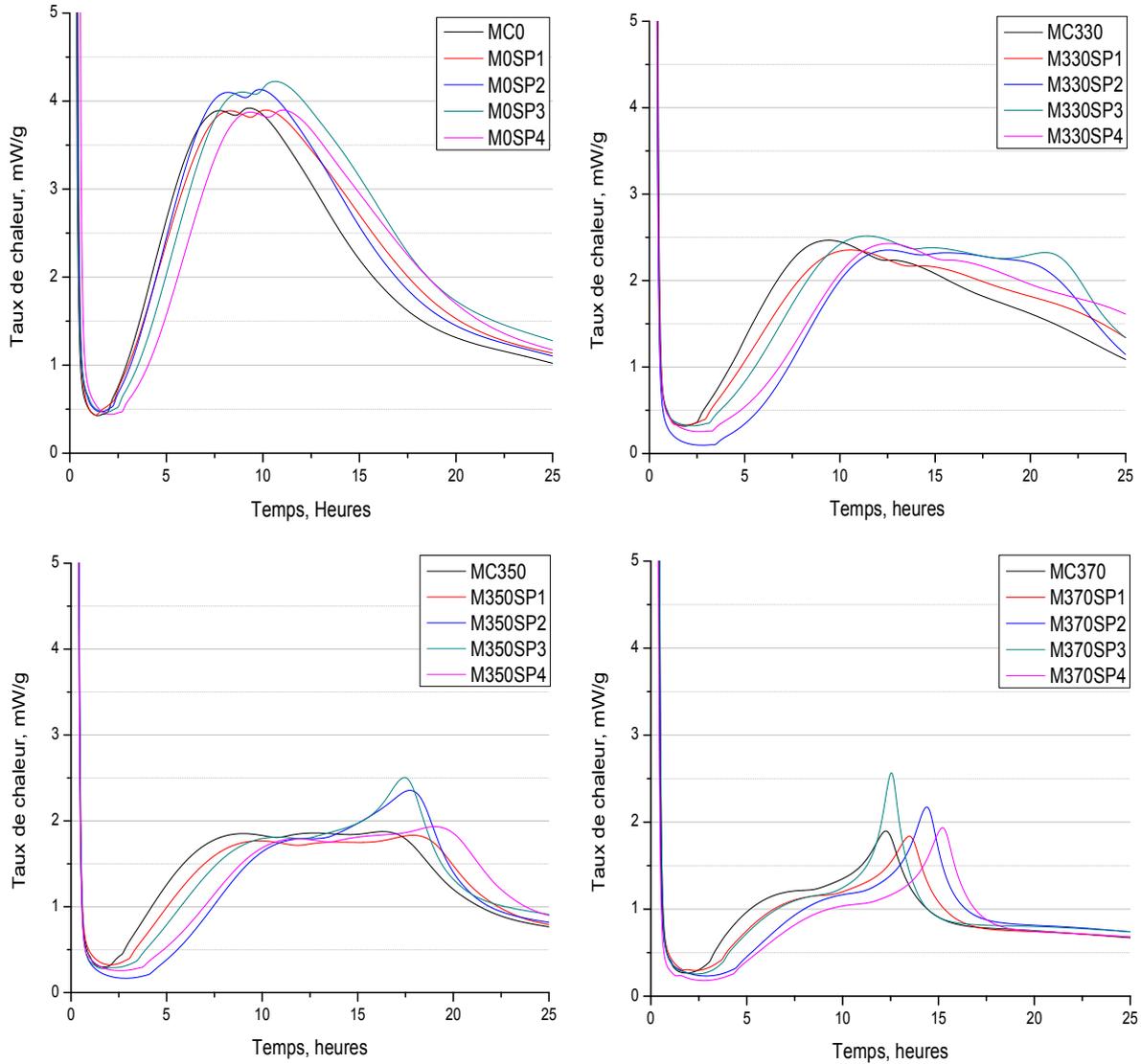


Figure 3.17. Flux de chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier Holcim-US.

La montée du flux thermique des pâtes préparées avec le laitier **Holcim-US** est présentée sur la figure 3.17. On observe toujours un prolongement important de la période dormante de toutes les pâtes en comparant avec les pâtes préparées sans PNS et PC. La longueur de la période dormante est proportionnelle avec le taux de laitier. Dans les pâtes préparées avec 70% de laitier, le pic secondaire apparaît nettement supérieur au pic principal, et ceci pour tous les types de superplastifiants.

Les courbes de la montée du flux de chaleur d'hydratation des pâtes préparées avec le laitier *d'Algérie(d'el-Hadjar)* sont présentées sur la figure 3.18. La même remarque peut être faite sur la longueur de la période dormante que celle observée pour tous les autres coulis. Les coulis contenant les dosages élevés en laitier se montrent moins sensibles au type de superplastifiant que ce soit PNS ou PC. Dans les pâtes contenant 50% et 70% de laitier, l'amplitude du flux thermique (l'intensité du pic principal) est très faible comparativement à celle enregistrée avec les mêmes taux mais avec d'autres types de laitier. Comme pour les autres types de laitier, avec 70% de remplacement, l'amplitude du deuxième pic est plus importante que celle du pic principal. L'intensité des réactions durant la prise et le durcissement est fonction de la teneur en laitier des pâtes ; plus il y a de laitier plus les réactions durant la période d'accélération et de décélération sont faibles et ralenties.

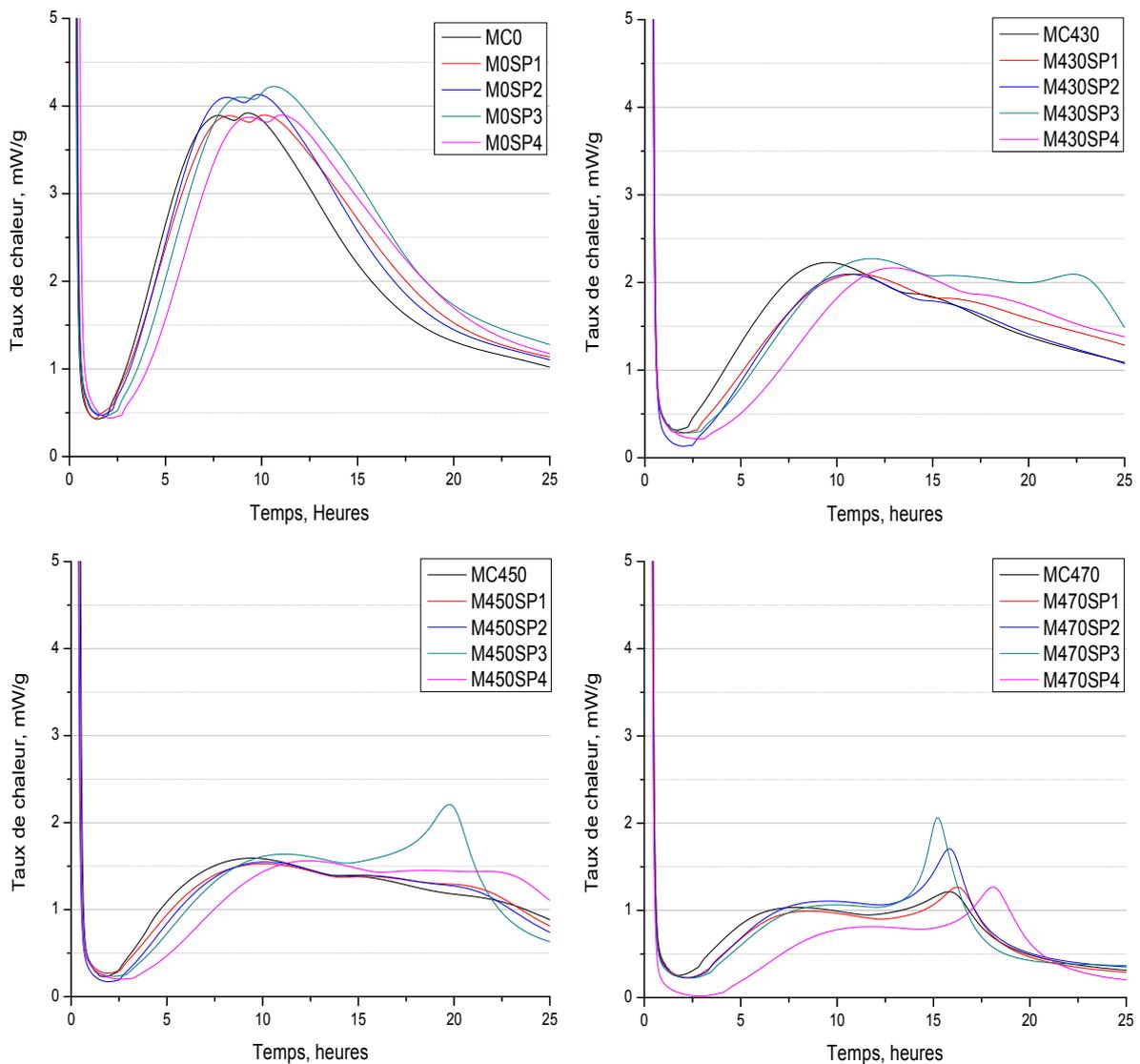


Figure 3.18. Flux de chaleur d'hydratation des différentes pâtes sans et avec le laitier d'Algérie.

3. 3. Conclusion

A partir des résultats obtenus de l'essai de rhéologie et celui de calorimétrie, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les superplastifiants à base de polycarboxylate présentent des propriétés de fluidification supérieures à celles du polynaphtalène sulfonate, que ce soit dans le ciment Portland au laitier ou avec ciment Portland seul. Un seul superplastifiant SP4 « polycarboxylate » montre une diminution de la limite d'élasticité des pâtes de ciment induite par l'augmentation de la teneur en laitier, ce qui traduit une très bonne compatibilité avec le laitier.
- La finesse du laitier est un facteur principal définissant les propriétés et les performances rhéologiques des mélanges.
- Les superplastifiants à base de polycarboxylates ne modifient pas de manière significative la viscosité plastique des pâtes de ciment étudiées.
- La longueur de la période dormante des pâtes aux laitiers est caractérisée surtout par l'effet retardateur du superplastifiant, mais dans les pâtes contenant 50% et 70% de laitier l'effet est prépondérant.
- Le remplacement du ciment par du laitier diminue la cinétique de la réaction d'hydratation durant la prise et du durcissement. L'intensité et la longueur de la période d'accélération et de décélération sont directement affectées par le dosage en laitier et avec un effet moindre par le type du superplastifiant.
- La cinétique d'hydratation des ciments contenant 30% et 50% de laitier en présence de PNS et PC est semblable, avec une différence d'intensité d'hydratation.
- L'effet de la teneur en laitier sur la cinétique d'hydratation du ciment est plus considérable que l'effet des caractéristiques des laitiers évaluées.
- Un phénomène thermique représenté également par une deuxième bosse (pic secondaire plus important que le pic principal) sur la courbe d'hydratation est remarqué dans les pâtes contenant 70% de laitier. Ce phénomène serait dû à l'hydratation du laitier activé par les alcalis, les sulfates et la chaux du ciment selon Saric-Coric [Saric-Coric, 2001] ou correspond, probablement, à la formation d'étringite secondaire, car le sulfate est absorbé par le C-S-H et est ensuite désorbé pour former davantage d'étringite, selon les recherches de Quennoz [Quennoz et al., 2012, 2013].

Chapitre IV :

ÉTUDE DES MORTIERS ET BÉTONS

Chapitre IV :

ÉTUDE DES MORTIERS ET BÉTONS

4. 1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats expérimentaux obtenus des différents essais réalisés. On exposera tout d'abord les performances mécaniques des mortiers et bétons, puis on présentera les résultats de durabilité sur bétons, à savoir, la pénétrabilité des ions chlorures, le retrait de séchage, l'écaillage et la résistivité électrique. Ces essais ont été réalisés sur des mélanges incorporant différents types de laitier à différents taux de remplacement (0%, 30%, 50% et 70% en pourcentage pondéral) en employant quatre superplastifiants de différents types.

4. 2. Propriétés à l'état frais

4. 2. 1. Mortiers

L'approche méthodologique utilisée pour cette étude, avant de procéder à la formulation et la confection des mortiers, consiste en premier lieu en l'ajustement de la demande en superplastifiant des mortiers. Comme dans le cas des coulis, cette étape a été réalisée pour les mortiers au laitier CSL uniquement ; les pourcentages en superplastifiant déterminés ont été employés dans les mortiers confectionnés avec les autres types de laitier. On a considéré les pourcentages optimums sur coulis et on les a encadrés par deux valeurs *Inf* et *Sup*. Les valeurs obtenues des dosages (en extrait sec) en superplastifiant optimums sont comme suit :

Pour le SP1 : 0,292 %

Pour le SP2 : 0,064 %

Pour le SP3 : 0,100 %

Pour le SP4 : 0,173 %

Avant de confectionner les éprouvettes de mortiers destinées aux essais mécaniques, pour chaque gâchée on mesure l'étalement à l'aide de la table à chocs ainsi que la masse volumique. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 4.1 et 4.2 et le tableau 4.1.

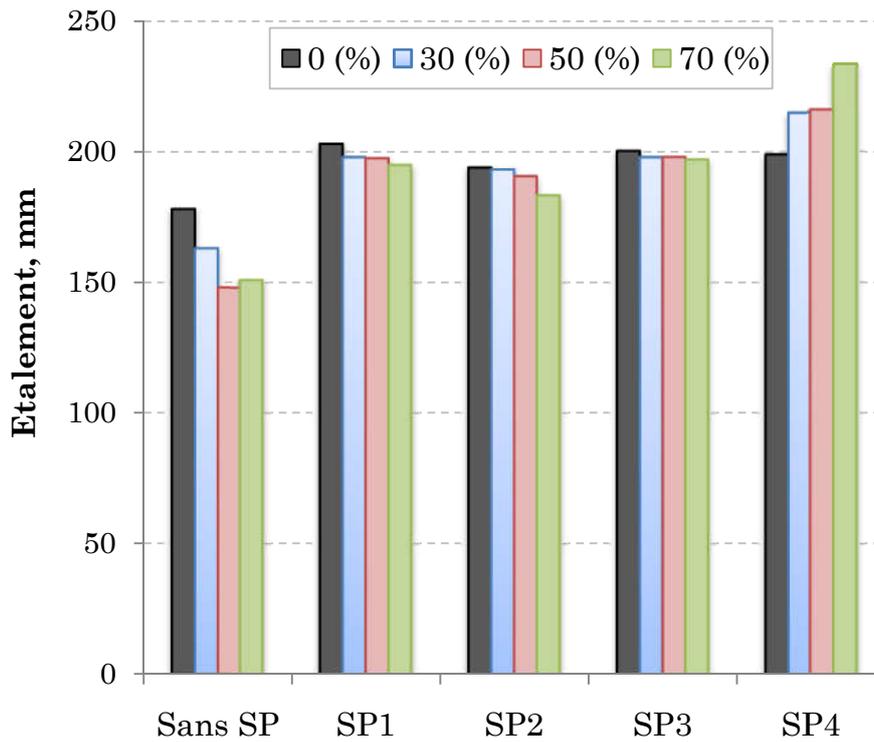


Figure 4.1. Etagement des mortiers sans et avec le laitier CSL.

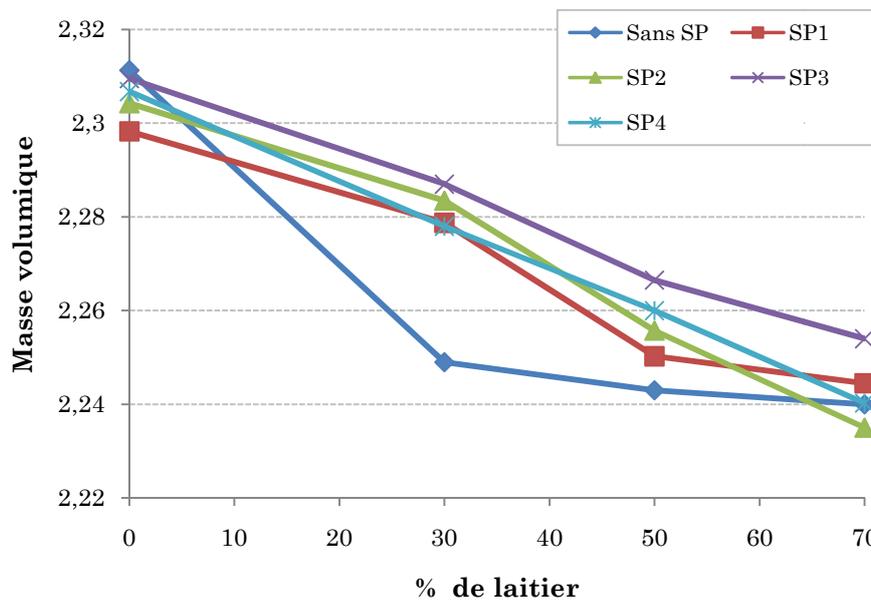


Figure 4.2. Masse volumique des mortiers sans et avec le laitier CSL.

Les figures 4.1 et 4.2 montrent l'effet de la variation du dosage en laitier CSL sur le diamètre d'étalement et la masse volumique des mortiers incorporant les différents types de superplastifiants. L'ajout de laitier diminue le diamètre d'étalement (sauf pour le SP4) et réduit la masse volumique, et ceci est dû à la densité moindre du laitier par rapport à celle du ciment. En incorporant du superplastifiant, on remarque une amélioration de l'ouvrabilité, en

comparaison avec celle du témoin. Cela est dû à la nature dispersante du superplastifiant qui casse les agglomérats formés par les grains du ciment emprisonnant une certaine quantité d'eau qui n'est plus alors disponible pour donner de l'ouvrabilité au mélange. La même remarque peut être faite pour les autres mortiers incorporant d'autres types de laitier (laitier d'Algérie) et former avec les différents superplastifiants (voir tableau 4.1).

Tableau 4.1. *Propriétés à l'état frais des mortiers avec laitier*

% de laitier	Etalement (mm)				
	Sans SP	SP1	SP2	SP3	SP4
0%	180	200	193	201	199
30%	165	198	191	199	213
50%	150	198	187	187	218
70%	147	195	183	192	223
% de laitier	Masse volumique				
	Sans SP	SP1	SP2	SP3	SP4
0%	2.31	2.30	2.30	2.31	2.29
30%	2.25	2.28	2.26	2.28	2.27
50%	2.24	2.25	2.25	2.27	2.26
70%	2.21	2.21	2.22	2.24	2.22

4. 2. 2. Bétons

Un béton qui peut être mis en place et serré correctement est considéré comme ayant une bonne maniabilité [Neville et al., (1998)]. C'est une propriété qui évolue dans le temps et qui est toujours difficile à quantifier ; il existe plusieurs essais pour évaluer la maniabilité. La mesure de l'affaissement est l'essai le plus couramment utilisé car il est très simple. La norme utilisée pour effectuer cet essai est ASTM C143.

L'affaissement d'un béton à faible rapport E/L est très sensible à tous les changements dans la composition du béton, à toute variation de la quantité d'eau (variation de l'humidité du gros granulat et du sable), de la quantité de superplastifiant (une légère augmentation peut provoquer de la ségrégation et du ressuage et une légère diminution peut engendrer des pertes d'affaissement dans le temps) ou encore à toute variation de la quantité d'air entrainé. L'affaissement des bétons à haute performance est aussi sensible à la composition chimique et à la forme des grains des ajouts cimentaires, à leur réactivité et à leur distribution granulométrique.

Les résultats à l'état frais des tous les bétons confectionnés sont résumés sur le tableau 4.2

Tableau 4.2. Propriétés à l'état frais des différents bétons

Mélange	Affaissement (mm)	T° (°C)	% air	Masse Volumique (kg/m ³)
B0	25	22,0	1,8	2453
B0SP1	90	21,0	1,9	2446
B0SP2	190	20,2	6,5	2502
B0SP3	215	20,2	11,0	2225
B0SP4	228	20,1	3,8	2415
B130SP1	148	20,9	3,0	2445
B130SP2	230	22,0	7,0	2323
B130SP3	228	22,3	6,8	2265
B130SP4	245	21,1	3,4	2155
B150SP1	198	20,6	4,8	2362
B150SP2	280	18,0	9,0	2233
B150SP3	250	18,3	9,7	2206
B150SP4	240	20,1	3,3	2486

B230SP1	167	20,1	4,5	2372
B230SP2	220	19,9	6,1	2357
B230SP3	240	21,9	11,0	2214
B230SP4	240	19,3	3,8	2374
B250SP1	212	20,5	6,1	2347
B250SP2	245	18,5	7,6	2328
B250SP3	250	18,4	9,5	2198
B250SP4	235	21,6	3,1	2384
B330SP1	98	19,6	2,8	2408
B330SP2	205	18,7	6,6	2351
B330SP3	190	22,4	6,4	2337
B330SP4	220	19,3	4,8	2387
B350SP1	105	20,4	2,9	2405
B350SP2	160	19,9	7,0	2348
B350SP3	215	19,7	8,2	2274
B350SP4	235	19,2	3,3	2349
B430SP1	190	18,3	4,6	2406
B430SP2	210	19,0	6,3	2332
B430SP3	245	20,5	10,4	2238
B430SP4	205	19,7	2,9	2416
B450SP1	148	18,4	2,3	2414
B450SP2	250	20,0	4,5	2331
B450SP3	230	18,8	3,7	2453
B450SP4	225	20,1	3,2	2405

BijSPk : i est le type de laitier, j est le pourcentage de laitier et k est le type de superplastifiant

Nous constatons du tableau 4.2, que les bétons fabriqués avec le SP1 présentent les valeurs d'affaissement les plus faibles confortant les résultats obtenus sur mortiers et coulis et confirmant notre constatation que le PNS présente un pouvoir dispersant inférieur que celui des polycarboxylates. Nous pouvons aussi remarquer que le SP3 entraîne plus l'air dans le béton que les autres superplastifiants, tandis que le SP4 semble entraîner moins d'air parmi

les polycarboxylates.

4.3. Propriétés mécaniques

4.3.1. Mortier

Résistance à la compression des mortiers au laitier

La résistance à la compression des différents mortiers sans et avec laitier et sans et avec superplastifiants est évaluée sur des cubes de $(50*50*50)$ mm³ confectionnés suivant le procédé décrit dans la norme ASTM C311.

Des essais de résistance à la compression ont été réalisés sur les différents mortiers confectionnés et les résultats sont donnés dans les figures 4.3 à 4.7. La figure 4.3 présente les résistances à la compression des mortiers avec les différents remplacements partiels du ciment par du laitier sans aucun ajout de superplastifiants.

