

## **Résumé**

Dans l'industrie cimentaire, la recherche d'un liant durable et moins coûteux est devenue une préoccupation majeure pour palier au déficit dans la fabrication du ciment Portland.

Ce travail a pour but d'identifier les causes de la dégradation des pâtes et mortier et d'évaluer l'influence de type de ciment.

Cette étude a été réalisée en prenant en considération deux types de ciment à base de calcaire dans les proportions suivantes (6%, 15%, 20%) et sans ajout (CPA).

La démarche consiste à comparer la durabilité du ciment en fonction de la variation d'ajouts calcaire sur les caractéristiques physico mécanique et chimique des matrices visant comme objectif la possibilité d'élaboration d'un béton résistant aux milieux agressifs.

### **Mots clés :**

Ajout calcaire, mortier, résistance mécanique, attaque des sulfates et durabilité.

## **Abstract**

In the cement industry the durable binder research is less expensive and this makes the major concern for a deficit level in the construction of a portland cement.

This research is done to try to identify the causes of the degradation of the paste and mortar and in the same time evaluate the influence of the cement type.

The study has been realised by taking into consideration 2 types of cement based on limestone in the following proportions (6%, 15%, 20%) and with adding (CPA).

This step consists in comparing the persistence and the durability of the cement basing on the adding limestone on the physico mechanical and chemical matrix characteristics to be able to obtain a possible elaboration of a resistant concrete in a very aggressive environment.

### **Keywords:**

Adding limestone, mortar, mechanical resistance, sulfate attack and durability.

## ملخص

في صناعة الاسمنتية، أصبح البحث عن الموثق دائم وأقل تكلفة مصدر قلق كبير للتغلب على العجز في إنتاج الأسمنت البورتلاندي. هذا العمل ويهدف إلى التعرف على الأسباب التي أدت إلى تدهور العجينة و القالب و ايضا تقييم تأثير نوع الأسمنت. هذه الدراسة أجريت مع الأخذ بعين الاعتبار نوعين من الأسمنت القائمة على الحجر الجيري بالنسب التالية (6٪، 15٪، 20٪) ودون إضافة (CPA).

النهج هو مقارنة متانة الاسمنت استنادا إلى شكل من الإضافات للحجر الجيري على الخصائص الكيميائية الفيزيائية الميكانيكية للمصفوفات لهدف تطوير إمكانية انشاء خرسانة مقاومة في الاوساط الخطيرة .

### الكلمات الرئيسية:

إضافة الجير و قالب، مقاومة ميكانيكية والمتانة والكبريتات

### Introduction générale

La conception d'un béton est extrêmement liée à l'environnement dans lequel il va être exposé durant la durée de vie d'un ouvrage. Certains ions, dans un environnement aqueux peuvent être néfastes pour le ciment hydraté et par conséquent pour l'intégrité du matériau béton. En effet, le ciment hydraté est poreux et sa porosité est partiellement ou complètement saturée d'une solution dite interstitielle. L'observation de structures en béton dégradées ou des investigations expérimentales en laboratoire ont permis de mieux comprendre l'effet de ces attaques chimiques.

Il s'est avéré que les attaques du béton par les sulfates provoquent des fissurations et des éclatements et les attaques aux acides provoquent des dissolutions et des érosions et tous ces mécanismes peuvent à la limite compromettre l'aptitude au service des ouvrages concernés. Les sources d'acides peuvent être différentes et multiples et parmi les plus fréquentes, on cite les eaux naturelles dans les tourbières et les marécages où le pH peut s'abaisser jusqu' à 4, les milieux industriels, les milieux agroalimentaires, les réseaux d'égouts ainsi que les pluies acides.

Aujourd'hui, l'un des principaux enjeux consiste à pouvoir garantir une stabilité, ou du moins une maîtrise, dans le temps des propriétés mécaniques d'un ouvrage dans son environnement. Cet enjeu, le développement durable, concerne les structures futures ou en cours de conception, mais aussi les réalisations actuelles. Il implique à la fois une prise en compte du comportement durable constituant la structure et un suivi de l'ouvrage au cours de son exploitation.