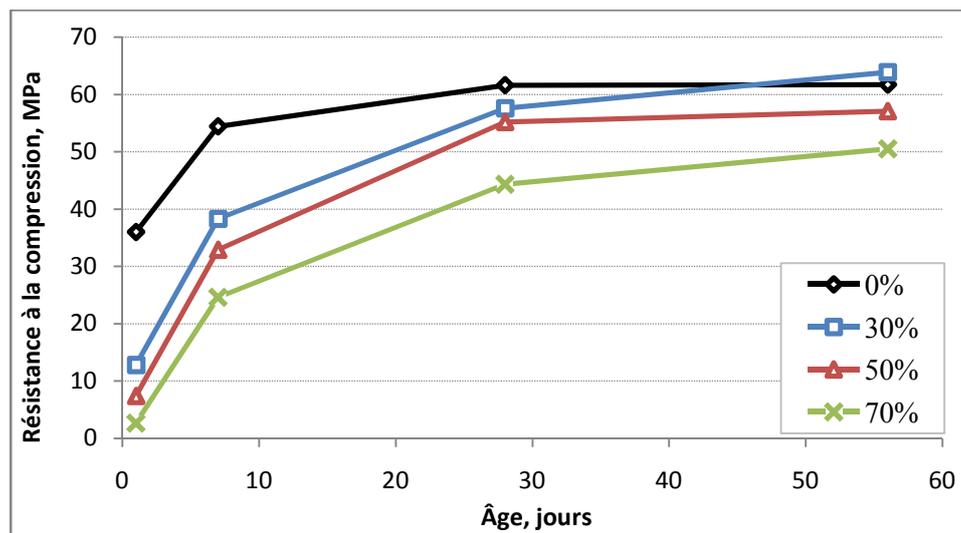


Figure 4.3. Évolution de la résistance à la compression des mortiers sans superplastifiants en fonction du % de laitier CSL.

Les résultats montrent la tendance normale correspondant à la diminution de la résistance avec l'augmentation du taux de remplacement par le laitier au jeune âge (1 et 7 jours). Cependant, à 28 jours et plus de cure, les mortiers contenant du laitier présentent des résistances appréciables et au fur et à mesure la différence est minimisée à 30% de remplacement la résistance est plus importante que celle du témoin. On peut remarquer aussi que la pente de la courbe du témoin tend à se stabiliser à partir de 28 jours, par contre celles des mortiers avec laitier ont une tendance d'augmenter encore davantage avec le temps.

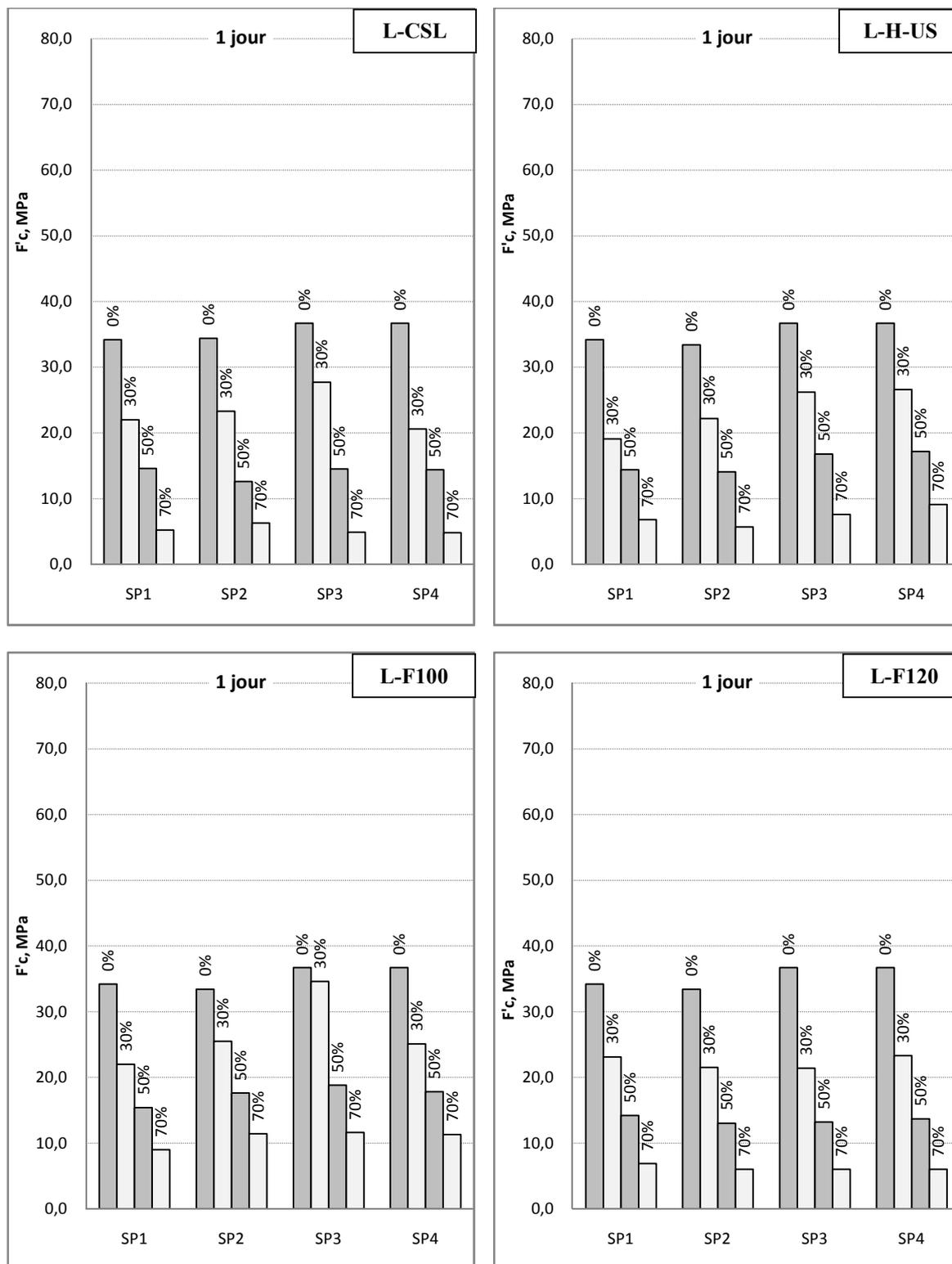


Figure 4.4. Résistances à la compression à un (01) jour pour les quatre (04) laitiers utilisés.

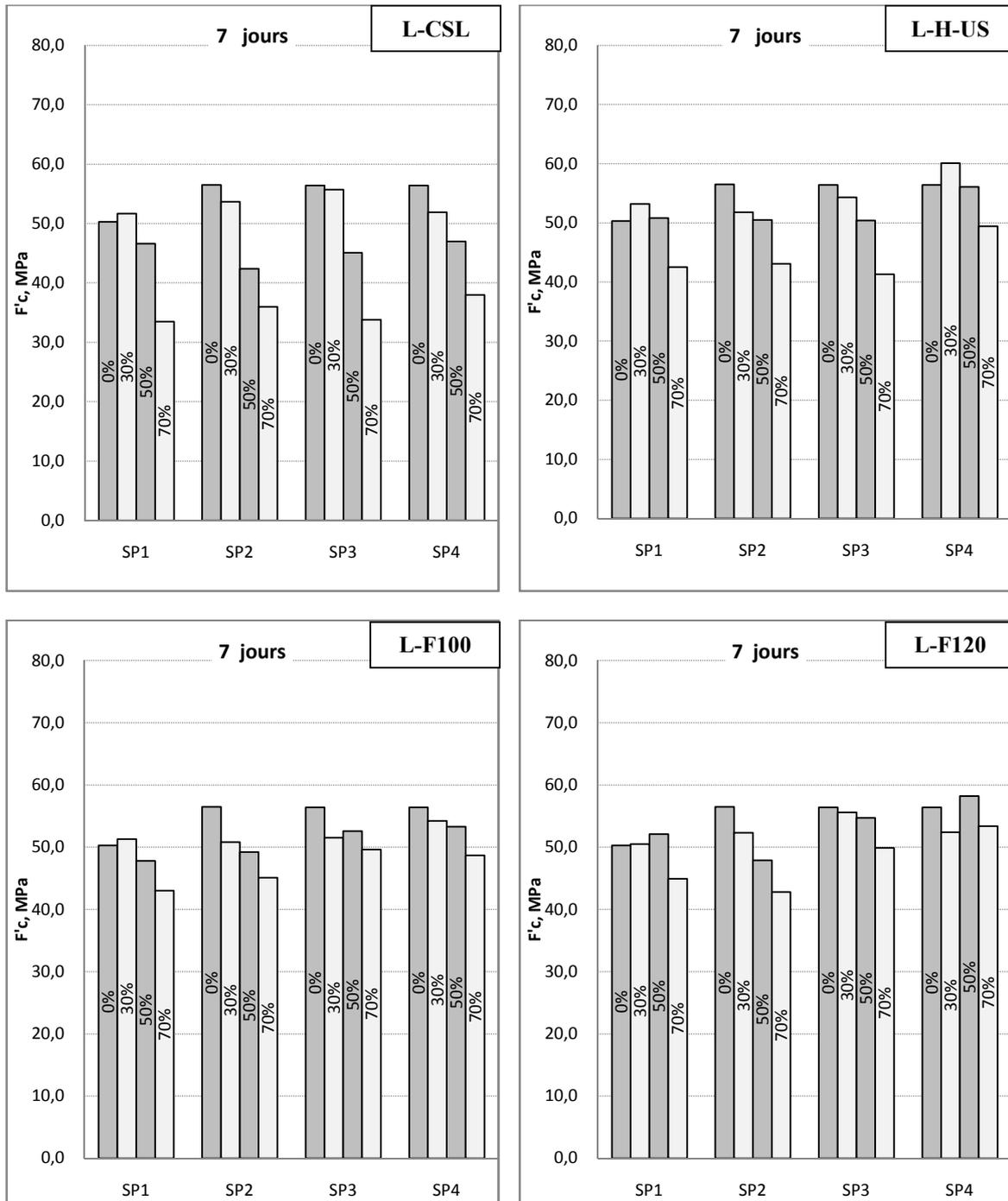


Figure 4.5. Résistances à la compression à sept (07) jours pour les quatre (04) laitiers utilisés

Les figures 4.4 à 4.7 présentent les résistances à la compression à 1, 7, 28 et 56 jours respectivement, et ce pour tous les superplastifiants utilisés et en fonction du pourcentage de substitution de ciment par les différents laitiers. Nous remarquons que, comme dans le cas des mélanges sans SPs, les mortiers contenant des superplastifiants, dans l'ensemble, présentent au jeune âge des résistances à la compression nettement inférieures à celle du mortier témoin à l'exception du SP3 avec 30% de L-F100. Cette observation s'expliquerait par l'effet de dilution (Baroghel-Bouny et al., 2011 et Schwarz et al., 2008). Quel que soit le

type de superplastifiant, la résistance à la compression au jeune âge varie inversement avec le taux du laitier. Ceci n'empêche pas de souligner les fortes résistances obtenues à 7 jours, environ 40 à 60 MPa, pour les mortiers incorporant 30 et 50% d'addition minérale et 30 à 50 MPa pour ceux contenant 70% de laitier.

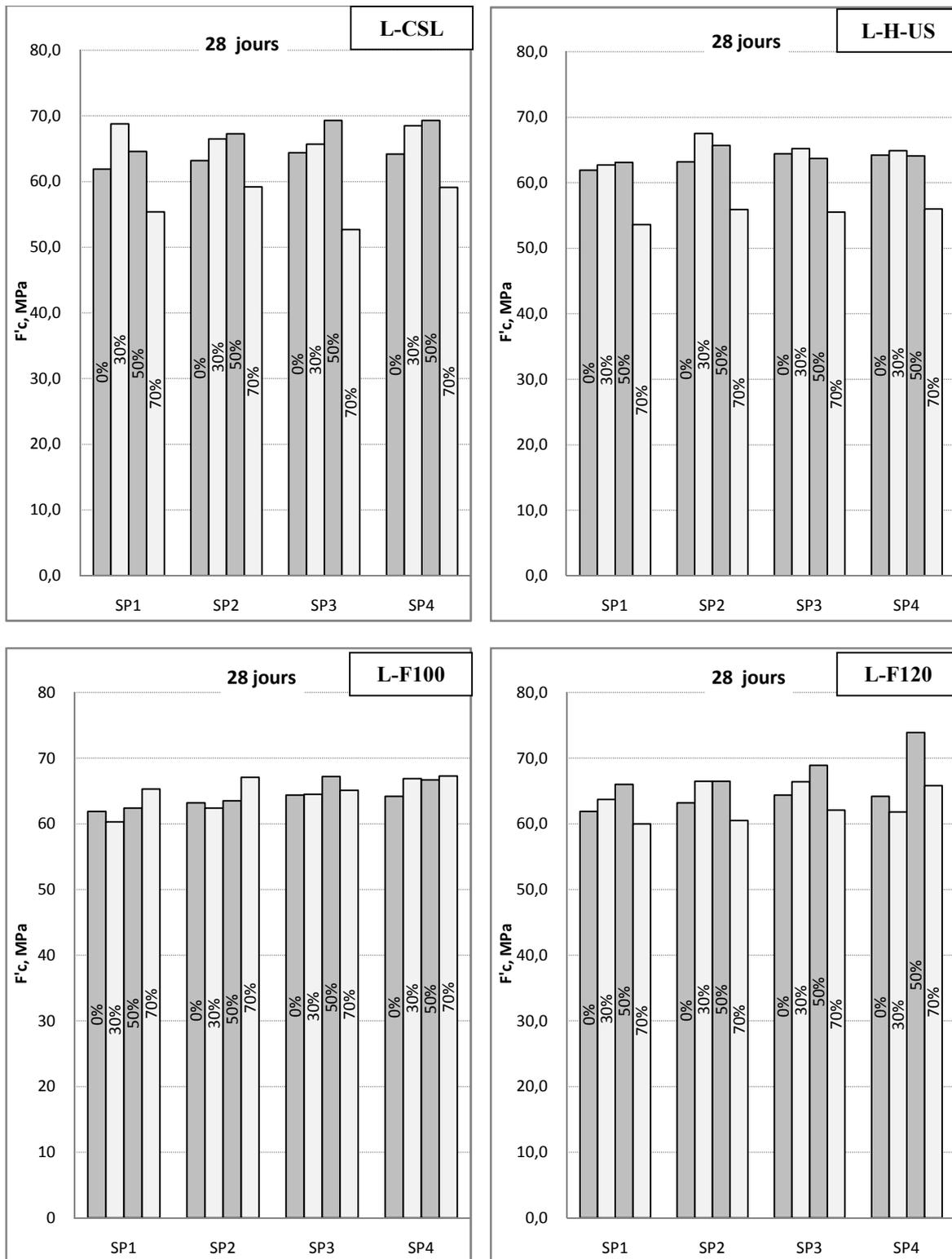


Figure 4.6. Résistances à la compression à 28 jours pour les quatre (04) laitiers utilisés

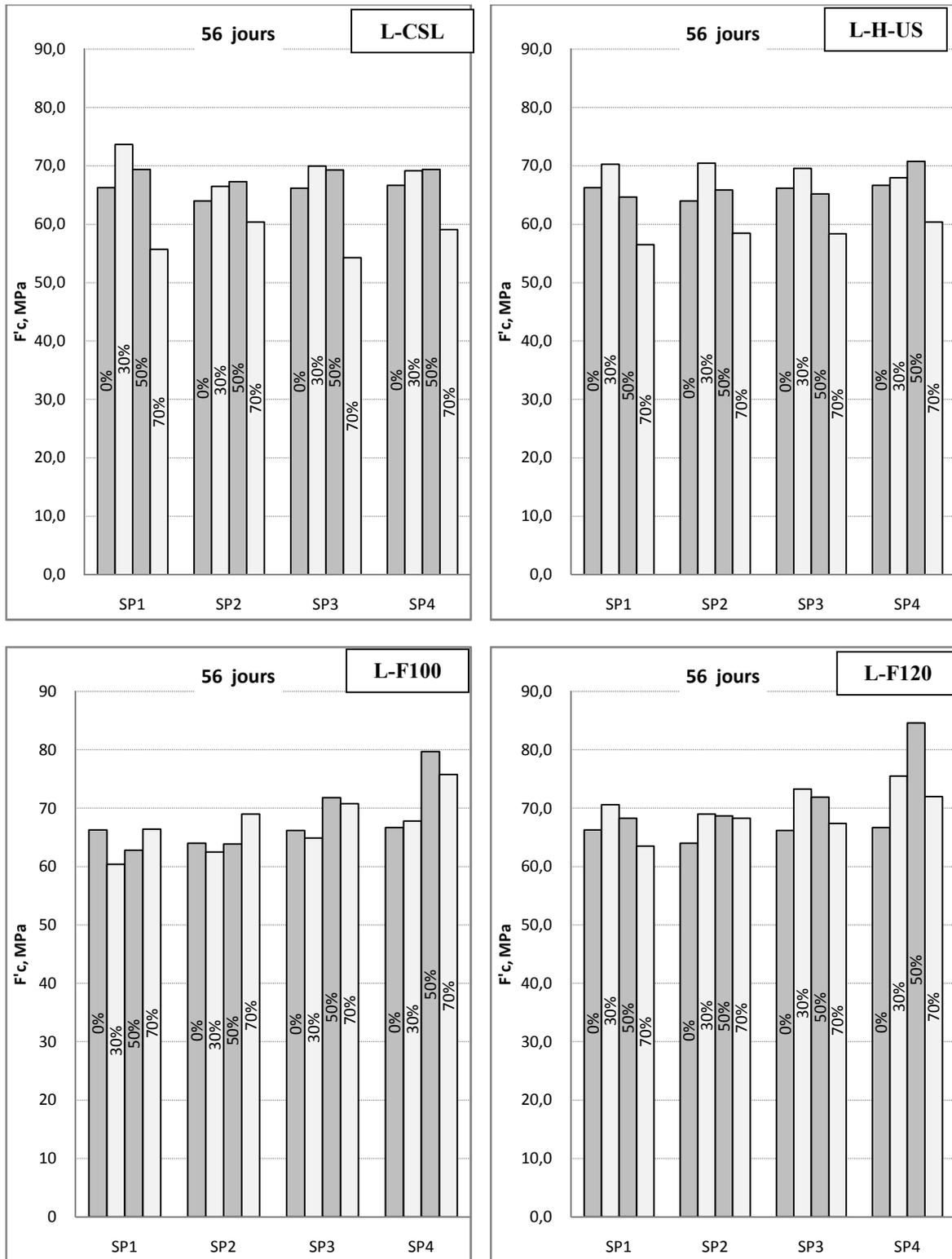


Figure 4.7. Résistances à la compression à 56 jours pour les quatre (04) laitiers utilisés

À 28 jours, les mortiers incorporant du laitier présentent des résistances, de manière générale, supérieures à celles de référence indépendamment du type de superplastifiant, excepté les mélanges avec 70% de laitiers L-CSL et L-H-US qui montrent des résistances moindres. Le

développement différent de la résistance à la compression de certains laitiers comparativement à d'autres peut s'expliquer par leurs finesses différentes.

En effet, les résistances des mortiers contenant le laitier L-CSL et L-F120 sont plus élevées que celles avec le laitier L-F100 et L-HUS. La présence des particules fines contribue significativement à la densification de la matrice (Larbi et al., 1990). Les valeurs de résistance en compression varient d'environ 50 à 75 MPa. Quel que soit la nature du superplastifiant ou le laitier utilisé. Les meilleurs résultats sont enregistrés pour un remplacement de 50% du ciment ; ils dépassent même ceux donnés par les mortiers témoins.

La réaction pouzzolanique des laitiers est principalement responsable de l'augmentation importante aux âges avancés de la résistance des mortiers au laitier.

À 56 jours les mortiers incorporant 30 ou 50% de laitier présentent des résistances quasi similaires voire meilleures que celles du témoin indépendamment du type de superplastifiant, démontrant une contribution appréciable du laitier au développement de résistance au moyen terme. Par contre, les mortiers incorporant plus de 50% des laitiers **CSL** et **HUS** présentent des résistances à la compression inférieures d'environ 14% à celles du témoin.

Quel que soit l'âge des éprouvettes, mis à part une légère différence entre le PNS et les polycarboxylates, la variation de la résistance à la compression suivant le type de superplastifiant n'est pas importante, probablement dû au rapport E/L qui est de 0,4, suggérant un effet négligeable du type de superplastifiant sur la résistance à la compression des mortiers contenant ou non du laitier.

En conclusion, pour cet ajout cimentaire « laitier » ayant une réactivité lente, l'effet de la réaction chimique n'est efficace que lorsque la réaction pouzzolanique a considérablement progressé longtemps après l'hydratation du ciment [Baroghel-Bouny, 2008; Villain et al., 1999] produisant des résistances à la compression considérables, et ce indépendamment du type de superplastifiant.

4.3.2. Bétons

Dans cette partie de notre étude on va présenter et comparer l'évolution des résistances en compression des bétons préparés sans et avec les différents laitiers (avec les différents taux de remplacement) dépendamment du type de superplastifiant à 1, 7, 28, 56 et 91 jours.

Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes cylindriques de 100 x 200 mm (trois échantillons pour chaque mesure). Les figures 4.8 à 4.12 montrent le développement des résistances à la compression des bétons aux différents remplacements du ciment par les différents laitiers en fonction du type du superplastifiant.

Résistance à la compression des mélanges sans laitier

L'effet de l'ajout de superplastifiant ainsi que son type sur le développement des résistances à la compression est illustré sur la figure 4.8. Les résistances des bétons n'incorporant pas de laitier suivent une évolution classique. Les superplastifiants SP2 et SP3 montrent un effet retardataire au jeune âge surtout avec le béton avec SP3 où des propriétés mécaniques faibles ont été observées même à long terme comparativement aux autres mélanges. Le SP4 a tendance d'accélérer le développement de la résistance à la compression. Quant au SP1 qui est un PNS, et contrairement à ce qui a été relaté dans la littérature, le béton fabriqué avec ce dernier présente de bonnes résistances. L'allure des courbes de résistance développée à long terme ne semble pas se stabiliser sauf pour le béton confectionné avec SP3 qui présente les valeurs de résistance les plus faibles et est en relation directe avec le % des vides « air occlus » très élevé (11%).

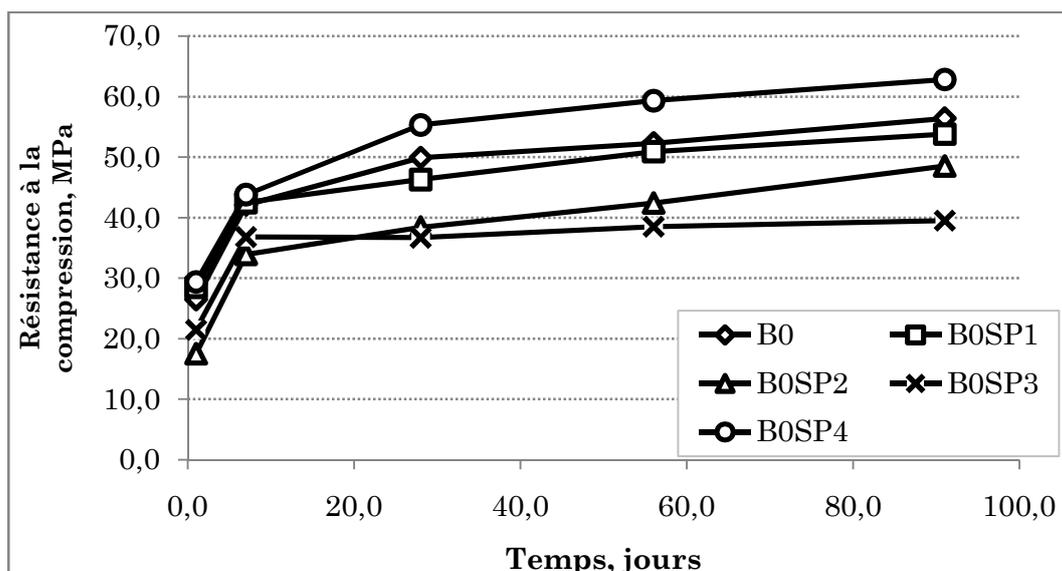


Figure 4.8. Évolution de la résistance à la compression des bétons sans laitier en fonction du type de superplastifiant.