Ainsi, il est essentiel que chaque structure en béton puisse conserver sa résistance et continuer de remplir sa fonction tout au long de sa durée de vie utile. Il en résulte que le béton doit être en mesure de résister aux mécanismes de détérioration auxquels il peut être exposé. On dit d'un tel béton qu'il a une bonne durabilité.

L'étude entreprise dans ce mémoire vise à étudier les effets du pourcentage d'ajout calcaire dans le ciment ainsi que la finesse Blaine sur les propriétés mécaniques et la durabilité des mortiers immergés dans un environnement de sulfate de sodium et de magnésium.

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les principales étapes du processus de fabrication du ciment Portland composite de l'unité de Meftah, tout en précisant sa composition finale à l'expédition pour la préparation du mortier et du béton.

La production de ciment s'effectue en deux étapes principales :

- La production d'un semi-produit désigné sous le nom de clinker par cuisson de matières premières (calcaire, argile, alumine et oxyde de fer), préalablement broyés finement et mélangées dans les proportions bien définies.
- La fabrication du ciment par co-broyage du clinker avec du gypse (régulateur de prise) et éventuellement le calcaire, appelé ajout.

Plusieurs types de ciments sont fabriqués. Les ciments « Portland CEMI » (ciment pur sans ajout, constitué de clinker et de gypse) et les ciments « Portland composite CEMII » (ciments avec ajouts de calcaire). Ces derniers représentent une part importante du ciment fabriqué par l'unité et le secteur cimentier national.

### 1.1 PRESENTATION DE LA CIMENTERIE DE MEFTAH

La Cimenterie de Meftah d'une superficie 429 60 m<sup>2</sup> est située à 27 kilomètres d'Alger. Elle est localisée à proximité de la Route Nationale N° 29, reliant la commune de Meftah à celle de Khemis-El-Khechna à l'est, et l'Arbaa à l'ouest et à 4 km de l'autoroute Est Ouest (Figure 1.1). La société des ciments de la Mitidja (S.C.MI) est une entreprise algérienne filiale de groupe industriel des ciments d'Algérie GICA. En partenariat avec Lafarge, depuis juin 2008, la SCMI enregistre une production de 500 000 tonnes ciment durant l'année 2011.[1]

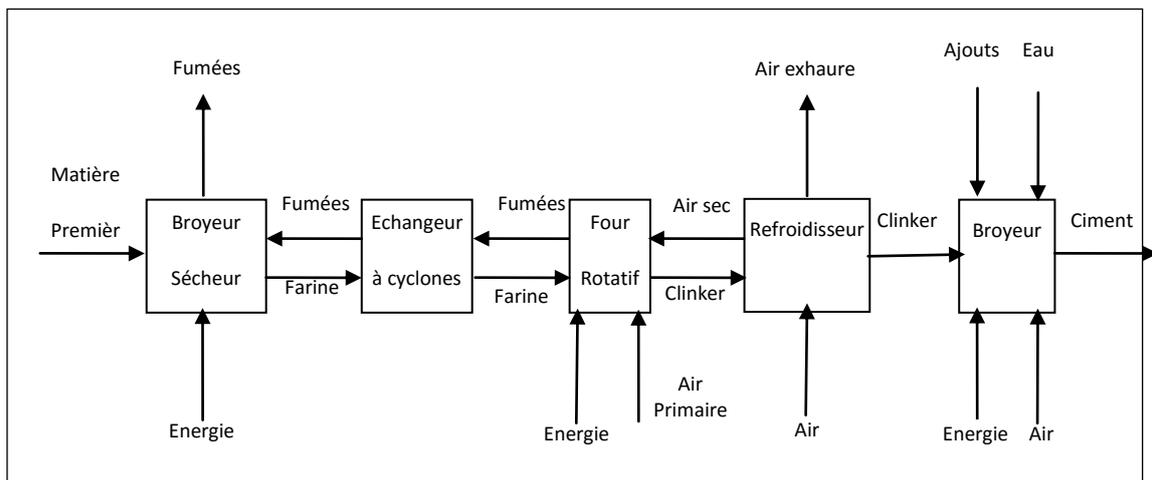


Figure 1.1. Localisation de l'unité de Meftah [1]

## 1.2 PROCEDE DE FABRICATION DE L'UNITE

Les procédés de fabrication du ciment par voie sèche constituent à ce jour les modes d'élaboration du ciment les plus modernes et les plus performants. La fabrication du ciment Portland par voie sèche passent par différentes étapes de transformations physico-chimiques, sous l'action d'importantes quantités d'énergie tel qu'illustré en (figure 1.2.)