Résistance à la compression des mélanges avec laitier

Les résistances à la compression des bétons avec laitier illustrées sur les figures 4.9 à 4.12 augmentent systématiquement avec l'âge et le taux d'incorporation du laitier surtout à long terme. Au jeune âge (1 et 7 jours), les bétons contenant du laitier présentent des résistances inférieures à celles des bétons témoins indépendamment du type de SP. Il semble que les bétons avec 30% de substitution développent des résistances légèrement plus grandes que celles des bétons avec 50% de laitier. Ce phénomène est attribuable à l'effet de dilution.

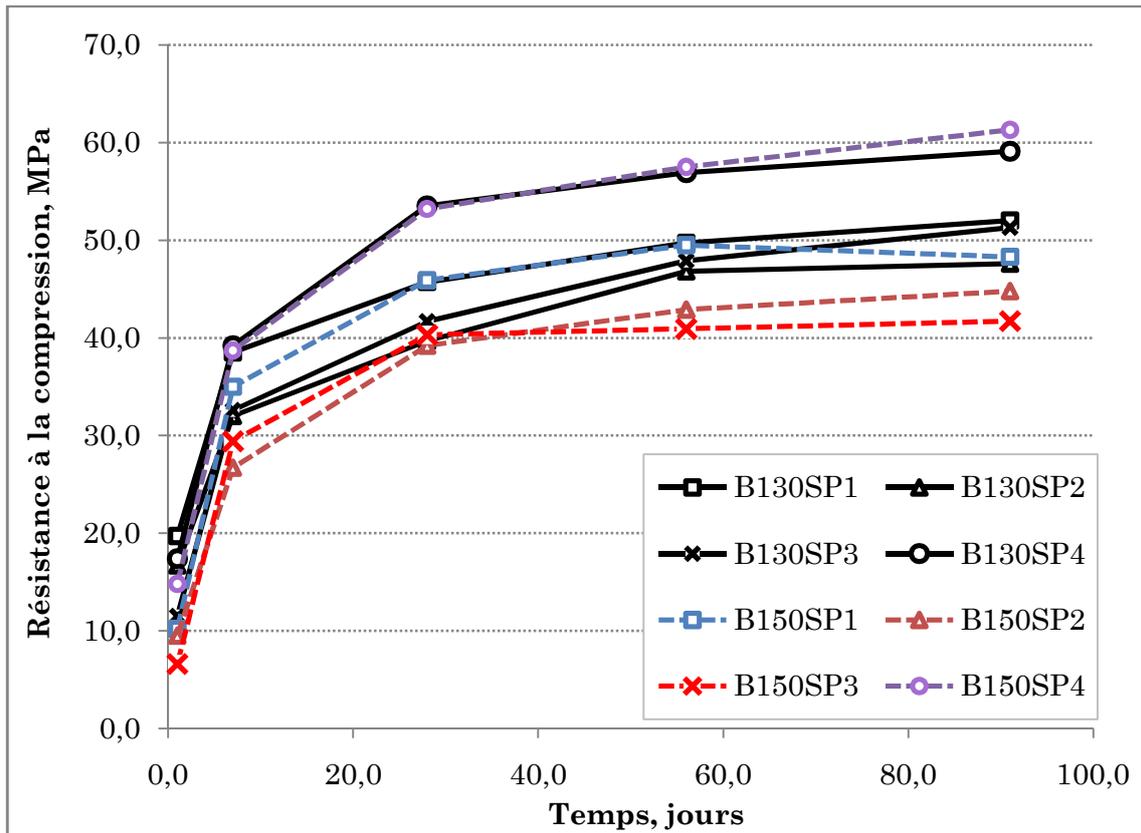


Figure 4.9. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-F100.

Le taux de développement de résistance à la compression varie significativement avec le type de superplastifiant suggérant un effet remarquable du superplastifiant sur les résistances à la compression des bétons. Les gains de résistances relèvent de la réaction pouzzolanique du laitier. Les bétons contenant 50% de laitier CSL avec le superplastifiant SP3, présentent les résistances les plus élevées au moyen terme, démontrant un effet important de ce superplastifiant sur les résistances que les autres SP ; aussi la finesse du laitier joue un rôle important dans le développement des performances mécaniques des bétons au laitier.

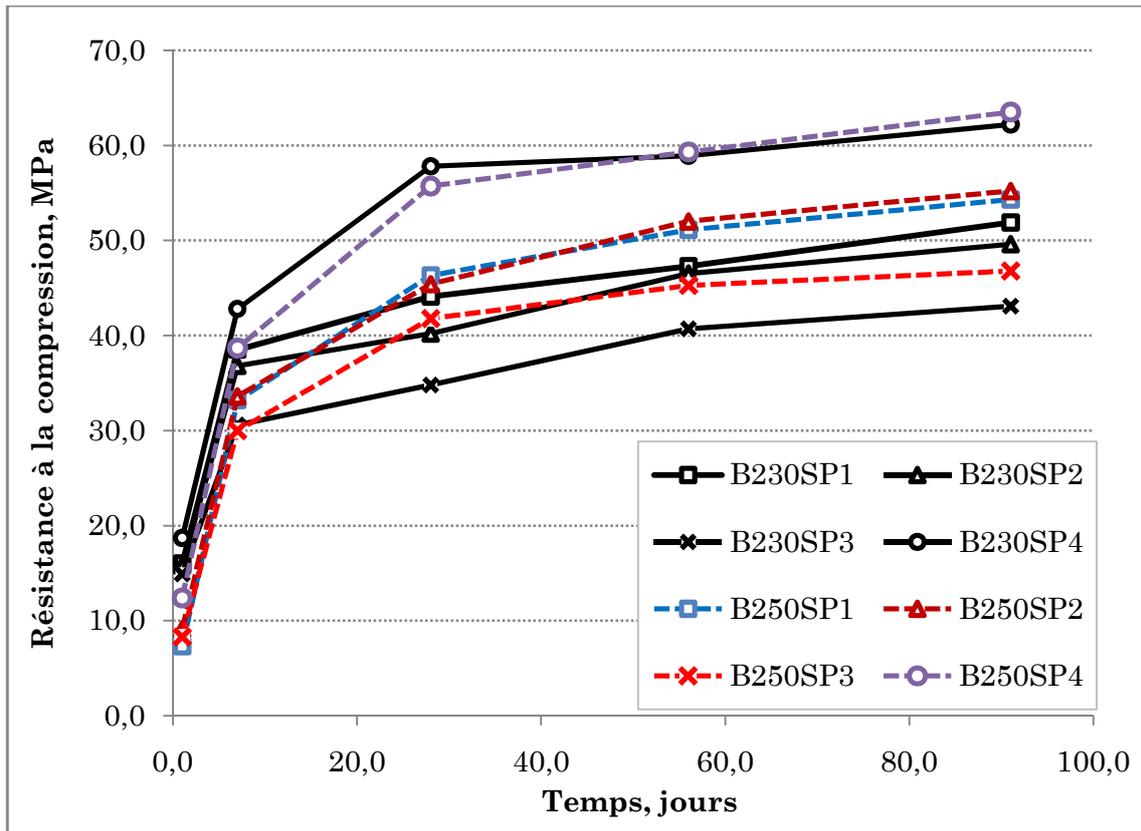


Figure 4.10. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-F120.

Par contre les bétons contenant 0 et 30 % de laitier L-F120 et 50% de laitier L-F100 avec le superplastifiant SP3, présentent des résistances plus faibles, liées directement aux teneurs en air très élevées dans ces bétons.

On peut observer à partir des résultats, qu'en général, les bétons fabriqués avec le SP2 présentent des résistances en compression faibles, bien que ces bétons contiennent des teneurs en air acceptables. Cette observation s'expliquerait par un possible effet secondaire de retardataire.

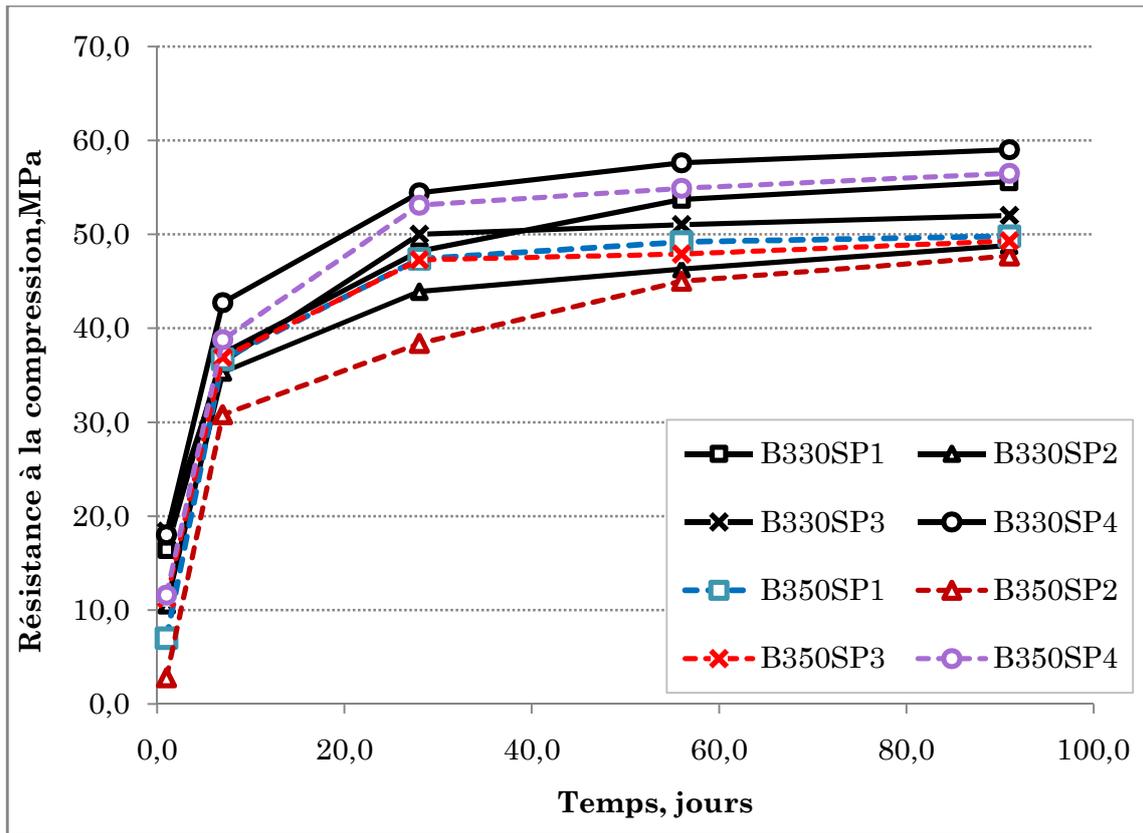


Figure 4.11. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-H-US.

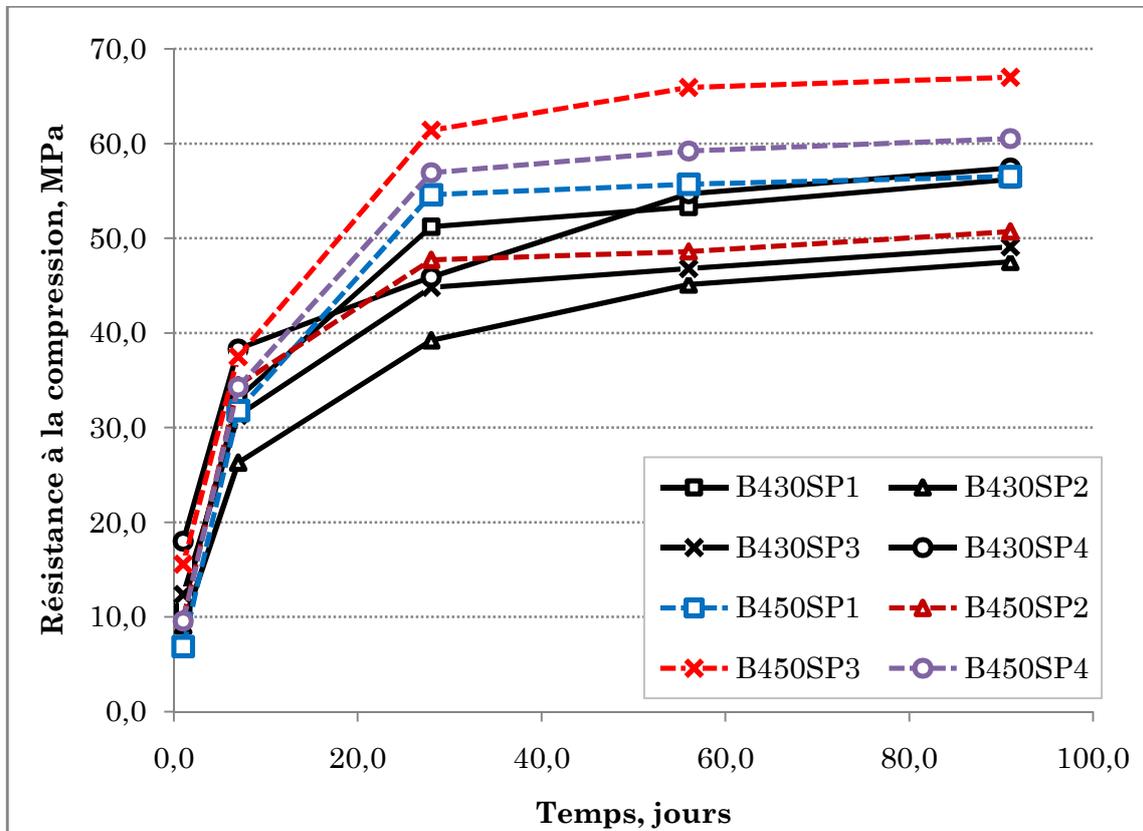


Figure 4.12. Évolution de la résistance à la compression des bétons contenant le laitier L-CSL.

Module d'élasticité des bétons

Le module d'élasticité du béton est un facteur principal pour estimer la déformation du béton, autrement dit, la ductilité des éléments structuraux. Il est fréquemment exprimé en termes de résistance à la compression de béton. Les valeurs du module d'élasticité des bétons confectionnés avec les différents laitiers (avec les divers taux de remplacement) et l'emploi des différents types de superplastifiants, pour les deux échéanciers retenus (28 jours et 91 jours), sont présentées sur les figures 4.13 à 4.17.

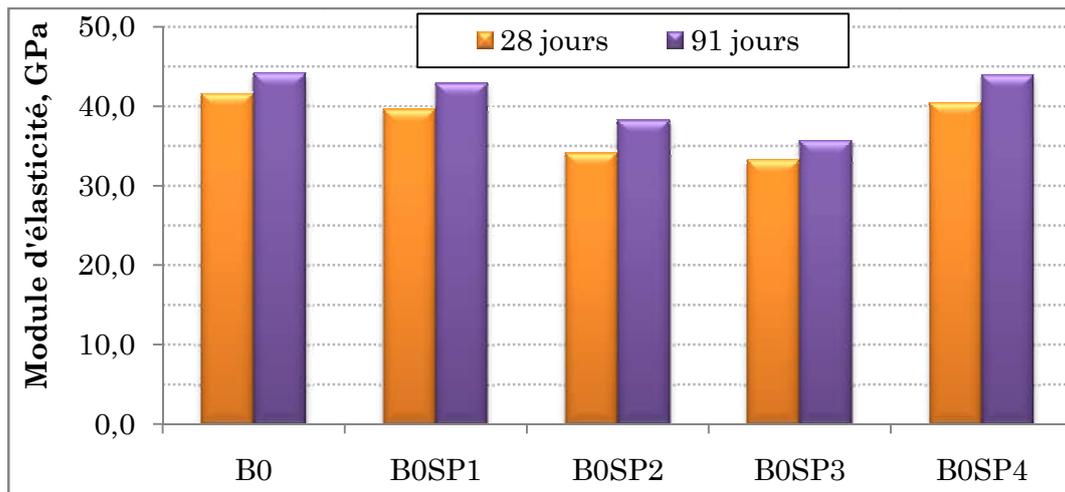


Figure 4.13. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons sans laitier.

Les modules d'élasticité des mélanges n'incorporant pas de laitier sont en concordance avec les résistances en compression enregistrées ; leurs valeurs sont illustrées sur la figure 4.13. Les bétons avec SP2 et SP3 affichent les modules les plus faibles, tandis que celui avec SP4 donne les valeurs supérieures avec le B0. Cette observation peut être liée aux pourcentages de vides importants surtout pour le B0SP3 (11%).

Les résultats du module d'élasticité des bétons contenant du laitier, à 28 et 91 jours, sont illustrés sur les figures 4.14 à 4.17. Les bétons ont, quasiment tous, un module d'élasticité qui dépasse 35 GPa à 28 jours ; avec une valeur maximale de 44 GPa. Comme pour la résistance à la compression, la tendance générale indique que l'augmentation de la teneur en laitier entraîne un léger accroissement des valeurs du module d'élasticité à 28 jours.

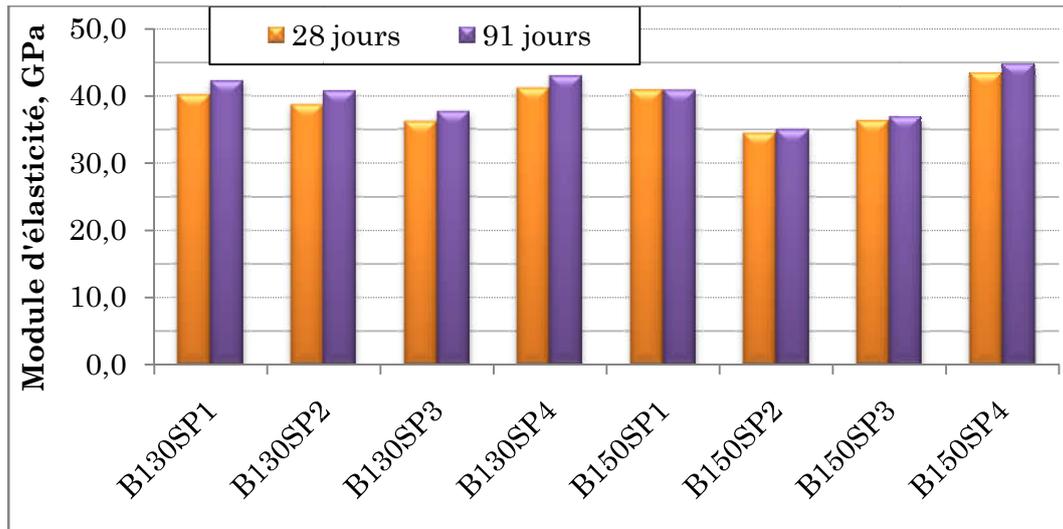


Figure 4.14. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-F100.

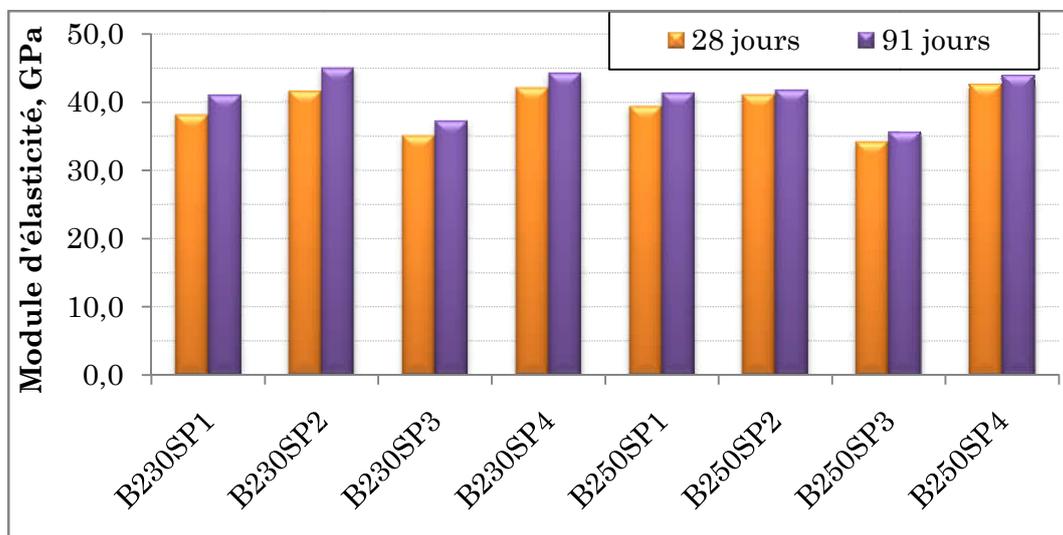


Figure 4.15. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-F120.

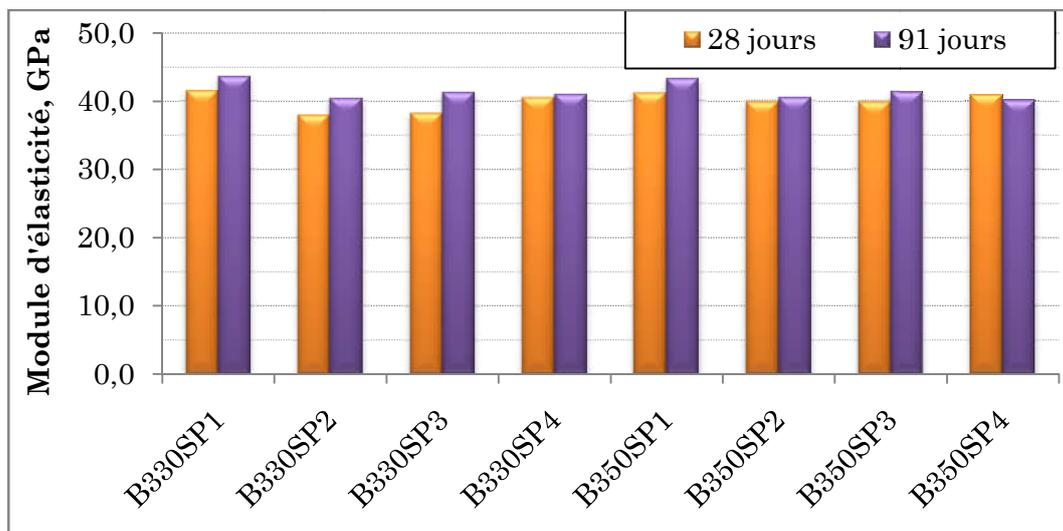


Figure 4.16. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US.

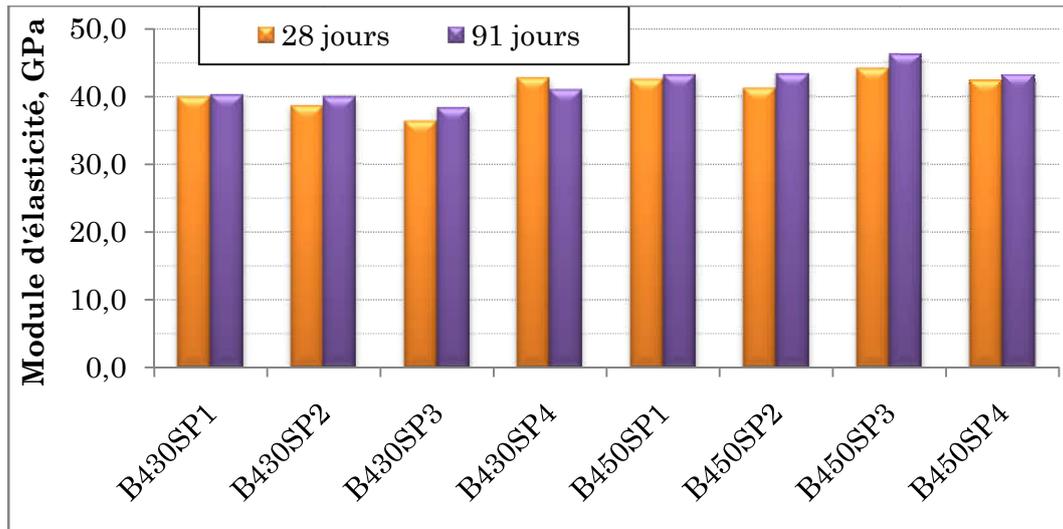


Figure 4.17. Module d'élasticité à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-CSL.