Comme son nom l'indique, ce procédé utilise une matière sèche où les étapes de séchage se déroulent à l'extérieur du système de cuisson. La récupération d'une grande partie des calories, contenues dans les gaz du four, et l'absence de déshydratation en font la méthode la moins vorace en consommation d'énergie thermique [1]. Le progrès dans la mouture fine et l'homogénéisation des mélanges secs permet d'obtenir aujourd'hui des ciments Portland de qualité.



**Figure .1.2 Procédé de fabrication de ciment par voie sèche**

### 1.2.1 Réception et contrôle des matières premières

Les matières premières principales entrant dans la fabrication des ciments portlands sont constituées de calcaire, d'argiles, de sables, et de minerais de fer (figure 1.3). D'autres matières premières sont considérées comme principales dans certaines cimenteries telles que le marne, le schiste, le laitier, la pouzzolane, le tuf, etc. Les contrôles de réception des matières premières acceptées sont souvent limités à la détermination d'une ou plusieurs caractéristiques de base du matériau (titre en carbonate d'un calcaire, etc..).

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert, les carrières de calcaire et d'argile se situent respectivement à 1 km et 4km de la cimenterie de Meftah (figure 1.3). L'extraction de ces matières premières (figure 1.4) se fait par abattage à

l'explosif. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage. Pour produire des ciments de qualités constantes, les matières premières doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière.



**Figure 1.3. Les carrières de calcaire et d'argile de la Cimenterie**



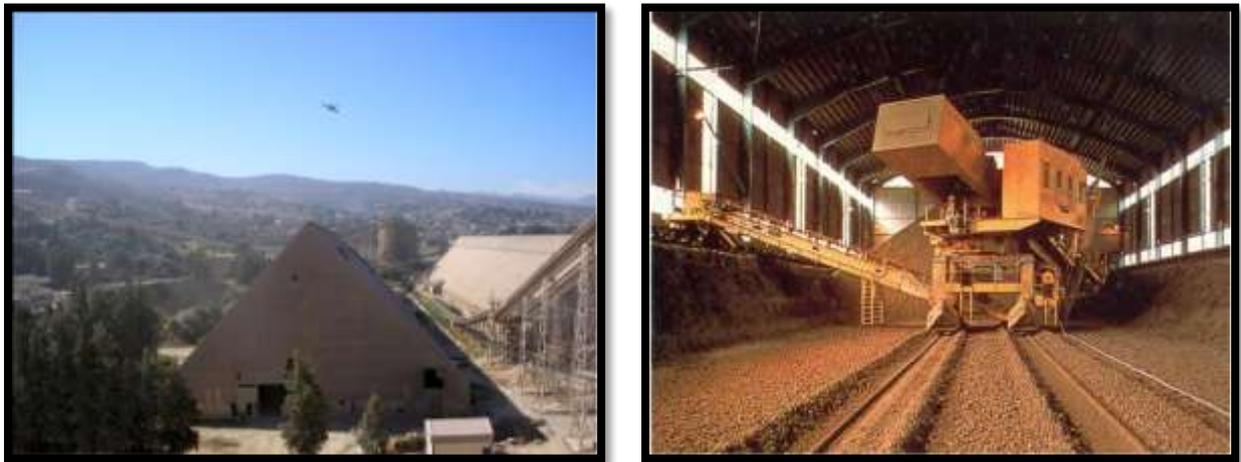
**Figure 1.4. Extraction des matières premières de leurs carrières.**

Le calcaire abattu à l'explosif subit deux opérations de concassage (figure 1.5). Un concassage primaire qui permet de réduire la granulométrie de 1000 mm à l'entrée jusqu'à 100 mm à la sortie et un second concassage qui permet de réduire la granulométrie jusqu'à 30 mm. L'argile subit un concassage unique qui réduit la taille des particules à 30 mm



**Figure 1.5 : Atelier de concassage**

Après le concassage, une combinaison intime des différents matériaux préalablement concassés doit être réalisée, de manière à disposer d'un mélange de caractéristiques chimiques et physiques uniformes dans sa masse, cette étape est la pré homogénéisation des matières premières dans des silos de stockage (figure 1.6).