À 91 jours, on remarque une légère augmentation des valeurs des modules témoignant de l'amélioration des propriétés mécaniques avec, en premier lieu, l'âge et aussi la teneur en addition minérale. En termes de pourcentage, cette augmentation est de 4 % à 6 % entre 28 et 91 jours.

En ce qui concerne l'effet de type de superplastifiant, les bétons incorporant le SP3 montrent, dans l'ensemble, des modules à 28 et à 91 jours inférieurs à ceux présentés avec les autres types de superplastifiant, et ce quelque soit le type du laitier ou le taux de substitution du ciment. Le SP4 semble présenter des valeurs du module d'élasticité supérieures à celles présentées avec les autres types.

4. 4. Étude de la durabilité

Tout ouvrage est exposé durant sa vie à des conditions agressives qui peuvent altérer ses performances. Un bon béton doit résister au cours du temps aux attaques et charges auxquelles il sera soumis ou exposé. Il doit répondre, avec un niveau constant, aux exigences et fonctions qui lui sont confiées au fil du temps. Autrement dit, la durabilité est définie comme étant l'assurance du béton ou mortier des caractéristiques ou performances compte tenu des attaques du milieu dont il sera bâti et d'optimiser ses caractéristiques afin de les adapter à la durée d'utilisation souhaitée. Ollivier J-P. et Vichot A. (2008) associent la durabilité du béton à l'agressivité de l'environnement et aux conditions climatiques variées, et le pouvoir de les empêcher à pénétrer dans le réseau poreux du béton.

Le développement de la technologie du béton et la nécessité de bâtir des constructions avec une facture environnementale réduite tout en diminuant leurs coûts rend la durabilité une propriété primordiale pour le béton [Erdogan TY. 2002].

La durabilité du béton est liée à sa capacité de résister aux attaques physiques et chimiques perpétuées par son environnement [Mehta PK. 2001]. Les facteurs clés responsables des attaques physiques et chimiques sont liés aux conditions environnementales (humidité et température par exemple) et aux mécanismes de diffusion au sein de la matrice cimentaire [Baradan B. 2002]. L'étude de la durabilité de tels bétons est donc un facteur clé afin de pouvoir réduire les coûts et l'impact sur l'environnement, et devient aussi importante que la résistance mécanique en compression [Muraz L. 2015].

4. 4. 1. Perméabilité aux ions Chlore

Les résultats de la pénétrabilité des ions chlorure des différents bétons formulés avec différents types de superplastifiant et contenant divers remplacements par les différents laitiers, sont présentés sur les figures 4.18 à 4.26. Tous les bétons ont été préparés avec un rapport E/L égal à 0.4.

La figure 4.18 présente les résultats de pénétrabilité des ions chlorures pour des bétons n'incorporant pas de laitier. À 28 jours, indépendamment du type de superplastifiant, la perméabilité aux ions chlore des bétons témoins (sans laitier) se situe dans la classe modérée, à 91 jours la pénétrabilité des ions chlorure est nettement réduite. On peut observer que le type de superplastifiant n'a aucune influence sur la résistance des bétons témoins aux ions chlores.

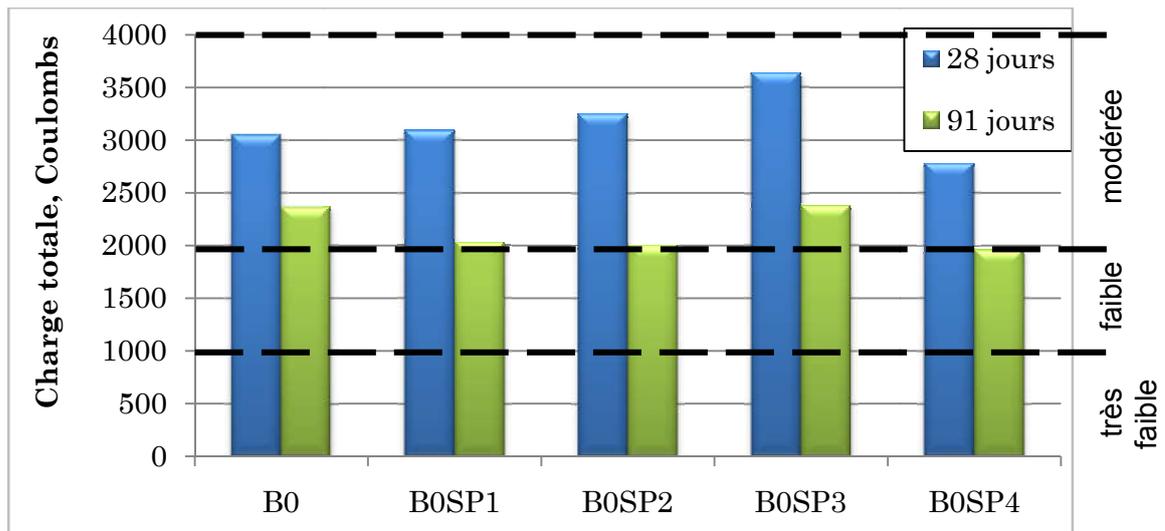


Figure 4.18. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons sans laitier.

Des figures 4.19 à 4.26, on constate des réductions considérables de la perméabilité aux ions chlore à 28 jours et à 91 jours, pour les bétons incorporant du laitier proportionnellement au taux de remplacement de ciment par du laitier et quel que soit le type de superplastifiant. Ainsi les bétons contenant du laitier (presque tous) présentent une perméabilité qui se situe dans la classe très faible sauf quelques uns qui se trouvent dans la classe faible tout en montrant une faible diffusion des ions chlorures, démontrant d'importantes réductions de la perméabilité par le laitier. En effet, les laitiers qui présentent les meilleurs résultats sont L-F120 et L-CSL. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux laitiers ont les finesses les plus importantes, donc des bétons fabriqués plus compacts et plus denses.

La perméabilité aux ions chlorure des bétons contenant du laitier L-F120 est similaire et très proche de celle des bétons contenant les mêmes dosages en laitier L-CSL. Alors l'effet du dosage en laitier est plus important que l'effet des caractéristiques différentes de deux laitiers. Les raisons d'une telle diminution de la pénétrabilité des ions chlore sont attribuées à l'amélioration de la structure du réseau poreux, de la taille et de la distribution des pores ; la connectivité des pores est beaucoup diminuée également. Il ne faut pas négliger l'importance de la formation de plus de gel de C-S-H formé qui adsorbe plus d'ions Cl^- et bloque la diffusion à travers le béton ou la plus forte teneur en alumine du laitier qui peut former plus de chloro-aluminates de calcium hydratés ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$) ou « sel de Friedel ». [Saric-coric., 2001].

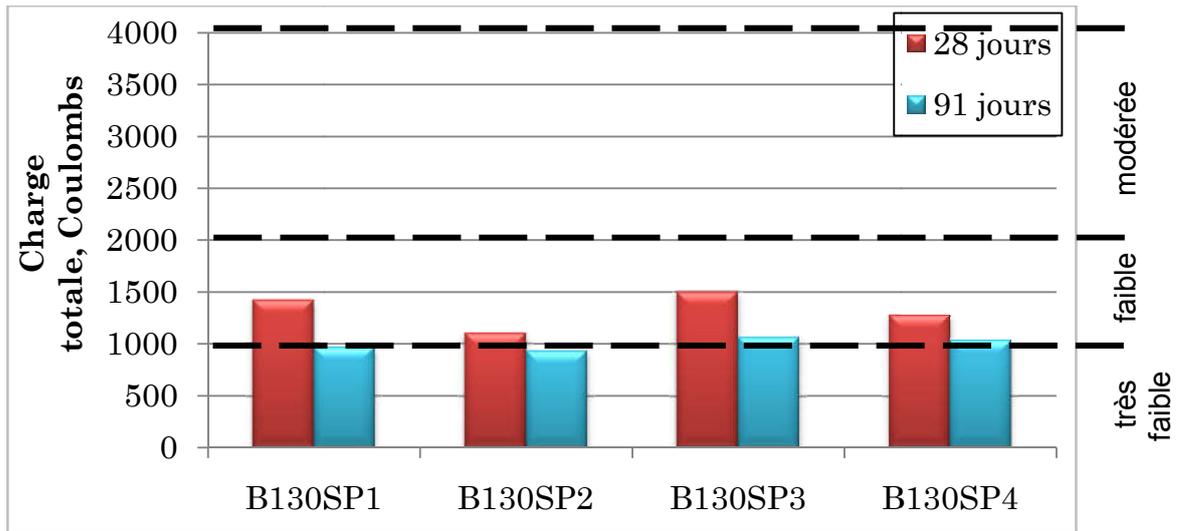


Figure 4.19. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-F100.

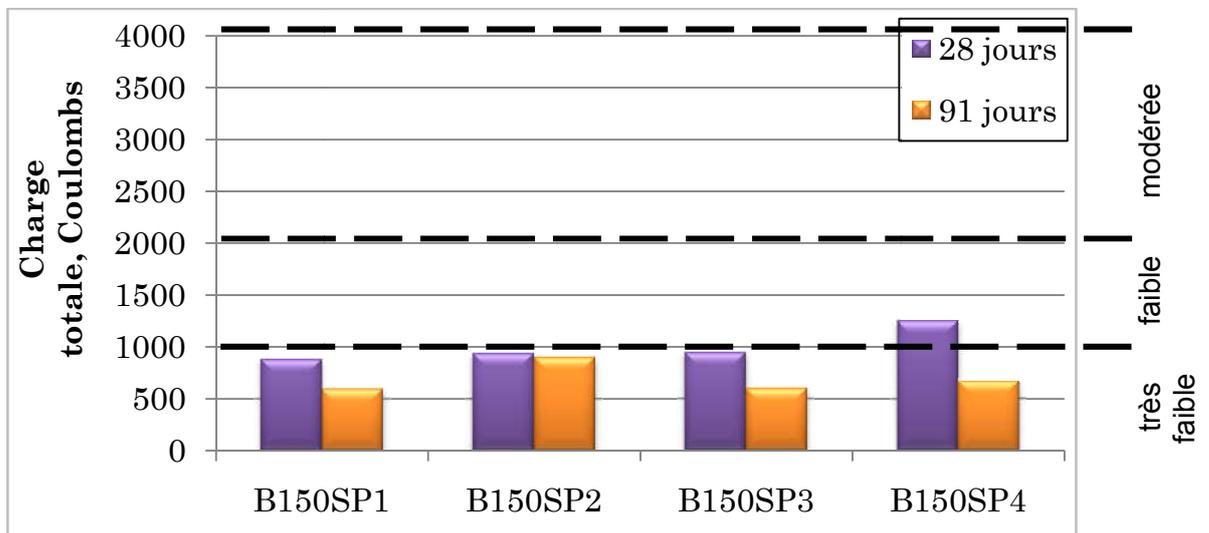


Figure 4.20. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-F100.

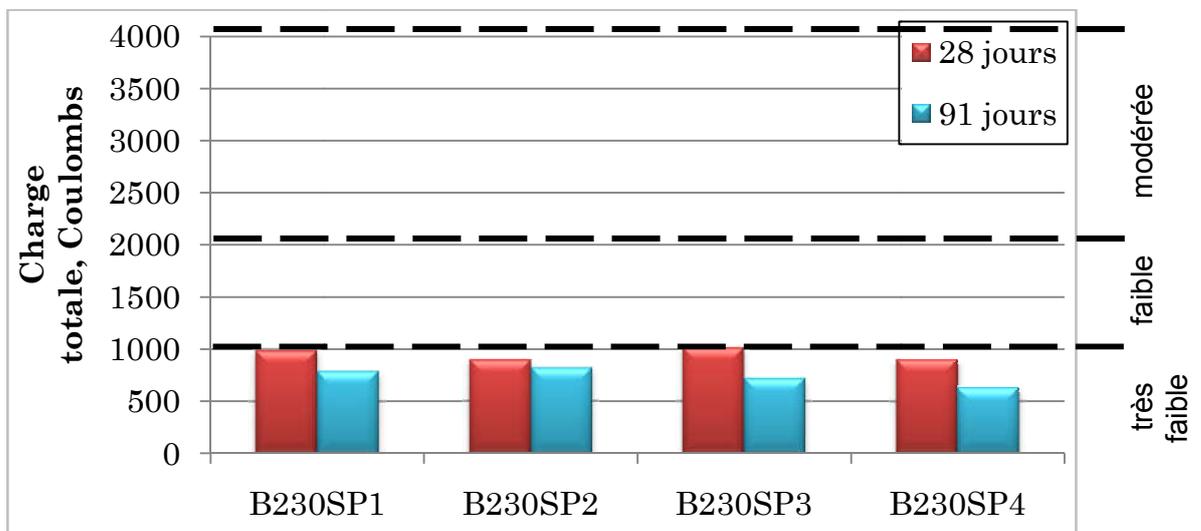


Figure 4.21. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-F120.

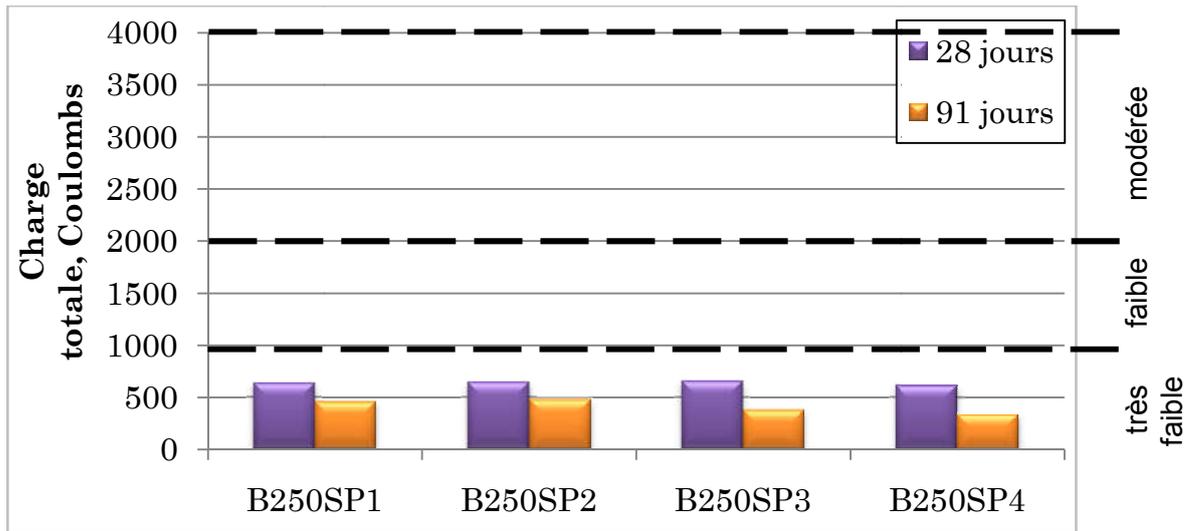


Figure 4.22. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-F120.

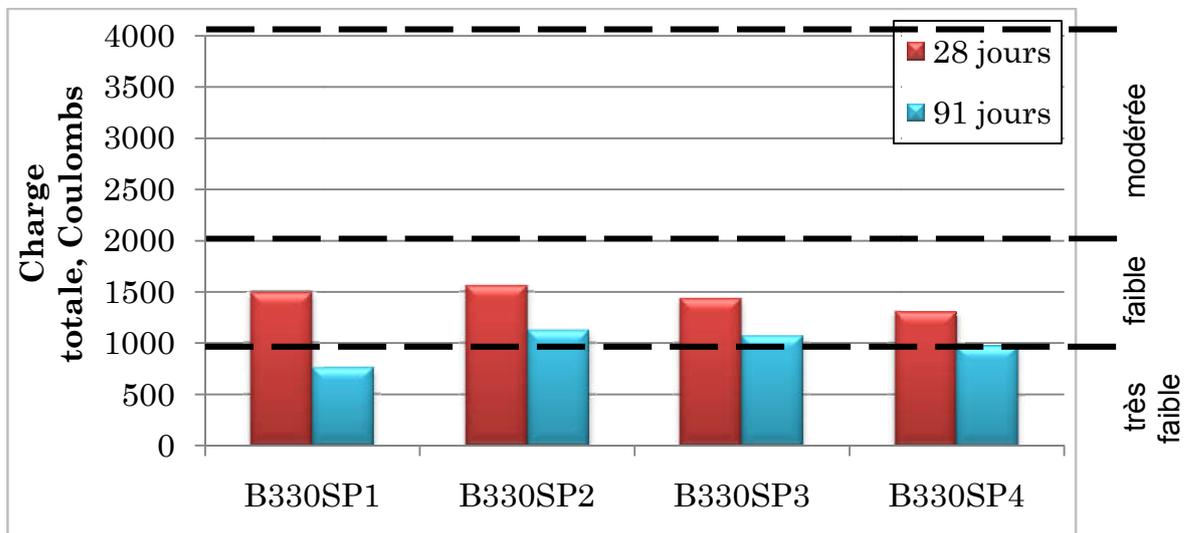


Figure 4.23. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-H-US.

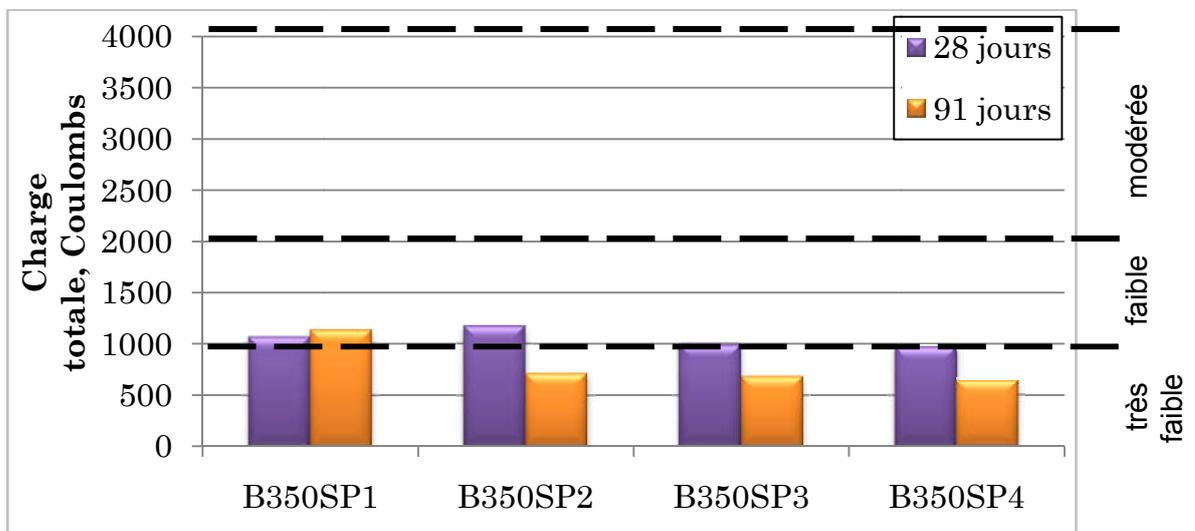


Figure 4.24. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-H-US.

Nous avons vu ici un des grands avantages de l'addition du laitier dans les bétons. Même à des dosages aussi faibles que 30% la perméabilité aux ions chlore est considérablement réduite par rapport à celle du béton préparé avec du ciment Portland. La diminution est importante déjà à 28 jours, l'âge auquel tous les bétons aux ajouts minéraux ont une perméabilité aux ions chlorure plus faible que 2000 Coulombs. À 28 et 91 jours, la diminution de la perméabilité aux ions chlorure est proportionnelle au dosage en laitier, ce résultat a été observé par Saric-Coric (2001).

Nous avons également vu que les caractéristiques différentes des laitiers n'avaient pas eu d'effet très significatif sur la pénétrabilité aux ions chlorure et que l'effet du dosage en laitier est prédominant.

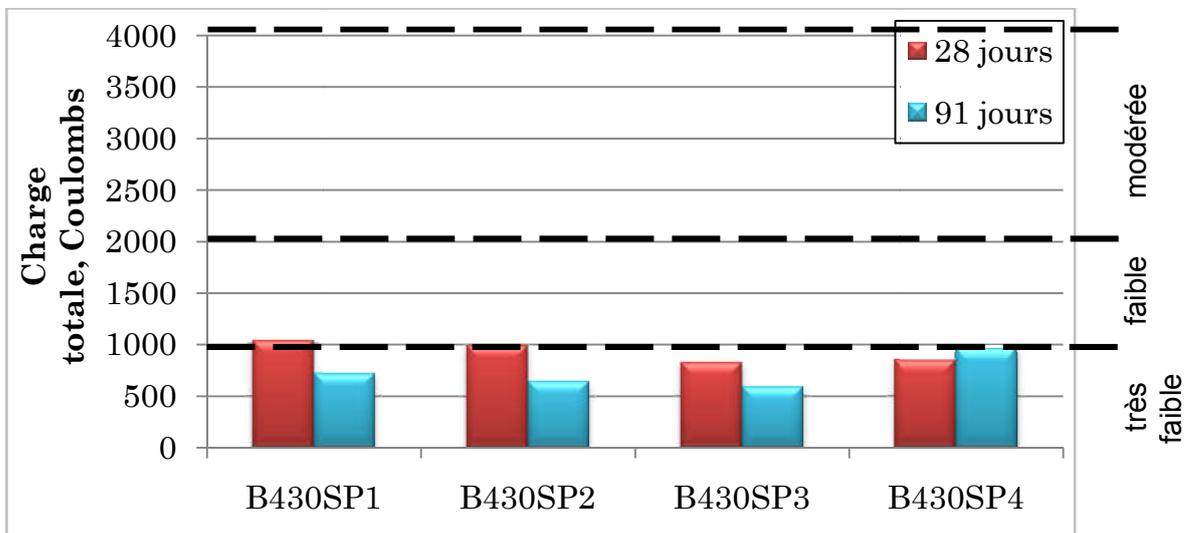


Figure 4.25. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% de L-CSL.

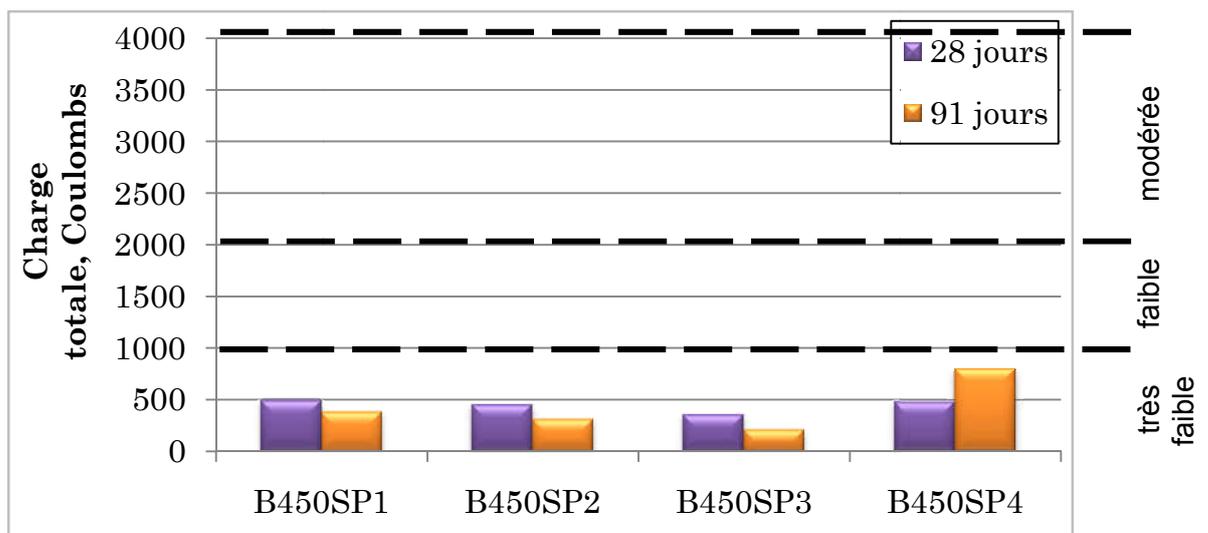


Figure 4.26. Pénétrabilité des ions chlorure à 28 et 91 jours des bétons contenant 50% de L-CSL.

Les valeurs de la pénétrabilité des ions chlorures à 28 jours des bétons contenant 30 ou 50% du laitier représentent respectivement le 1/3 et le 1/6 de celles des bétons témoins. Cette réduction spectaculaire de la perméabilité par le laitier ou tout autre ajout cimentaire résulte de sa réaction pouzzolanique et de son effet filler (Jain et al., 2010; Shayan et al., 2006; McPolin et al., 2005). Puisque la réaction pouzzolanique consomme les gros cristaux de CH et permet de produire des CSH supplémentaires qui remplissent les pores. Cette réaction favorise l'affinage des pores et des grains occasionnant une segmentation accrue des pores se traduisant par la réduction considérable de la perméabilité.

4. 4. 2. Résistance à l'écaillage

La perte de masse à l'écaillage présentée sur les figures 4.27 à 4.31 montrent que tous les bétons contenant du laitier ou non confectionnés avec les superplastifiants SP2 ou SP3 présentent de très faibles pertes de masse à l'écaillage largement en dessous de la limite recommandée par la norme ASTM C672 (500 gr/m^2), reflétant de très bonnes résistances à l'écaillage. La variation de leur perte de masse suivant le taux d'incorporation du laitier est négligeable. Les bétons confectionnés sans SP ou avec le SP1 présentent des pertes de masse à l'écaillage nettement supérieures à la limite recommandée par la norme suggérant de faibles résistances de ces bétons à l'écaillage. Ces faibles résistances s'expliqueraient par leurs faibles teneurs en air ; ces bétons renferment des teneurs en air comprises entre 1,8-4,8%, nettement inférieures à la fourchette de 6 – 8% souvent recommandée pour les bétons exposés au gel-dégel. Par ailleurs, il est à noter qu'en général, les bétons contenant des ajouts cimentaires présentent souvent plus de dégradation à l'écaillage que le béton témoin [Tremblay, 2009].

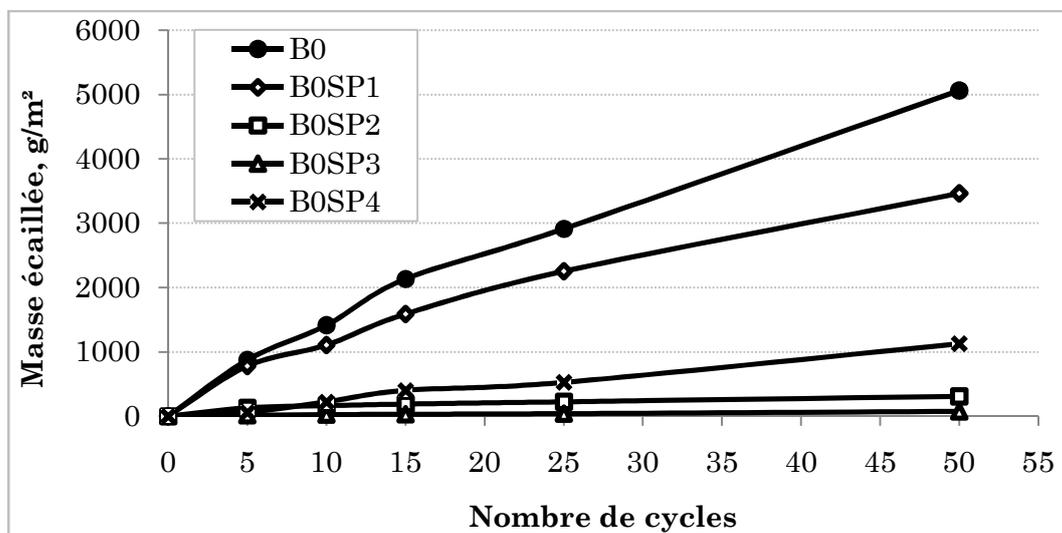


Figure 4.27. Résistance à l'écaillage des bétons sans laitier.

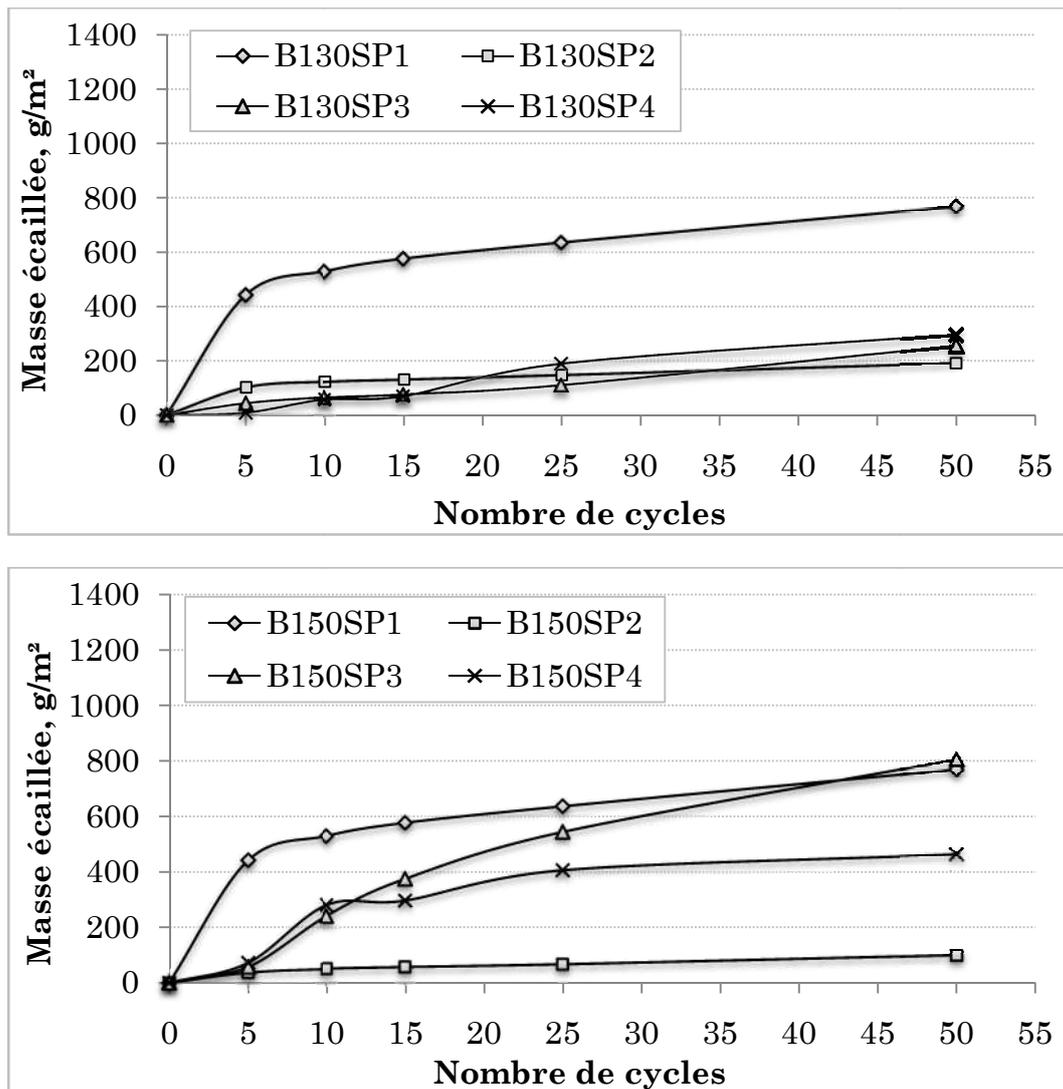


Figure 4.28 Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30% et 50% de L-F100.

On peut remarquer facilement que les bétons contenant 30 et 50% de laitier présentent déjà après 10 cycles de gel-dégel des pertes initiales très importantes. Dans le cas du béton contenant 30% de laitier, les pertes sont comprises entre 100 et 950 g/m² ; les plus grandes valeurs sont enregistrées pour les bétons confectionnés avec le SP1. Dans l'ensemble, les plus faibles valeurs sont avec du SP3 ; ce dernier entraîne plus d'air dans le béton que les autres SPs. Dans les cas des bétons contenant 50% de laitier, la même tendance est observée où à 10 cycles de gel-dégel on enregistre des masses écaillées importantes puis la pente des courbes devient faible. Les pertes de masse enregistrées sont comprises entre 300 et 1000 g/m² sauf dans le cas du béton contenant 50% du laitier CSL ou 50% du laitier F100 fabriqués avec le SP3 où une faible perte de masse de l'ordre de 100g/m² s'affiche. Selon la norme ASTM C672 après 10 cycles de gel-dégel quelques bétons contenant 50% de laitier ne passent pas l'essai surtout avec SP1. Ces résultats, dans l'ensemble, sont en concordance

avec ceux de recherches antérieures [Hooton et Boyd 1997; Machabée 1998; Bleszynski et al., 2002; Bouzoubaâ et al., 2005]. Stark et al (1997) et Saric-coric (2001) ont relié les pertes initiales élevées des bétons avec la profondeur de la carbonatation du béton qui est écaillée après quelques cycles de gel-dégel, tandis que l'écaillage diminuait dans le béton non-carbonaté plus en profondeur.

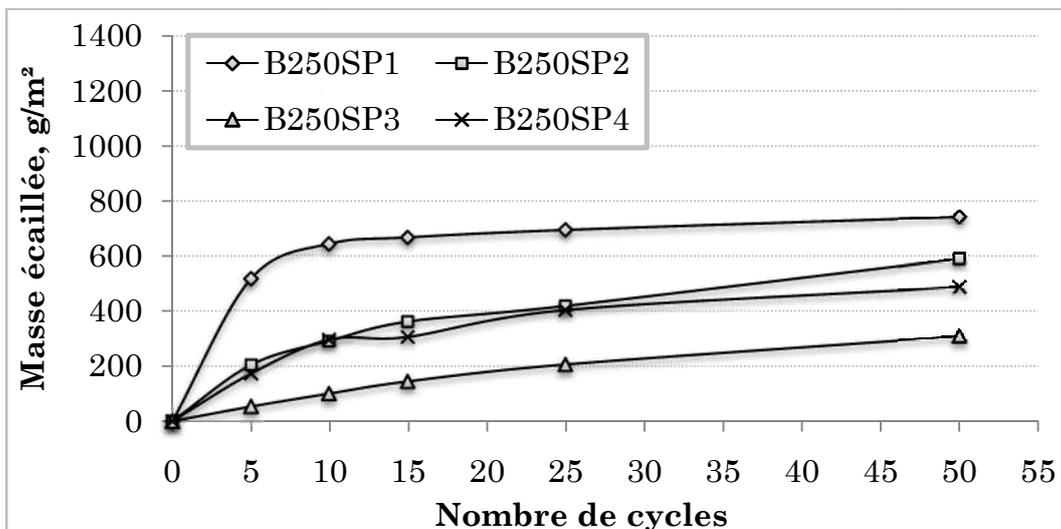
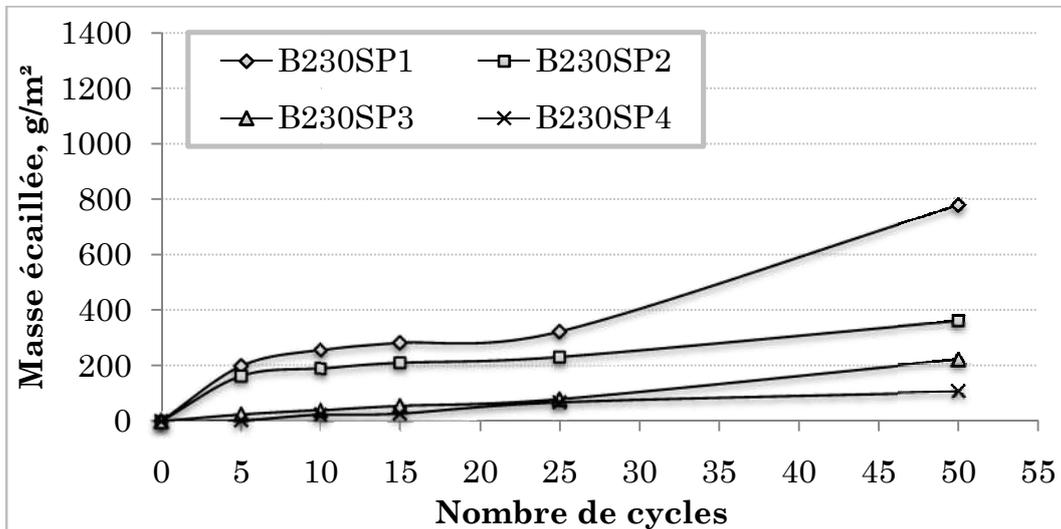


Figure 4.29. Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30% et 50% de L-F120.

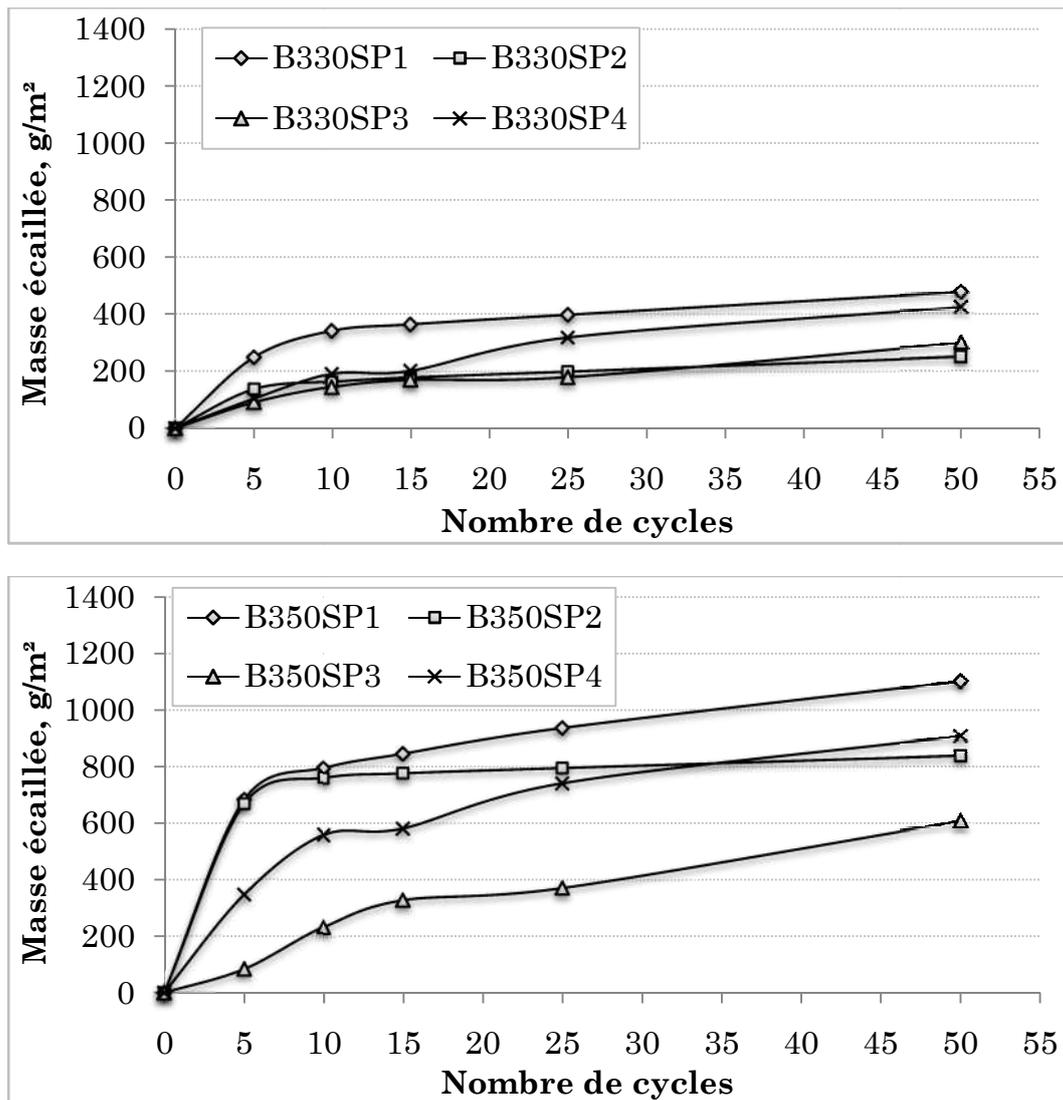


Figure 4.30. Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US.

Dans notre étude on a montré également qu'après des pertes initiales élevées de la surface du béton l'écaillage se produit, généralement, à un taux plus faible. Après 50 cycles de gel-dégel les bétons contenant 30% de laitier ont affiché comme maximum des pertes 1000 g/m² et les bétons contenant 50% de laitier des pertes qui se plafonnent à 1400 g/m².

Certaines études, contrairement à ce qu'a été présenté dans cette étude, ont trouvé que l'ajout d'additions minérales (notamment le laitier de haut fourneau) diminue la résistance du béton à l'écaillage par rapport à celle du béton de ciment ordinaire. [Marchand et al., 1994 et Saricoric 2001]. Ces auteurs rapportent toutefois que dans la plupart des cas, après quelques années d'exposition en service, le comportement de ces bétons est comparable au comportement des mélanges de référence. Certains auteurs rapportent même l'excellent comportement de bétons contenant des ajouts cimentaires après plus de dix ans d'exposition

aux conditions hivernales, et ce, malgré des essais en laboratoire qui prédisaient un comportement inacceptable [Marchand et al., 1994].

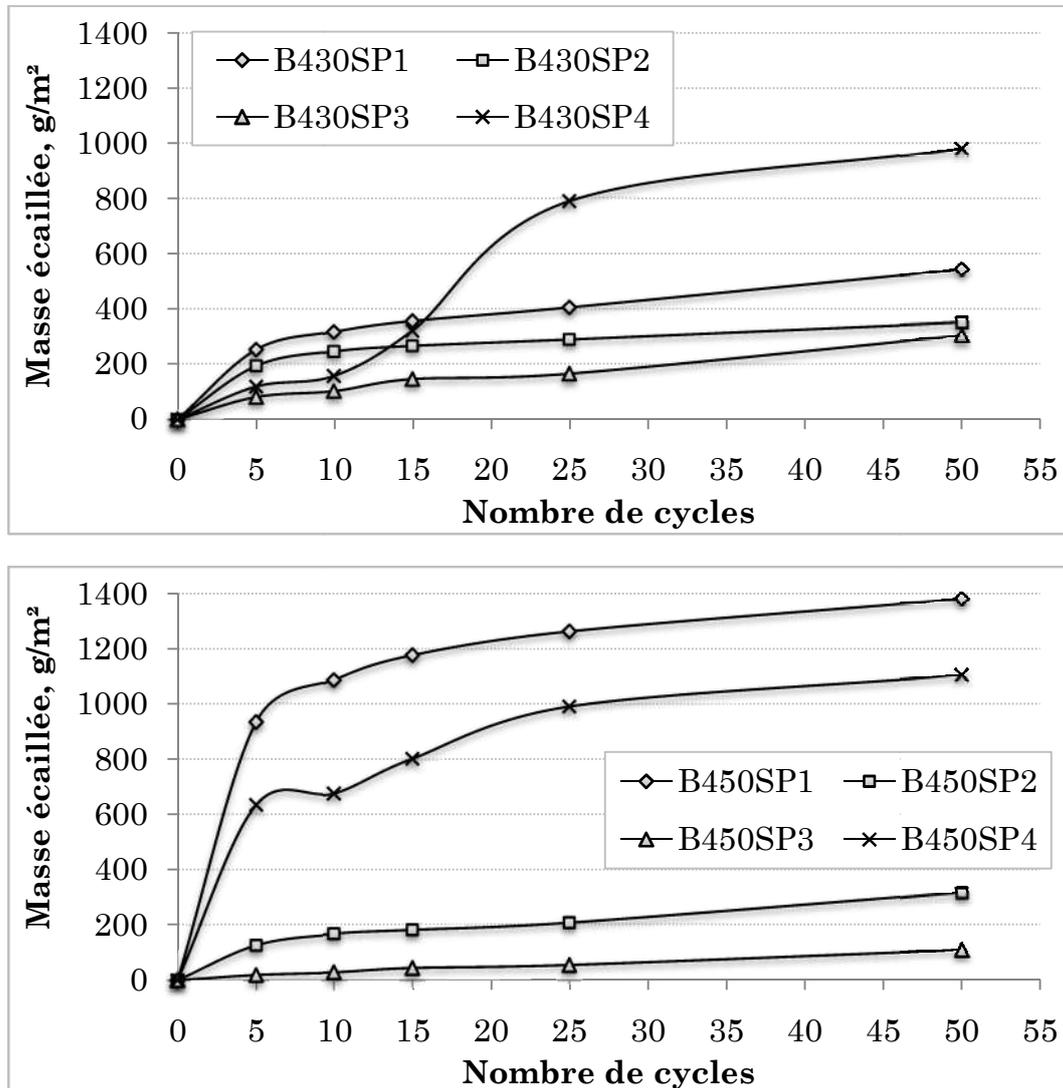


Figure 4.31. Résistance à l'écaillage des bétons contenant 30% et 50% de L-CSL.

Les résistances à l'écaillage des mélanges sont évaluées quantitativement par la mesure de la perte de masse (figures 4.27 à 4.31) et qualitativement par une évaluation visuelle de l'état caractéristique de la surface écaillée des échantillons. Les résultats obtenus sur les échantillons exposés à l'écaillage à partir de 28 jours sont présentés dans le tableau 4.3 ; des photos montrant l'état de la surface de quelques bétons sont présentées dans la figure 4.32. Les pertes de masses après 50 cycles de gel-dégel obtenus sur les échantillons exposés à l'écaillage ainsi que le code visuel associé sont donnés sur le tableau 4.3 où la signification de chaque code est comme suit :

1 : écaillage très léger (aucun granulat), **2** : écaillage léger à modéré, **3** : écaillage modéré (quelques granulats).