**Figure 1.6. Pré homogénéisation et stockage des matières premières**

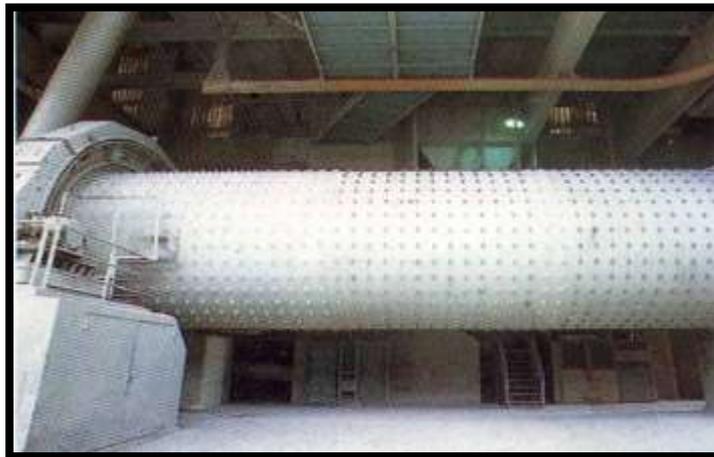
### 1.2.2 Dosage, broyage, séchage et homogénéisation du mélange cru

Le dosage précis des matériaux introduits dans le broyeur est important car il détermine la constance de la composition chimique du cru, essentielle pour la stabilité de fonctionnement du four et pour l'obtention d'un ciment de qualité. Le mélange (calcaire, argile) et les additifs sont acheminés respectivement vers la trémie du mélange et les silos d'additifs

par des bandes transporteuses. La matière première ainsi dosée, conformément aux analyses du laboratoire, est acheminée au moyen d'une bande transporteuse vers une trémie, pour être ensuite déversée dans un convoyeur d'alimentation du broyeur.

Le mélange cru est broyé dans un broyeur à boulets (figure 1.7) à deux compartiments (compartiment de dégrossissage et de finition) en poudre fine et séché simultanément à l'aide des gaz chauds du four et/ou de l'air d'exhaure du refroidisseur. Un four auxiliaire peut être nécessaire pour fournir le complément de chaleur nécessaire si les matières premières contiennent une forte proportion d'humidité. Le réglage des paramètres de séparateur aéraulique utilisée pour trier le produit à la sortie du broyeur permet d'obtenir la finesse désirée de la farine crue d'un refus de l'ordre de 13 % sur le tamis de 90  $\mu\text{m}$ .

Après broyage, le cru doit être homogénéisé. L'homogénéisation pneumatique du mélange cru est réalisée par un brassage intime par l'air dans des silos conçus pour contenir plusieurs heures de production de farine crue.



**Figure 1.7. Broyeur à boulets de la cimenterie**

#### **I.2.2.1 Propriétés d'usage du mélange cru**

La finesse et la composition chimique du produit issu du broyage des matières premières jouent un rôle important dans la cuisson du clinker.

#### **I.2.2.2 Composition chimique du mélange cru**

La préparation du cru consiste à réaliser un mélange homogène de matières premières dans les proportions permettant d'obtenir un clinker dont la composition chimique respecte les limites précisées par le tableau 1.1 suivant:

**Tableau 1.1 : Teneurs des oxydes dans le cru**

Teneur %	Oxyde						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Limite	60-69	18-24	4-8	1-8	< 5	< 2	< 3
Moyenne	65	21	6	3	2	1	1

Ce tableau indique les valeurs usuelles dans lesquelles s'inscrit la composition de cru de la cimenterie. Il faut élaborer des mélanges des matières de base, de façon à obtenir la composition chimique voulue. Il est très souvent nécessaire d'affiner cette composition par l'ajout. Les composants secondaires de la farine crue peuvent influencer la qualité du clinker, leur dosage ne doit pas être négligé. De ce fait, les normes de qualité de clinker imposent une limite supérieure de ces constituants. Des exemples de teneurs moyennes d'une farine crue industrielle sont cités dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2 : Teneurs moyennes des composants secondaires [2]**

Element	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub>	MgO
Teneur (%)	0,5 – 1,3	0,05 -0,5	0,01- 0,02	0,1 – 0,5	< 2

La composition chimique de la farine crue, est déterminée au niveau de laboratoire par Diffraction de rayon X.