Tableau 4.3. Perte de masse après 50 cycles due à l'écaillage et code visuel selon ASTM C672

Mélange	Perte de masse après 50 cycles, g/m ²	Code visuel
B0	5061,24	3
B0SP1	3461,89	3
B0SP2	304,40	1
B0SP3	72,07	1
B0SP4	1123,71	1
B130SP1	767,25	2
B130SP2	191,51	1
B130SP3	253,12	1
B130SP4	294,35	1
B150SP1	597,96	2
B150SP2	96,74	1
B150SP3	803,75	1
B150SP4	462,53	1
B230SP1	777,98	1
B230SP2	361,30	1
B230SP3	221,74	1
B230SP4	106,01	1
B250SP1	740,95	2
B250SP2	588,59	1
B250SP3	307,94	1
B250SP4	486,46	1
B330SP1	476,89	1
B330SP2	250,55	1
B330SP3	298,57	1
B330SP4	424,42	1
B350SP1	1101,53	2
B350SP2	837,90	2
B350SP3	606,82	1
B350SP4	907,73	1
B430SP1	542,10	1
B430SP2	348,44	1
B430SP3	302,53	1
B430SP4	978,85	1
B450SP1	1380,40	2
B450SP2	313,72	1
B450SP3	107,56	1
B450SP4	1104,32	1

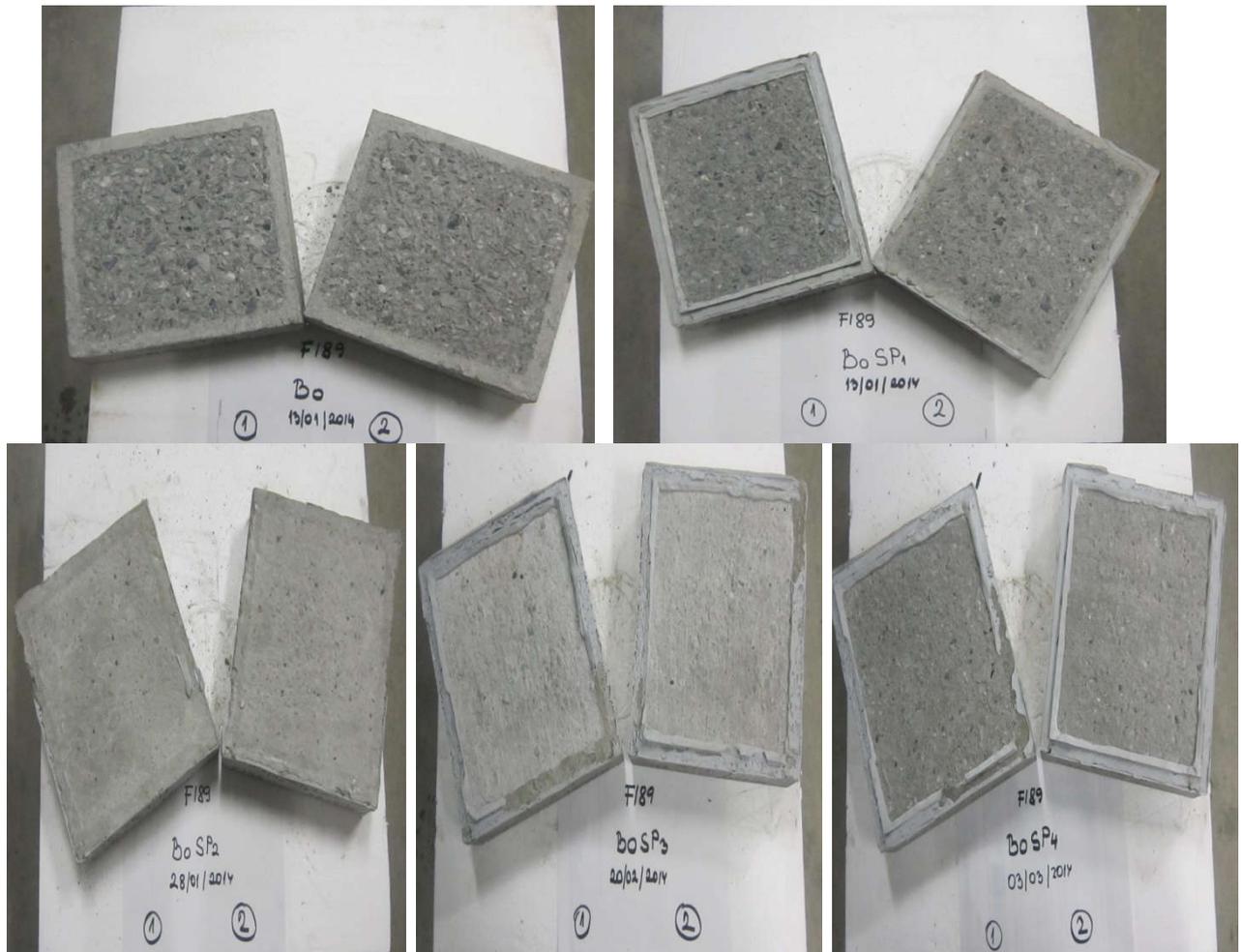


Figure 4.32. Photos de quelques plaques après l'essai d'écaillage.

4. 4. 3. Résistivité électrique

Il existe une corrélation entre la résistivité électrique d'un béton et sa durabilité plus précisément sa résistance à la corrosion. La résistivité dépend, en effet, de la porosité et de ses caractéristiques et du degré de saturation des bétons comme dans le cas de la perméabilité aux gaz. Donc une résistivité électrique du béton élevée est synonyme de sa bonne résistance à la corrosion.

Tableau 4.4: Classes de durabilité des bétons en fonction de la résistivité électrique (AFGC 2004)

Résistivité électrique, k Ω .cm	
Résistivité, k Ω .cm	Classe de durabilité potentielle
< 5	Très faible
5 – 10	Faible
10 – 25	Moyenne
25 – 100	Elevée
> 100	Très élevée

Le tableau 4.4, présente les classes de durabilité potentielle ou de pénétration des ions chlorures suivant les valeurs limites indicatives de la résistivité électrique des bétons. On peut y remarquer que plus la résistivité électrique du béton est élevée plus faible est le risque de corrosion. La résistivité électrique déterminée sur des bétons âgés de 28 jours et de 91 jours est présentée sur les figures 4.33 à 4.37.

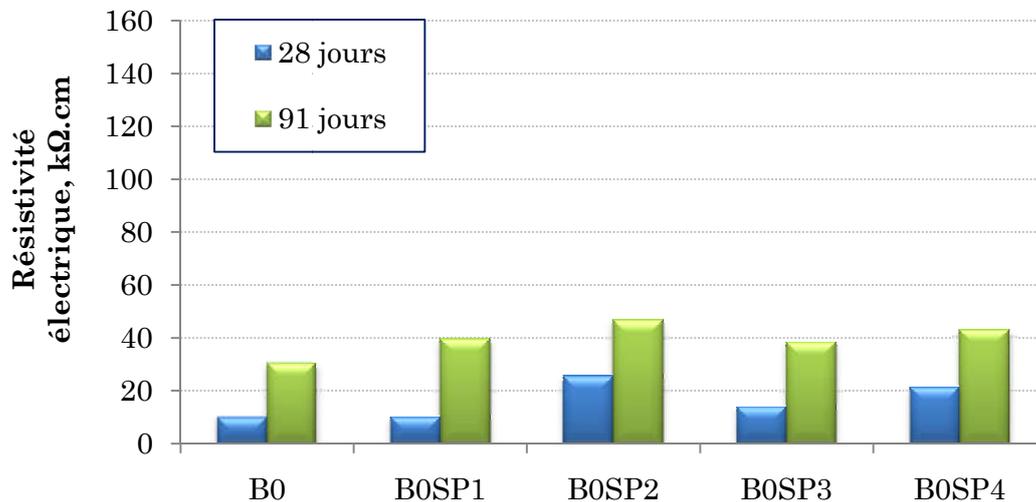


Figure 4.33. Résistivité électrique des bétons sans laitier.

D'après la classification de l'AFGC, (2004) (Association Française de Génie Civil), la résistivité électrique des bétons sans laitier à 28 jours de mûrissement demeure dans la classe de durabilité potentielle moyenne et pour les bétons témoin à 91 jours dans la classe élevée, et ce indépendamment du type du superplastifiant (voir figure 4.33). Alors qu'elle passe de la classe élevée à très élevée dans les bétons incorporant différents taux de remplacement pour tous les types de laitiers (figures 4.34 – 4.37). Les résultats de la résistivité électrique sont en concordance avec ceux de la pénétrabilité des ions chlorure qui reflètent une bonne résistance à la corrosion initiée par les chlorures des bétons incorporant du laitier. Les fortes résistivités électriques des bétons contenant cet ajout minéral sont les résultats de leur réaction pouzzolanique.

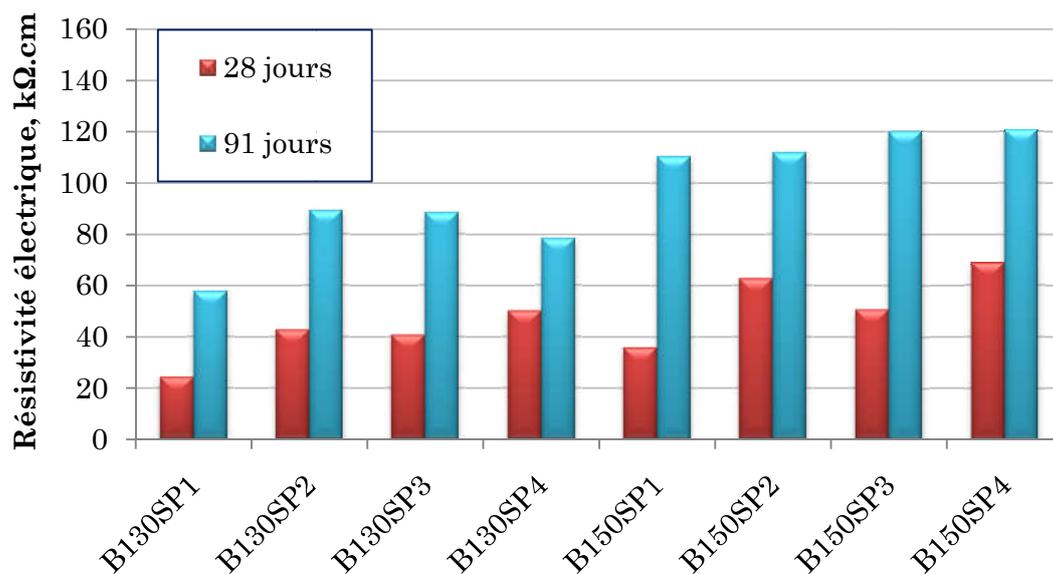


Figure 4.34. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-F100.

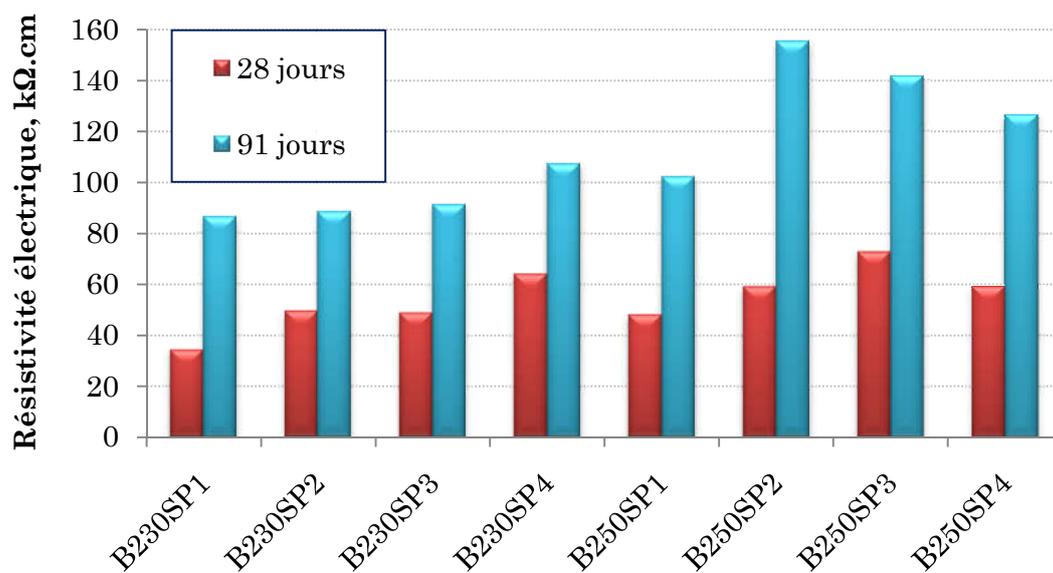


Figure 4.35. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-F120.

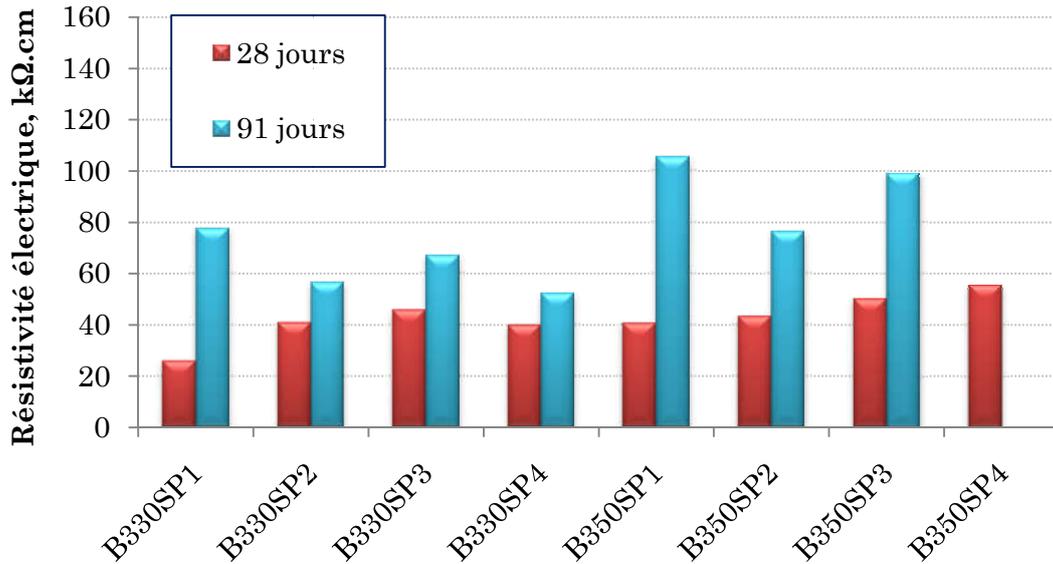


Figure 4.36. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US.

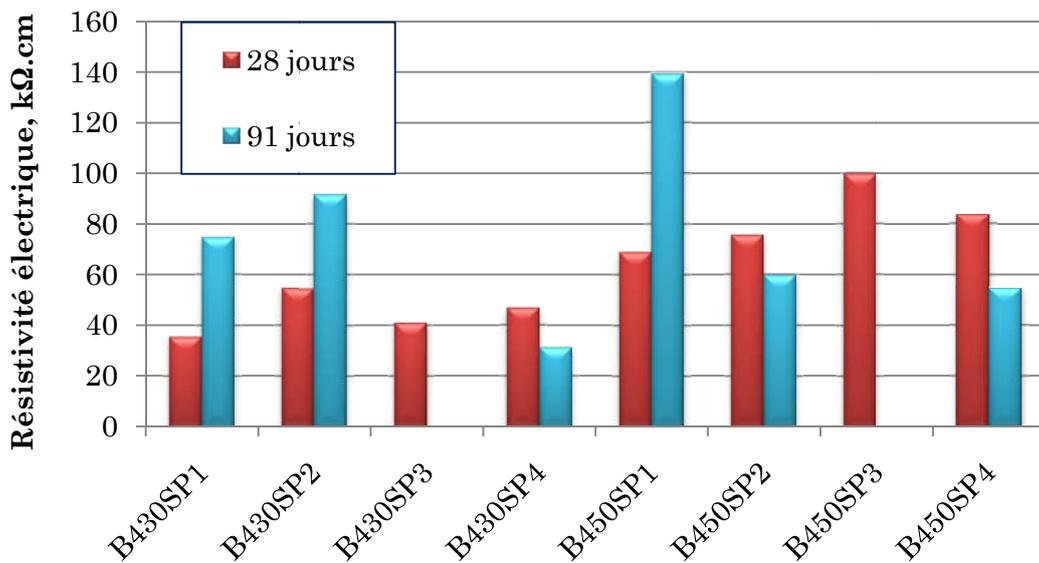


Figure 4.37. Résistivité électrique à 28 et 91 jours des bétons contenant 30% et 50% de L-CSL.

Selon [Tinnea et al., 2009], l'incorporation des ajouts cimentaires permet d'obtenir une matrice moins perméable et donc une plus forte résistivité électrique. De même, [Hussain et al., 1994] attribuent la bonne résistance à la corrosion des bétons incorporant les ajouts minéraux à l'amélioration physique de la structure poreuse en présence d'ajouts. Ils ont, en effet, montré que le remplacement partiel du ciment par le laitier de haut fourneau provoque un affinement significatif des pores, réduit la perméabilité à l'eau et la pénétrabilité des ions chlore, et augmente la résistivité électrique. Tinnea et al. (2009) expliquent aussi ce phénomène par la réaction du laitier avec la portlandite pour former un gel C-S-H, il existe de

nombreux types d'ions conducteurs dans le fluide interstitiel du béton, tels que OH^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , etc. La principale raison de la conductivité du béton est l'ion hydroxyde, bien entendu ; l'existence d'une réaction donnée peut réduire la concentration en OH^- , ce qui est utile pour améliorer la résistivité du béton.

Par ailleurs, il est important de noter que la résistivité augmente avec le taux d'incorporation puisque la résistivité des bétons incorporant 50% de laitier est plus élevée que celle des bétons de 30% de laitier. Ce qui suggère une augmentation de la durabilité avec le taux d'incorporation. Aussi, la résistivité électrique des bétons incorporant du laitier F120 sont légèrement plus élevées que celles des autres bétons. Les bétons incorporant du laitier F100 ou du laitier H-US montrent des résistivités électriques qui sont du même ordre de grandeur, illustrant un effet similaire de ces deux laitiers sur cette propriété du béton.

Cette tendance entre les différents types de laitier a été également observée dans le cas de la pénétrabilité des ions chlore. L'amélioration de la durabilité du béton avec l'augmentation du taux d'incorporation a été déjà rapportée par Tinnea et al., (2009) qui ont indiqué que la résistivité électrique du béton augmente progressivement avec le taux d'incorporation de la cendre volante ou du laitier dans une fourchette donnée de 30 à 35% pour la cendre volante et de 50 à 65% pour le laitier. De plus, comme le ciment est substitué par du laitier et que la teneur en ciment est réduite au début de la période d'hydratation, le nombre de produits hydratés diminue, ce qui conduit à une concentration plus faible d'ions conducteurs. Ces actions sont également bonnes pour améliorer la résistivité du béton [Tinnea et al., 2009].

4. 4. 4. Retrait de séchage

Les résultats du retrait de séchage des bétons étudiés sont montrés sur les figures 4.38 à 4.42. On remarque un léger gonflement des bétons entre 1 et 28 jours, résultant du murissement dans l'eau durant cette période. À partir de 3 mois d'âge, le retrait varie sensiblement avec le type de superplastifiant pour un taux et un type donnés de laitier. La variation du retrait de séchage à un an suivant le taux d'incorporation du laitier est peu significative.

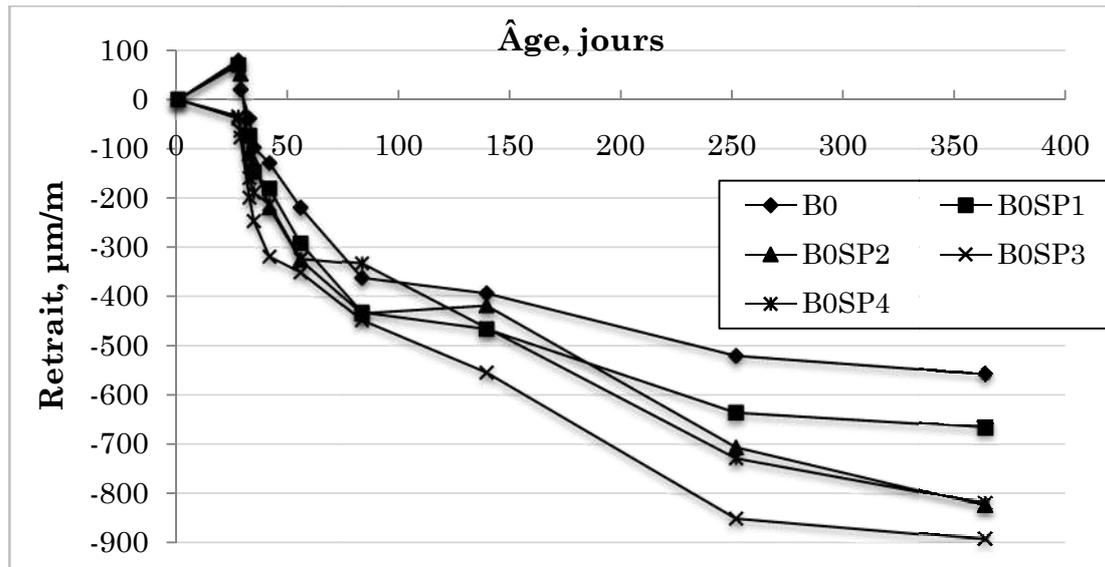


Figure 4.38. Retrait de séchage des bétons sans laitier.

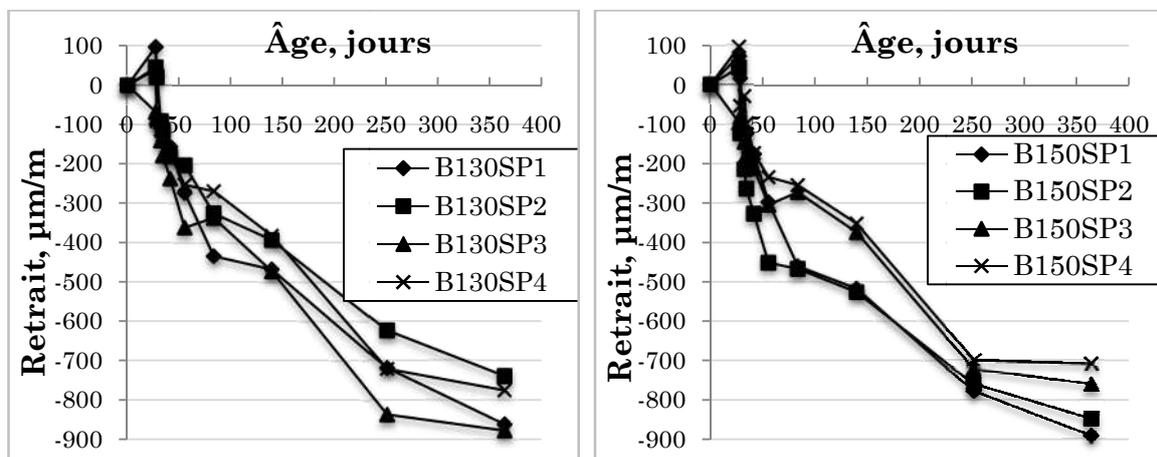


Figure 4.39. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-F100.

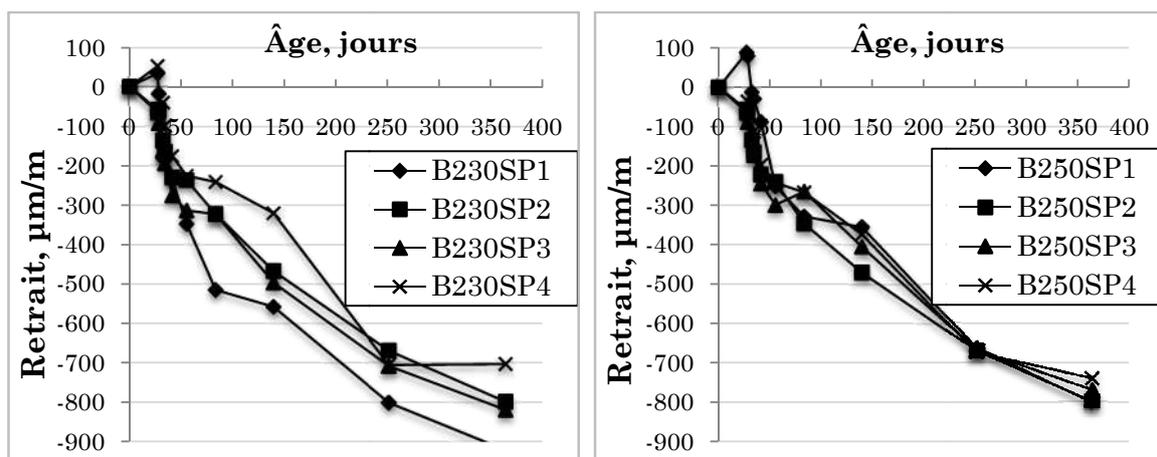


Figure 4.40. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-F120.

Le retrait de séchage d'un béton est une variation dimensionnelle, essentiellement due à l'évaporation de l'eau libre contenue dans le béton et par l'hydratation de ses constituants

dans le temps [Shayan et al., 2006 et Zidol, 2009]. Le retrait de séchage des bétons sans laitier et incorporant les différents types de superplastifiants sont plus élevés que celui du témoin (B0). Alors que les bétons incorporant le laitier de haut fourneau présentent, grosso modo, un retrait de séchage légèrement plus élevé que celui des témoins (B0SPi). Ces observations reflètent un effet minime du laitier sur le retrait de séchage des bétons fabriqués avec un E/L de 0.4. Cependant, des bétons incorporant 30 % de laitier de haut fourneau ont présenté un retrait de séchage du même ordre de grandeur voire légèrement inférieur à ceux contenant 50% de laitier, sans toutefois excéder la limite maximale de retrait recommandée par la norme Australienne AS 3600 qui est de 750 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 56 jours [Shayan et al., 2006]. Li et Zhang (2019) dans leur étude, ont trouvé que l'effet du laitier de haut fourneau sur le retrait de séchage semble dépendre de la teneur en laitier dans les bétons. La diminution du retrait de séchage des bétons avec l'augmentation du taux d'incorporation du laitier de haut fourneau a été rapportée, Cependant, lorsque la teneur critique est dépassée, la contrainte de retrait au séchage augmente en vertu de l'augmentation de l'humidité après réaction d'hydratation dans la matrice du béton. Pour Li et Zhang, la teneur optimale en cendres volantes et en laitiers de haut fourneau est de 20 % pour améliorer la propriété de retrait de séchage du béton.

Le développement du retrait des bétons contenant du laitier, jusqu'à la fin de l'essai (364 jours), est présenté sur les figures 4.39 à 4.42 où l'on remarque qu'il s'est développé avec une intensité différente en fonction du type de superplastifiant. Dans l'ensemble les bétons avec 50% de laitier le retrait au séchage progresse avec la même allure que celui des bétons contenant 30%. Les bétons fabriqués avec le SP4, quelque soit le type de laitier et son taux de remplacement, montrent les valeurs de retrait de séchage les plus faibles, par contre les bétons incorporant le SP1 affichent les valeurs de retrait les plus importantes.

En terme de valeurs minimales et maximales, le béton contenant 30% du laitier F120 a présenté un retrait au séchage plus important qui se développe rapidement dans les premiers 84 jours en atteignant une valeur dépassant 500 $\mu\text{m}/\text{m}$; son intensité de développement continue après et à la fin de l'essai à 356 jours. Il atteint une valeur qui dépasse 900 $\mu\text{m}/\text{m}$, devançant tous les autres bétons, ce qui représente une augmentation du retrait de 35% de plus que le béton sans ajouts (B0SP1). Le retrait du béton contenant 50% de laitier CSL se développe lentement jusqu'à 140 jours où il atteint un maximum de 420 $\mu\text{m}/\text{m}$ avec le SP3, un minimum pour ce laitier s'affiche avec le SP4 où après un an de l'essai (364 jours) une valeur de retrait de 550 $\mu\text{m}/\text{m}$ est enregistrée.

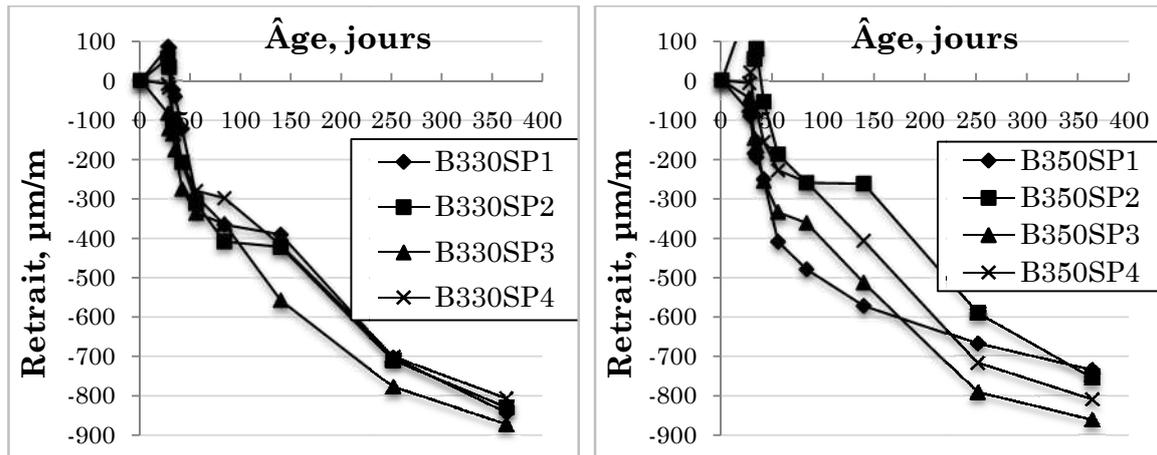


Figure 4.41. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-H-US.

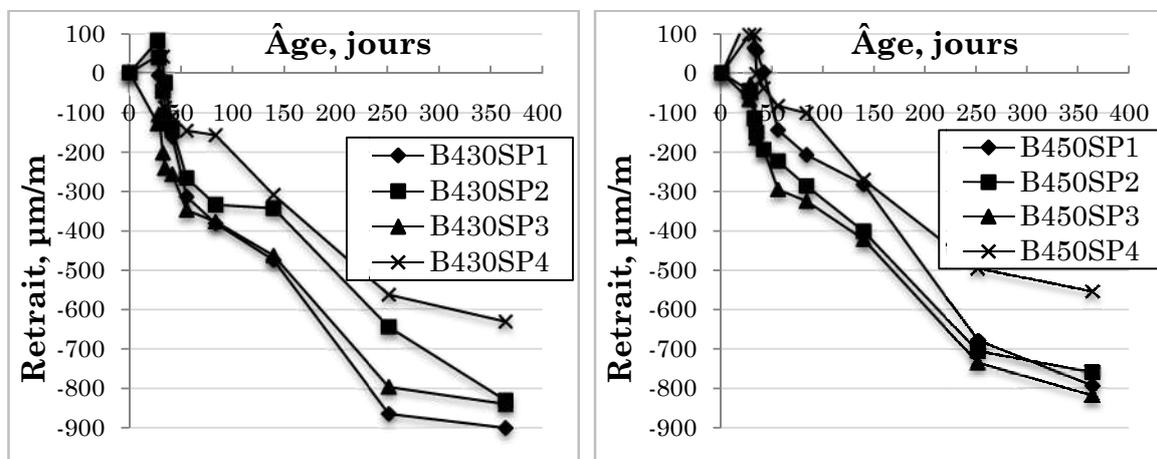


Figure 4.42. Retrait de séchage des bétons contenant 30% et 50% de L-CSL.

Les valeurs du retrait au séchage peuvent être surtout reliées aux caractéristiques du réseau des pores capillaires dans le béton. Le béton sans laitier a les pores les plus grossiers et les plus connectés, tandis que dans tous les bétons avec laitier les pores sont plus fins et l'eau est liée aux forces de surface plus élevées que dans les gros pores. Les bétons au laitier ont également le système poreux moins connecté ce qui diminue la quantité d'eau disponible par évaporation. On remarque aussi les différences sur la vitesse du développement du retrait. Le béton sans ajout sèche plus rapidement, et les bétons incorporant du laitier plus lentement. Les gros pores capillaires se vident d'abord et après les plus fins, plus le pore est fin plus il faut du temps pour sécher le béton.

4. 5. Discussion Générale

4. 5. 1. Propriétés rhéologiques

La viscosité et le seuil de cisaillement varient quasi linéairement avec le taux d'incorporation du laitier dans les pâtes sans superplastifiant. La variation de ces propriétés rhéologiques en fonction du taux d'incorporation du laitier en présence des polycarboxylates est marginale. Le seuil varie quasi linéairement avec la viscosité indépendamment du taux d'incorporation du laitier.

4. 5. 2. Résistance à la compression et pénétrabilité des ions chlorure

Le développement de la résistance à 28 et 91 jours dans les bétons présente une tendance similaire suivant le taux d'incorporation du laitier. De légères augmentations de la résistance s'observent avec le taux du laitier indépendamment du SP. Par contre la perméabilité aux ions chlorure varie inversement avec le taux du laitier. On note une diminution considérable de la perméabilité attribuable à l'activité pouzzolanique et hydraulique latente du laitier.

4. 5. 3. Teneur en air et écaillage

La perte de masse à l'écaillage varie inversement avec la teneur en air des bétons démontrant l'importance capitale de la teneur en air dans le contrôle de la résistance au gel des bétons indépendamment de l'ajout cimentaire ou des SP. Cependant, la perte de masse ne diminue pas linéairement avec l'augmentation de la teneur en air. La perte de masse augmente de façon exponentielle à partir d'une teneur en air inférieure à 4,0 % dans cette étude.

4. 6. Conclusion

L'objectif de cette partie de notre étude a été d'évaluer l'effet de type de superplastifiant et le dosage en laitier ainsi son type sur certaines propriétés du mortier et du béton frais et durcis. Notre attention est portée surtout sur les propriétés mécaniques et de durabilité des bétons adjuvantés contenant du laitier.

Au niveau de la durabilité des bétons au laitier, il a été montré que les bétons au laitier ont de très bonnes caractéristiques, une bonne résistance à l'écaillage, une faible perméabilité aux ions chlore, une bonne résistivité électrique et un retrait au séchage plus ou moins contrôlable, après avoir été soumis à une cure dans l'eau de 28 jours. Etant moins réactif que le ciment Portland, le laitier s'hydrate plus lentement.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE et PERSPECTIVES

L'objectif assigné à ce travail était l'étude de l'effet du type de superplastifiant sur les caractéristiques et propriétés des bétons au laitier. L'incorporation du laitier permet la valorisation d'un sous-produit et la préservation de l'environnement contre les déchets résultant de la production de la fonte.

Les principales conclusions tirées de ce travail sont :

L'ajout du laitier comme matériau moins réactif que le ciment Portland ne permet pas toujours d'abaisser la demande en superplastifiant. Le temps d'écoulement augmente avec l'augmentation du dosage en laitier dans le cas du superplastifiant à base de sulfonate SP1 et de polycarboxylate SP2 et SP3, tandis que dans le cas du SP4 qui est un polycarboxylate le temps d'écoulement n'est pas sensible au dosage en laitier.

La viscosité et le seuil de cisaillement varient quasi linéairement avec le taux d'incorporation du laitier dans les pâtes sans superplastifiant. La variation de ces propriétés rhéologiques en fonction du taux d'incorporation du laitier en présence des polycarboxylates est négligeable. Le seuil varie quasi linéairement avec la viscosité indépendamment du taux d'incorporation du laitier.

Au niveau de l'hydratation des pâtes contenant différents dosages en laitier, nous avons trouvé que la durée de la période dormante des pâtes de ciment au laitier est influencée par le type de superplastifiant avec des degrés différents, tandis que le remplacement du ciment par le laitier diminue la cinétique d'hydratation des ciments au laitier. Les résultats de la calorimétrie ont montré que les périodes d'accélération et de décélération sont moins intenses et plus longues que celles des ciments sans laitier.

Le développement de la résistance à 28 et 91 jours dans les bétons présente une tendance similaire suivant le taux d'incorporation du laitier. De légères augmentations de la résistance s'observent avec le taux du laitier indépendamment du superplastifiant. Par contre la perméabilité aux ions chlorure varie inversement avec le taux du laitier. On note une diminution considérable de la perméabilité attribuable à l'activité pouzzolanique et hydraulique latente du laitier.

La perte de masse à l'écaillage varie inversement avec la teneur en air des bétons démontrant l'importance capitale de la teneur en air dans le contrôle de la résistance au gel des bétons indépendamment de l'ajout cimentaire ou des SPs. Cependant, la perte de masse ne diminue pas linéairement avec l'augmentation de la teneur en air. La perte de masse augmente de façon exponentielle à partir d'une teneur en air inférieure à 4,0 % dans cette étude.

Les superplastifiants de type polycarboxylates sont plus efficaces dans l'amélioration de l'ouvrabilité mais présentent un effet secondaire d'entraînement d'air. Cet effet secondaire des polycarboxylates diminue en présence du laitier. L'utilisation des polycarboxylates diminue la viscosité plastique et le seuil de cisaillement. Le laitier augmente la demande en superplastifiant mais diminue la chaleur d'hydratation.

L'avantage à utiliser du laitier pour diminuer le retrait au séchage des bétons a également été montré. Les bétons contenant du laitier créent un réseau poreux plus fin et moins connecté qui résiste mieux au séchage que celui du béton sans ajouts minéraux.

Dans la présente étude, beaucoup de résultats expérimentaux confirment des avantages de l'utilisation des bétons contenant du laitier de haut fourneau. Les remplacements du ciment par du laitier en dosage si élevé que 70% sont possibles. Tous les résultats que nous avons obtenus dans cette thèse montrent qu'en respectant certaines règles on ne peut pas faire des mauvais bétons contenant du laitier.

Perspectives :

- Approfondir cette étude en utilisant d'autres méthodes d'analyse (le potentiel Zêta, FTIR, MEB et EDS) qui permettront de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques et mécaniques qui ont eu lieu.
- Enrichir ce travail en étudiant d'autres types de bétons (BAP, BUHP, ...etc.) et valider les résultats obtenus sur les bétons étudiés en laboratoire et sur des bétons dans les éléments de structures en service.
- Collaborer avec un groupe de chimistes dans le but d'analyser les superplastifiants et de bien estimer l'effet de nouveaux paramètres (la masse moléculaire, la longueur de la chaîne principale, le nombre et la longueur de la chaîne secondaire, ...etc.) sur les différentes caractéristiques et performances des coulis, mortiers et bétons.
- Poursuivre l'étude en utilisant des taux de remplacement en laitier plus élevés (> 50%) ou bien en utilisant d'autres additions minérales (cendres volantes, pouzzolane,...), tout en employant des superplastifiants de natures différentes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adenot F (1992). “Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment.” Thèse de doctorat, Université d’Orléans, France.
- Adjoudj M., Ezziane K., Kadri EH., (2013) “Effet de l’élévation de la température sur l’efficacité d’un superplastifiant à base de naphthalène sulphonate en présence d’un ciment composé”, *Revue Nature & technologie A*, n°08/jan, pp 35-40
- Agullo L, Toralles-Carbonari B, Gettu R, Aguado A (1999) “Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer—a study based on the marsh cone test.” *Mater Struct* 32(7):479–485
- Aiad, I., and Hafiz, A. (2003). “Structural effect of prepared and commercial superplasticizers on performance of cement pastes.” *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(2), 482–487.
- Aïtcin P.C (2007) “Binders for Durable and Sustainable Concrete”, *Modern Concrete Technology Series*, 2nd edition, Taylor & Francis e-Library
- Aïtcin P.C., Jolicoeur C., MacGregor J.G (1994) “Superplasticizers : How they work and why they occasionally don’t.” *Concrete International*, Vol. 16, No. 5, pp. 45-52
- Arora A, Aguayo M, Hansen H, Castro C, Federspiel E, Mobasher B, Neithalath N (2018) “Microstructural packing-and rheology based binder selection and characterization for ultra-high performance concrete (UHPC).” *Cem Concr Res* 103:179–190
- Artioli G, Valentini L, Voltolini M, Dalconi MC, Ferrari G, Russo V (2014) “Direct imaging of nucleation mechanisms by synchrotron diffraction micro-tomography: superplasticizer-induced change of C–S–H nucleation in cement.” *Cryst Growth Des* 15(1):20–23
- Bahri, E., Sedef, D., and Tayfun, U. (2013). “Effect of mixing water types on the time dependent zeta potential of portland cement paste.” *Sci. Eng. Compos. Mater.*, 20(3), 285–292.
- Baradan, B., Yazıcı, H., Ün, H., (2002). “Durability of Reinforced Concrete Structures”. DEU Faculty of Engineering Press, İzmir, p.282 (en langue turque)
- Baroghel-Bouny V, Kinomura K, Thiery, M et Moscardelli S (2011) “Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials”, *Cement and Concrete Composites*, 33, 832 – 847
- Bazzoni A, Ma S, Wang Q, Shen X, Cantoni M, Scrivener KL (2014) “The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C3S.” *J Am Ceram Soc* 97(11):3684–3693

- Behim M, Cyr M & Clastres P (2011). "Physical and chemical effects of El Hadjar slag used as an additive in cement-based materials." *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 15:10, 1413-1432
- Bellmann F, Scherer GW (2018) "Analysis of C–S–H growth rates in supersaturated conditions." *Cem Concr Res* 103:236–244
- Bensted J (1981). "Hydratation of Portland cement", *Advances in Cement Technology*, S. N. Ghosh, ed., New York, NY: Pergamon Press., pp. 307-35
- Bentz DP, Lura P, Roberts JW (2005). "Mixture proportioning for internal curing." *Concr Int* 27(2):35–40
- Berodier E, Scrivener K (2014). "Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C–S–H." *J Am Ceram Soc* 97(12):3764–3773
- Blask, O. (2002) "Pour la rhéologie des liants, des colles et des mortiers modifiés aux polymères". Thèse doctorat en allemand, Universität-Gesamthochschule Siegen, Institute for Buildings and Materials Chemistry.
- Bleszynski, R., Hooton, R.D., Thomas, M.D.A., Rogers, C.A. (2002). "Durability of ternary blend concrete with silica fume and blast-furnace slag: Laboratory and outdoor exposure site studies", *ACI Materials Journal*, Vol. 99, No 5, pp. 499-508
- Bogue, R.H. (1952). "La Chimie du ciment Portland." Paris: Eyrolles
- Borukhov I (1998). "Adsorption of polyelectrolytes and intercolloidal forces." *Phys A Stat Mech Appl* 249(1–4):315–320
- Bouikni A, Swamy R.N and Bali A (2009). "Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 2836–2845
- Bouzoubaâ, N., Bilodeau, A., Fournier, B. (2005). "De-icing salt scaling resistance of concrete incorporating supplementary cementing materials", *Conmat'05 Third international conference*, Vancouver, Canada.
- Bullard JW, Jennings HM, Livingston RA, Nonat A, Scherer GW, Schweitzer JS, Scrivener KL, Thomas JJ (2011). "Mechanisms of cement hydration." *Cem Concr Res* 41(12):1208–1223
- Bullard JW, Scherer GW, Thomas JJ (2015). "Time dependent driving forces and the kinetics of tricalcium silicate hydration." *Cem Concr Res* 74:26–34
- Bullard, J. W., et al. (2011). "Mechanisms of cement hydration." *Cem. Concr. Res.*, 41(12), 1208–1223.
- Chen W (2007). "Hydration of slag cement: theory, modeling and application", PhD thesis, University of Twente
- Cheung J, Jeknavorian A, Roberts L, Silva D (2011). "Impact of admixtures on the hydration kinetics of portland cement." *Cem Concr Res* 41(12):1289–1309
- Chiocchio G & Paolini AE, (1985). "Optimum time for adding superplasticizers to portland cement pastes", *Cem and conc resear*, Vol 1 (5), pp.901-908

- Coale RD, Wolhuter CW, Jochens PR and Howat DD., (1973). “cementitious properties of metallurgical slags”, *Cem and Conc Resear*, Vol3, pp.81-92
- Collepari M (1998). “Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete.” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 20, pp. 103-112
- Collepari, M., Baldini, G., Pauri, M & Corradi, M. (1978). “Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Lime, Gypsum or Sodium Sulfate.” *Cement and Concrete Research* 8(5):571-580
- Damidot D., Glasser F.P. (1995) “Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 25°C by thermodynamic calculations”. *Cement and Concrete Research*, vol. 25 n° 1, p. 22- 28
- Dodson V.H (1990). “Concrete admixtures”, *Structural Engineering Series*, ed. Nostrand Reinhold, New York, USA.
- Dreux G et Festa J. (1998). “Nouveau guide du béton et ses constituants”, éditions Eyrolles, Paris, 409 p
- Edwige N., (2010). “Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires / superplastifiants.” Thèse de Doctorat. Université de Luxembourg, 204 pages
- Eisa, E. H., and Essam, A. K. (1999). “Effect of sodium salt of naphthalene formaldehyde polycondensate on ettringite formation.” *Cem. Concr. Res.*, 29(10), 1535–1540.
- Erdoğan, T.Y., (2002). “Materials of Construction”. METU Press, Ankara, p.308.
- Escalante-Garcia J.I and Sharp J.H (1998). “Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part II, blended cements”. *Cement Concrete Research*. Vol. 28, pp.1259–1274
- Ferrari L, Bernard L, Deschner F, Kaufmann J, Winnefeld F, Plank J (2012). “Characterization of polycarboxylate-ether based superplasticizer on cement clinker surfaces.” *J Am Ceram Soc* 95(7):2189–2195
- Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., and Plank, J. (2014). “Impact of particle size on interaction forces between ettringite and dispersing comb-polymers in various electrolyte solutions.” *J. Colloid Interface Sci.*, 419, 17–24.
- Ferraris C.F, Obla K.H & Hill R (2001). “The influence of mineral admixtures on the rheology of cement pastes and concrete”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, p. 245-255
- Ferraris CF, Hackley VA, Avilés AI (2004). “Measurement of particle size distribution in portland cement powder: analysis of ASTM round robin studies.” *Cem Concr Aggreg* 26(2):71–81
- Flatt R.J (2002). “Polymeric dispersants in concrete. Dans : *Polymers in particulate systems: properties and applications.*” Editeurs V.A. Hackley, V., P. Somasundaran, J.A. Lewis, Edition Marcel Dekker, New York, USA.
- Flatt R.J (2012). “Superplasticizers and the rheology of concrete”, in *Understanding the rheology of concrete*, editor Nicolas Roussel, Woodhead Publishing, pp. 145-208