### **I.2.2.3 Finesse du mélange cru**

La finesse optimale de broyage de cru se détermine expérimentalement, il convient cependant de noter que les meilleurs clinkers sont obtenus à partir de crus très fins. A l'échelle industrielle, la finesse de la farine crue se caractérise par un refus au tamis 90 µm de l'ordre de 5 à 20 % [2]. Pliskin [3] rapporte que la finesse de la farine crue utilisée dans l'industrie cimentière française, est un refus de l'ordre de 1 à 1.5 % au tamis 160 µm.

## **I.3 CUISSON DU CLINKER**

La cuisson est le processus de transformation de la farine crue en clinker, par un apport thermique suffisant, pour obtenir des réactions chimiques complètes (clinkérisation) conduisant à la formation des principaux composés de ce semi-produit (figure 1.8).



**Figure 1.8. Le clinker**

Le procédé de cuisson (figure 1.9) comporte un préchauffeur à cyclones, un four rotatif et un refroidisseur à grilles. Le préchauffage de la farine crue s'effectue dans la partie supérieure du préchauffeur à cyclones. La décarbonatation a lieu dans la partie basse du préchauffeur et la partie amont du four rotatif. La clinkérisation se fait toujours dans la partie aval du four rotatif. Les gaz chauds sont produits dans le four par combustion du gaz naturel. Des ventilateurs situés après le préchauffeur et le refroidisseur aspirent les gaz à travers ces installations. Après passage dans le préchauffeur, la farine progresse vers l'aval sous l'effet de la rotation et la pente du four (3.5%). Au fur et à mesure de son acheminement, la matière s'échauffe jusqu'à clinkérisation vers 1400 à 1500°C. A la sortie du four, le clinker tombe dans un refroidisseur où se produisent les échanges. Tout au long de la cuisson, un ensemble de réactions physico-chimiques conduit à l'obtention du clinker

- la décarbonatation du carbonate de calcium (calcaire) donne de la chaux vive.
- l'argile se scinde en ses constituantes silices et alumine qui se combinent à la chaux pour former des Silicates et Aluminates de chaux. Ce phénomène progressif constitue la clinkérisation.



**Figure 1.9. Ligne de cuisson de la cimenterie de Meftah**

Le clinker se compose essentiellement des 4 phases cristallines principales indiquées au tableau 1.3 ci-dessous. Ces phases représentent environ 95% de la masse du clinker et sont constituées par les quatre oxydes CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les composants secondaires du clinker sont les oxydes MgO, SO<sub>3</sub> (sous forme de l'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub>. Les abréviations C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF correspondent réellement à des phases pures qui n'existent pas dans le clinker industriel. Chacune des combinaisons citées forme des solutions solides avec d'autres oxydes.