- Frohard F., (2014). “Durabilité des éco-bétons : Impact des additions cimentaires alternatives sur la corrosion des armatures dans les bétons armés”, thèse de doctorat, université de Sherbrooke, Canada.
- Garrault S, Nonat A (2001). “Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations.” *Langmuir* 17(26):8131–8138
- Goto, S., Yoshii T., and Daimon M. (1985). “Effects of the thermal history on the hydraulic properties of slags.” *Cement and Concrete Research*, 15(6), 964-968.
- Gourdin, M. (1980). “Composition minéralogique potentielle des laitiers vitrifiés de haut-fourneau”, *Ciments, Bétons, Plâtres et chaux*, 727(6).
- Griesser, A., (2002). “Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures,” doctoral thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland, 146 pp.
- Hamada, D., Sato, H., Yamauro, H., Izumi, T., and Mizunuma, T. (2003). “Development of slump-loss controlling agent with minimal setting retardation.” *Proc., 7th CANMET/ACI Int. Conf. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, ACI, Berlin, 128.
- Hanehara S. et Yamada K (1999). “Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture, and paste rheology.” *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 8, pp. 1159 – 1165
- Hewlett, P. C. (2004). “Lea's Chemistry of Cement and Concrete”, Butterworth- Heinemann.
- Hooton, R.D., Boyd, A. (1997). “Effects of finishing, forming and curing on de-icer salt scaling resistance of concretes”, *Frost Resistance of Concrete*, édité par M. J. Setzer et R. Auberg, E&FN SPON, London, pp. 174-183.
- Houst Y.F, (1992). “Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie”, Thèse de doctorat de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Humboldt W (1986). “L'évolution technologique du four rotatif avec préchauffeur à cyclones vers le four court PYRORAPIDfi” document technique 11.0/f par KHD Humboldt Wedag AG (*citée par Aitcin 2007*)
- Hussain, F.A. Murad and Q. Marwat. (1994). “Distribution and population of weeds in the maize fields of Mastuj”, *District Chitral. Pak J. Weed Sci.*, 7: pp.42-48
- Huynh H.T. (1996). “La compatibilité ciment-superplastifiant dans les bétons à hautes performances : Synthèse bibliographique.” *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, No. 206, pp. 63-73,.
- Jain J.A, and Neithalath, N (2010). “Chloride transport in fly ash and glass powder modified concrete. Influence of test methods on microstructure”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, pp. 148-156
- Jennings HM (2008). “Refinements to colloid model of CSH in cement: CM-II.” *Cem Concr Res* 38(3):275–289

- Jolicoeur, C. & Simard M.-A. (1998). "Chemical admixture-cement interactions : Phenomenology and physico-chemical concepts." *Cement and Concrete Composites* 20: 87-101.
- Kilinckale, F., and Dogan, G. (2007). "Performance of concretes produced with superplasticizer." *J. Appl. Polym. Sci.*, 103(5), 3214–3219.
- Kirby GH, Lewis JA (2004). "Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions." *J Am Ceram Soc* 87(9):1643–1652
- Kubens S (2010). "Interaction of cement and admixtures and its influence on rheological properties", 1st edition by Cuvillier E edition, 192 pp.
- Kumar A, Bishnoi S, Scrivener KL (2012). "Modeling early age hydration kinetics of alite." *Cem Concr Res* 42(7):903–918
- Kumar A, Oey T, Kim S, Thomas D, Badran S, Li J, Fernandes F, Neithalath N, Sant G (2013). "Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials." *Cem Concr Compos* 42:20–29
- Kurdowski W (2014). "Cement and concrete chemistry", Springer Science+Business Media, p. 705
- Lafuma, H. (1965). "Liants hydrauliques." Paris: Dunod
- Laichaoui A, Ablam Z, Mitiche-Kettab R, Bali A & Tagnit-Hamou A (2019). "Effect of the type of superplasticizer on the properties of cementitious systems incorporating slag", *Journal of adhesion science and technology*, vol. 33 (2), pp. 187-207
- Lapeyre J, Kumar A (2018). "Influence of pozzolanic additives on hydration mechanisms of tricalcium silicate." *J Am Ceram Soc* 101(8):3557–3574
- Larbi J.A, Fraay A.L and Bijen J.M (1990). "The chemistry of the pore fluid of silica fume blended cement systems". *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 506–516
- Le Chatelier H., (1887). "Recherches expérimentales sur la Constitution des mortiers hydrauliques". Thèse de doctorat, Paris, France.
- Leemann A., and Winnefeld F., (2007) "The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete" *Cement & Concrete Composites*, 29, p. 341–349
- Ley-Hernandez AM, Lapeyre J, Cook R, Kumar A, Feys D (2018). "Elucidating the effect of water-to-cement ratio on the hydration mechanisms of cement." *ACS Omega* 3(5):5092–5105
- Li, Z. L., Pang, Y. X., Ge, Y. Y., and Qiu, X. Q. (2012). "Adsorption of different molecular weight lignosulfonates on dimethomorph powder in an aqueous system." *J. Ind. Eng. Chem.*, 18(1), 532–537.
- Lothenbach B, Winnefeld F and Figi R (2007). "The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement", 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada

- Lothenbach, B., “Scrivener K., and Hooton R.D. (2011). Supplementary cementitious materials”, *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1244- 1256.
- Lou, H. M., Ji, K. B., Lin, H. K., Pang, Y. X., Deng, Y. H., and Qiu, X. Q. (2012). “Effect of molecular weight of sulphonated acetoneformaldehyde condensate on its adsorption and dispersion properties in cementitious system.” *Cem. Concr. Res.*, 42(8), 1043–1048.
- Machabée, Y. (1998). “Étude de l'influence de certains paramètres sur la résistance à l'écaillage des bétons”, *Mémoire de maîtrise, Université Laval, Québec, Canada*, 211 p.
- Magarotto, R., Torresan, I., and Zeminian, N. (2003). “Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete.” *Proc., 11th Int. Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), South Africa Cement and Concrete Institute, Durban*, 514–526.
- Malhotra V.M (1997). “Innovative applications of superplasticizers in concrete. A review”, *Proc. Mario Collepardi Symposium on Advances in Concrete Science and Technology (Fifth CANMET/ACI. conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, Rome, Italy)*, ed. P.K. Mehta, pp. 271-314
- Malhotra V.M and Mehta P.K (1996). “Pozzolanic and cementitious materials”, editor V.M Malhotra, CANMET, Ottawa, Canada
- Mangat N.S. Singh R. and Singh S. (1992). “An improved unrelated question randomized response strategy”. *Calcuta Statist. Assoc. Bull.* 42, 277-81
- Marchand, J., Sellevold, E. J. et Pigeon, M. (1994). “The Deicer salt scaling deterioration of concrete –An Overview”. in the *Proceedings of the P. K. Metha Symposium on Concrete Durability, Nice, France*, p. 40.
- Marchon D, Juilland P, Gallucci E, Frunz L, Flatt RJ (2017). “Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: toward molecular design.” *J Am Ceram Soc* 100(3):817–841
- Marchon D, Sulser U, Eberhardt A, Flatt RJ (2013). “Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete.” *Soft Matter* 9(45):10719–10728
- Marriaga J.M.R.L (2009). “Transport properties and multi-species modelling of slag based concretes”, *PhD thesis, Coventry University*
- Masoero E, Del Gado E, Pellenq R-M, Ulm F-J, Yip S (2012). “Nanostructure and nanomechanics of cement: polydisperse colloidal packing.” *Phys Rev Lett* 109(15):155503
- Massazza F, Costa U and Barrilla A. (1980). “Effect of superplasticizers on the C3A hydration”, *7th Int Cong of the Chem of Cement, Paris, France*, pp529-535.
- McKinnon KI (1998). “Convergence of the Nelder–Mead simplex method to a nonstationary point.” *SIAM J Optim* 9(1):148–158

- McPolin D, Basheer P.A.M, Long A.E, Grattan K.T.V and Sun, T (2005). "Obtaining progressive chloride profiles in cementitious materials". *Construction and Building Materials*, 19, 666–673
- Mehdipour I, Kumar A, Khayat KH (2017). "Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials." *Mater Des* 127:54–66
- Mehta, P.K., (2001). "Building durable structures in the 21st century". *Concrete International*, 23(3):57-63.
- Meng W, Lunkad P, Kumar A, Khayat K (2016). "Influence of silica fume and polycarboxylate ether dispersant on hydration mechanisms of cement." *J Phys Chem C* 120(47):26814–26823
- Michaelis W., (1909). "Mode de durcissement des liants hydrauliques calcaires". *Revue des matériaux de construction*, n °53.
- Mollah, M. Y. A., Adams, W. J., Schennach, R., and Cocke, D. L. (2000). "A review of cement-superplasticizer interactions and their models." *Adv. Cem. Res.*, 12(4), 153–161.
- Montens, S. (2009). "Etude comparative sommaire des ponts en béton et des ponts mixtes en termes d'énergie consommée et d'émission de gaz à effet de serre." edited by AFGC, Cachan, Session 2.
- Moon, H. Y., Kim, H. S., & Choi, D. S. (2006). "Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes". *Construction and Building Materials*, 20(9), 725–732.
- Muraz L, (2015). "Valorisation de scories cristallines dans le béton de ciment", Mémoire de maîtrise, université de sherbrooke, Canada.
- Nelder JA, Mead R (1965). "A simplex method for function minimization." *Comput J* 7(4):308–313
- Neville A & Aitcin P-C., (1998). "High performance concrete- An overview", *Materials and structures*, 31(206), p.111-117
- NF EN 197-1 : 2012-04 "Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants", Norme européenne, Norme française
- Nkimamubanzi P.C et Aïtcin P.C (1999). "The use of slag in cement and concrete in a sustainable development perspective", WABE international symposium on cement and concrete, Montréal, Canada
- Nkinamubanzi P.-C (1993). "Influence des dispersants polymériques (superplastifiants) sur les suspensions concentrées et les pâtes de ciment. " Ph.D. Thesis, Université de Sherbrooke, Canada
- Nurse, R. W., and H. G. Midgley (1981). "The mineralogy of blastfurnace slag", *Silicates Industriels*, 3, 211-217.

- Oey T, Kumar A, Bullard JW, Neithalath N, Sant G (2013). “The filler effect: the influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates.” *J Am Ceram Soc* 96(6):1978–1990
- Oey T, Kumar A, Falzone G, Huang J, Kennison S, Bauchy M, Neithalath N, Bullard JW, Sant G (2016). “The influence of water activity on the hydration rate of tri-calcium silicate.” *J Am Ceram Soc* 99(7):2481–2492
- Ollivier J.P., et Vichot A., (2008). “La durabilité des bétons. Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement”, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Ouyang, X. P., Jiang, X. Y., Qiu, X. Q., Yang, D. J., and Pang, Y. X. (2009). “Effect of molecular weight of sulfanilic acid-phenol-formaldehyde condensate on the properties of cementitious system.” *Cem. Concr. Res.*, 39(4), 283–288.
- Paillère, A-M., Serrano, J-J., Grimaldi G. (1990). “Influence du dosage et du mode d'introduction des superplastifiants sur le maintien de la maniabilité optimale des bétons à hautes performances avec et sans fumées de silice”, bulletin de liaison des LPC, n°170, Nov-Déc.
- Palacios M, Puertas F, Bowen P and Houst Y.F (2009). “Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes”, *Journal of Materials Science*, Vol. 44, pp. 2714-2723
- Peng, X. Y., Yi, C. H., Qiu, X. Q., and Deng, Y. H. (2012). “Effect of molecular weight of polycarboxylate-type superplasticizer on the rheological properties of cement pastes.” *Polym. Polym. Compos.*, 20(8), 725–736.
- Perche F., (2004). “Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment”, Thèse de doctorat, EPFL.
- Plank J, Zhimin D, Keller H, Hössle FV and Seidl W (2010). “Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement.” *Cem Concr Res* 40(1):45–57
- Plank, J., and Hirsch, Ch. (2007). “Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption.” *Cem. Concr. Res.*, 37(4), 537–542.
- Plank, J., Vlad, D., and Brandl, A. (2005). “Colloidal chemistry examination of the steric effect of polycarboxylate superplasticizers.” *Cem. Int.*, 3, 101–110.
- Polder R, Andrade C, Elsener B, Vennesland, Gulikers J, Weidert R., (2000). “RILEM TC 154-EMC: electrochemical techniques for measuring metallic corrosion – test methods for onsite measurement of resistivity of concrete.” *Mater and Struct* ;33 (234) : 603–611.
- Popova, A., and Ghita, G. (2000). “Interactions between polymeric dispersants and calcium silicate hydrates.” *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(10), 2556–2560.
- Prince, W., and Espane, M. (2002). “Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility.” *Cem. Concr. Res.*, 33(5), 635–641.

- Puerta-Falla G, Kumar A, Gomez-Zamorano L, Bauchy M, Neithalath N, Sant G (2015). "The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement." *Constr Build Mater* 96:657–665
- Quennoz, A., and Scrivener, K. L. (2012). "Hydration of C₃A-gypsum systems." *Cem. Concr. Res.*, 42(7), 1032–1041.
- Quennoz, A., and Scrivener, K. L. (2013). "Interactions between alite and C₃A-gypsum hydrations in model cements." *Cem. Concr. Res.*, 44, 46–54.
- Rahhal, V., and R. Talero (2005). "Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions", *Cement and Concrete Research*, 35(7), 1285-1291.
- Regourd M, Hornain H., (1975). "Applications de la microscopie électronique à balayage." *Revue des matériaux de construction*, 693: 73-87.
- Regourd, M. (1983a). "Pozzolanic activity of condensed silica fume." *Condensed Silica Fume*, Édition de l'Université de Sherbrooke, Québec, Canada, p. 20-24.
- Regourd, M. (1983b). "Caractérisation et activation des produits d'addition." *Rapport Principal, Thème III, 9^{ème} Congrès International de la Chimie du Ciment, Rio de Janeiro, vol 1, p. 199- 229.*
- Regourd, M., Motureux, B. et Hornain, H. (1986). "Use of Silica Fume as Filler in Blended Cements." *Vol. 2, ACI SP-79, p.747-764.*
- Richardson I.G and Groves G.W (1992). "Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *journal of Materials science*, Vol. 27 (22), PP. 6204-6212
- Ridi F, Dei L, Fratini E, Chen S-H, Baglioni P (2003). "Hydration kinetics of tri-calcium silicate in the presence of superplasticizers." *J Phys Chem B* 107(4):1056–1061
- Ridi F, Fratini E, Luciani P, Winnefeld F, Baglioni P (2012). "Tri-calcium silicate hydration reaction in the presence of combshaped superplasticizers: boundary nucleation and growth model applied to polymer-modified pastes." *J Phys Chem C* 116(20):10887–10895
- Rimmelé G., Barlet-Gouédard V., Porcherie O., Goffé B & Brunet F., (2008). "Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids". *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, p. 1038-1048
- Rixom R & Mailvaganam N (1999). "Chemical admixtures for concrete", E & FN Spon edition
- Rompaey, G. V. (2006). "Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloré.", 372 pp, ULB, Bruxelles.
- Sakai E, Kawakami A, Daimon M (2001). "Dispersion mechanisms of comb-type superplasticizers containing grafted poly (ethylene oxide) chains." *Macromol Symp Wiley Online Libr* 175:367–376
- Sakai E., Daimon M (1997). "Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains." *Proceedings Fifth CANMET/ACI*

- International Conference, Roma. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp. 187- 201
- Sakai E., Daimon M (1999). “Mechanisms of superplastification.” *Materials Science Concrete Vol. IV*, The American Ceramic Society, pp. 91-111
- Saric-Coric, M., (2001). “Interactions superplastifiant-laitier dans les ciments au laitier: propriétés du béton”. Ph.D. Thesis. Université de Sherbrooke, 582 p
- Scherer GW, Bellmann F (2018). “Kinetic analysis of C–S–H growth on calcite.” *Cem Concr Res* 103:226–235
- Scherer GW, Zhang J, Thomas JJ (2012). “Nucleation and growth models for hydration of cement.” *Cem Concr Res* 42(7):982–993
- Schwarz N. and Neithalath N (2008). “Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration”. *Cement and Concrete Research*, vol. 38 (4), pp. 429-436
- Sersale, R., Marchese, B., Fringione, G., (1980). “Microstructure and properties of hydrated cement with different slag content”, *Proc. 7th Int. Congr. Chemistry of Cement*, 2, III/63—III/68
- Shayan A. and Xu A (2006). “Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A fieldtrial on concrete slabs”. *Cement and Concrete Research*, vol. 36 (3), pp. 457-468
- Shin J.Y, Hong J.S, Suh J.K and Lee Y.S (2008). “Effects of polycarboxylate - type superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste”, *Korean Journal of Chemical. Engineering.*, Vol. 25(6), pp. 1553-1561
- Smolczyk, H.G., (1974). *Slag cements and alkali-reactive aggregates. Proceedings of the 6th Int Symposium on the Chemistry of Cement, Moscow.*
- Sowoidnich T, Rachowski T, Rößler C, Völkel A, Ludwig H-M (2015). “Calcium complexation and cluster formation as principal modes of action of polymers used as superplasticizer in cement systems.” *Cem Concr Res* 73:42–50
- Spiratos N, Pagé M, Mailvaganam N.P, Malhotra V.M and Jolicoeur C (2003). “Superplasticizers for concrete: Fundamentals, Technology and Practice”, AGMV Marquis, Canada
- Stark J, Möser B and Bellmann F (2007). “Nucleation and growth of C–S–H phases on mineral admixtures”. In: Grosse CU, editor. *Advances in construction materials*. Berlin: Springer; pp. 231–538
- Stoian J, Oey T, Bullard JW, Huang J, Kumar A, Balonis M, Terrill J, Neithalath N, Sant G (2015). “New insights into the prehydration of cement and its mitigation.” *Cem Concr Res* 70:94–103

- Swamy R.N (1999). "The magic of synergy: chemical and mineral admixtures for high durability concrete", The role of admixtures in high performance concrete in proceedings of the international RILEM conference, edited by Cabrera JG & Rivera-Villarreal, México
- Tagnit-Hamou A and Aïtcin P.C (1993). "Cement and superplasticizer compatibility", World cement, PP. 38-42
- Taylor H.F.W (1997). "The chemistry of Portland cement manufacture"; Cement chemistry; Editorial Thomas Telford; Second Edition
- Thierry M. (2005). "Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires". PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Thomas JJ (2007). "A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration." J Am Ceram Soc 90(10):3282–3288
- Thomas JJ, Biernacki JJ, Bullard JW, Bishnoi S, Dolado JS, Scherer GW, Luttge A (2011) "Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development." Cem Concr Res 41(12):1257–1278
- Thomas JJ, Jennings HM, Chen JJ (2009). "Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement." J Phys Chem C 113(11):4327–4334
- Tinnea, R.; Tinnea, J.; Kuder, K.; Daudistel, R.; Hassane, B.; Stoll, C. et Tomosada, K. A. (2009). "Testing of high-resistivity concrete". International Corrosion Conference Series, P 22-26.
- Tremblay M.H (2009). "Écaillage des bétons contenant des ajouts cimentaires. Influence de méthodes de mûrissement utilisées en chantier sur le comportement à l'écaillage en laboratoire", Mémoire de maîtrise, Université de Laval, Québec, Canada, p 135
- Uchikawa H, Hanehara S and Sawaki D (1997). "Effect of electrostatic and steric repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste", Proceedings in 10th International Congress of Chemistry of Cement, Göteborg
- Uchikawa H, Sawaki D and Hanehara S (1995). "Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste", Cement and Concrete Research, Vol. 25 (2), pp. 353-364
- Valentini L, Favero M, Dalconi MC, Russo V, Ferrari G, Artioli G (2016). "Kinetic model of calcium–silicate hydrate nucleation and growth in the presence of PCE superplasticizers." Cryst Growth Des 16(2):646–654
- Villain G, Barogel-Bouny V, Kounkou C., (1999). "Comparative study on the induced hydration, drying and deformations of self-compacting and ordinary mortars." Proceedings of the First International RILEM Symposium, 131–142
- Vos, S. C., and Moller, M. (1993). "Polyacrylamide-graft-poly(ethylene oxide)." Macromol. Symp., 75(1), 223–229.

- Wainwright P.J (1986). "Properties of fresh and hardened concrete incorporating slag cement", *concrete Technology and Design, Cement Replacement materials*, Vol. 3, pp 100-128
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., and Gotz, T. (2007). "Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems." *Cem. Concr. Compos.*, 29 (4), 251–262.
- Wu, Roy, and Langton (1983). "Early stage hydration of slag-cement", *Cement and Concrete Research*, 13(2), 277-286
- Yahia A, (1998). "Rhéologie et performance des coulis de ciment destinés à la consolidation structurale d'ouvrages submergés", PhD thesis, Université de Sherbrooke, Canada.
- Yahia, A., H. K, Khayat. (2001). "Analytical models for estimating yield stress of highperformance pseudoplastic grout" *Cem. Concr. Res.*, 31, 731–738.
- Yamada K, Takahashi T, Ogawa S, Hanehara S (2000). "Molecular structure of the polycarboxylate-type superplasticizer having tolerance to the effect of sulfate ion." *Cem Concr Sci Technol* 54:79–86
- Yamada, K., Ogawa, S., and Hanehara, S. (2001). "Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase." *Cem. Concr. Res.*, 31(3), 375–383.
- Yamada, K., Takahashi, T., and Hanehara, S. (2000). "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer." *Cem. Concr. Res.*, 30(2), 197–207.
- Yoshikawa J, Lewis JA, Chun B-W (2009). "Comb polymer architecture, ionic strength, and particle size effects on the BaTiO₃ suspension stability." *J Am Ceram Soc* 92(s1):S42–S49
- Yoshioka, K., Tazawa, E., Kawai, K., and Enohata, T. (2002). "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals." *Cem. Concr. Res.*, 32(10), 1507–1513.
- Yu P, Kirkpatrick RJ, Poe B, McMillan PF, Cong X (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C–S–H): near-, mid-, and far- infrared spectroscopy." *J Am Ceram Soc* 82(3):742–748
- Zhang J, Scherer GW (2011). "Comparison of methods for arresting hydration of cement." *Cem Concr Res* 41(10):1024–1036
- Zhang X., Han J., (2000). "The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste", *Cement and concrete research*, Vol. 30, p. 827-830.
- Zhang, Y. R., and Kong, X. M. (2015). "Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes." *Cem. Concr. Res.*, 69, 1–9.
- Zidol, A. (2009). "Optimisation de la finesse de la poudre de verre dans les systèmes cimentaires binaires. Université de Sherbrooke

- Zingg A, Holzer L, Kaech A, Winnefeld F, Pakusch J, Becker S, Gauckler L (2008). “The microstructure of dispersed and nondispersed fresh cement pastes—new insight by cryo-microscopy”. *Cem Concr Res* 38(4):522–529
- Zingg A, Winnefeld F, Holzer L, Pakusch J, Becker S, Figi R, Gauckler L (2009). “Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts”. *Cem Concr Compos* 31(3):153–162
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., and Gauckler, L. (2008). “Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases.” *J. Colloid Interface Sci.*, 323(2), 301–312.