**Tableau 1. 3 : Différentes phases du clinker [2]**

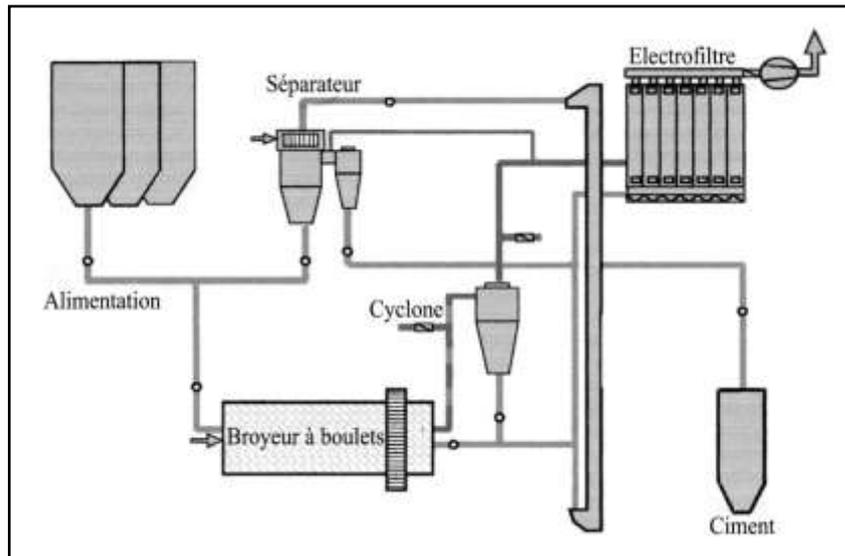
Minéraux purs	Formules	Abréviation	Minéral présent dans le clinker	% dans le clinker
Silicate tricalcique	3 CaO SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	Alite	45-65
Silicate bicalcique	2 CaO SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	Belite	10-30
Aluminate tricalcique	3 CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	Aluminate	5-15
Ferrite d'aluminium tetracalcique	4 CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> AF	Alumino-Ferrite	5-15

#### I.4 BROYAGE DE CLINKER ET PRODUCTION DU CIMENT

Le clinker est un semi-produit, impropre à la vente, il doit être transformé en ciment. Le ciment est obtenu par broyage des granulés de clinker, avec addition d'un faible pourcentage de gypse (4 – 5%) comme régulateur de prise et éventuellement 15 à 20 % d'un ou deux constituants secondaires. Les opérations dites de broyage du ciment ont pour but d'accroître la réactivité du clinker, par augmentation de sa surface spécifique et par création de défauts de cristaux en surface de grains. Ce traitement développe les propriétés hydrauliques du ciment et lui confère ses propriétés rhéologiques.

##### I.4.1 Procédé de broyage du clinker

Le broyage du clinker est généralement réalisé en circuit fermé (figure 1.10). Le refus des particules grossières quittant le séparateur est recyclé en amont du circuit de broyage afin de subir à nouveau la fragmentation dans le broyeur à boulets. Afin d'éviter le sur broyage des particules, le broyeur est traversé par un courant d'air dont le rôle est d'emporter les fines particules au fur et à mesure de leur formation. L'air sortant du broyeur contient de fines particules de matière. Celles-ci ne sont entraînées que si la vitesse du flux d'air est suffisamment élevée; en pratique le débit d'air nécessaire est de l'ordre de 700 à 1500 Nm<sup>3</sup>/h par tonne de ciment.



**Figure 1.10 : Circuit fermé de broyage du clinker**

#### **I.4.2 Finesse du ciment**

La finesse du ciment lors du broyage du clinker est exprimée en termes de surface spécifique ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ), mesurée par le test de Blaine, et parfois par la courbe granulométrique. La surface spécifique Blaine est la surface totale des grains contenus dans l'unité de masse de l'ensemble des particules. La surface spécifique Blaine d'un ciment portland ordinaire, d'une valeur supérieure ou égale à  $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$  [4] dans l'industrie du ciment, est une condition de première satisfaction pour la préparation du béton. Plus les particules du ciment seront fines, plus la surface mouillable sera grande et plus les performances du ciment seront élevées.

#### **I.4.3 Les ajouts dans le ciment**

L'utilisation des ajouts actifs minéraux dans l'industrie cimentière présente plus d'avantages par rapport aux ajouts inertes. Les ajouts inertes sont moins connus dans la pratique de l'industrie cimentière, ils sont habituellement utilisés lorsque la cimenterie ne dispose pas de source de minéraux actifs. Ainsi, le calcaire est essentiellement utilisé comme ajout inerte à cause de sa disponibilité à proximité des installations cimentières.

Les tufs sont des ajouts actifs minéraux d'origine volcanique, de la famille des pouzzolanes, les cendres, les pierres ponce, les trass et les vitrophires. Le rôle des ajouts minéraux actifs consiste à fixer la "portlandité" ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) du ciment qui se dégage lors de l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$ , pour former des composés difficilement solubles (stables) qui contribuent à la résistance du ciment. Les constituants secondaires ayant une réactivité moindre que le clinker Portland,

les ciments composés sont broyés plus finement que les ciments purs, de 3500 à 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Les ciments avec ajouts actifs sont classés au tableau 1.4 selon leur résistance à la compression après l'âge de 28 jours.

**Tableau 1.4. Classes de résistances et domaines d'application des ciments avec ajouts [4].**

Quantité d'ajouts actifs par rapport au % du poids du ciment	Exigences envers la composition minéralogique du clinker	Type et domaine d'application du ciment dans la construction	Classe de résistance à la compression après 28 jours ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
15 à 20 %	Clinker ordinaire C <sub>3</sub> S : 50 – 70 % C <sub>2</sub> S : 15 – 40 % C <sub>3</sub> A : 5 – 12 % C <sub>4</sub> AF : 9 – 15 %	CEMI : Ciment portland d'utilisation universelle dans la construction de masse. Excepté des bétons spéciaux.	400 – 600
20 à 30 %	" "	CEMII : recommandé pour les constructions de gros ouvrages, non recommandé pour les bétons qui subissent le traitement hydrothermal.	300 – 500

## 1.5 EXPEDITION DU CIMENT

Après le broyage, le ciment est sous sa forme définitive, il est alors stocké dans des silos verticaux qu'il faut entretenir régulièrement. En effet au bout d'un certain temps, le ciment sèche dans les silos et s'entasse. Il faut donc qu'il se renouvelle régulièrement dans les silos afin qu'il n'y stagne pas. Pour se faire, on installe, des injections d'air dont la pression est plus forte vers l'extérieur et moins forte vers le centre du silo. En tête du silo un aspirateur d'air est également mis en place pour dégonfler le silo. Par ce procédé, le ciment acquiert les propriétés d'un fluide et ne se bloque plus, économisant des pertes qui peuvent être conséquentes. Le ciment est ensuite extrait de ces silos par un bec verseur et quitte l'usine en Sacs ou en vrac.

## 1.6 LES CONSTITUANTS DU CIMENT

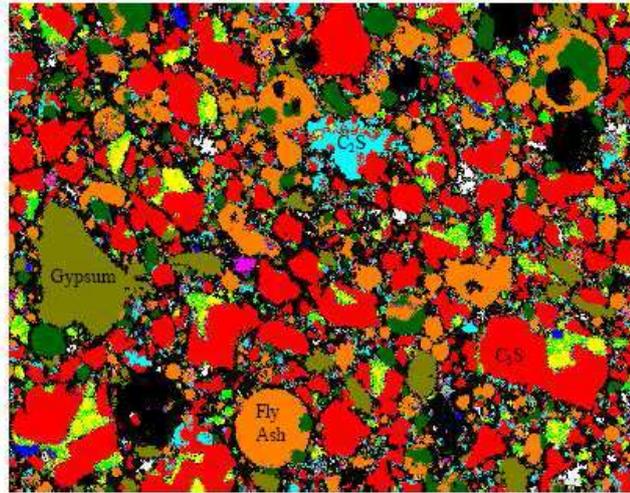
### 1.6.1 Le Clinker

Le ciment résulte du broyage d'un certain nombre de constituants. Le plus important étant le clinker formé de silicates et d'aluminates de chaux (Tableau 1.3). La figure 1.11 suivante

donne une microphotographie d'un clinker portland. Le tableau 1.5 donne l'identification de la couleur des différentes phases.

**Tableau 1. 5 : Couleurs des différentes phases du clinker [2]**

Phase	$K_2SO_4$	$C_3A$	$C_3S$	$C_2S$	$CaSO_4$	CaO
couleur	Jaune	Vert	Rouge	Bleu clair	Vert	Blanc



**Figure 1.11. Microphotographie d'un clinker**

### **1.6.2 Le gypse**

Le clinker « pur » très fin est caractérisé par de courts délais de prise (3 à 5 min), ce qui le rend pratiquement inutilisable. Ce fait est surtout dû à la phase  $C_3A$  qui s'hydrate rapidement tandis que ses hydrates deviennent rapidement compacts et se cristallisent. Il s'ensuit que pour ralentir la prise du ciment, il faut lier les hydro aluminates de calcium en d'autres composés. Ce rôle peut bien être joué par le gypse qui réagit énergiquement avec l'hydro aluminate tricalcique et produit un sel insoluble.

### **1.6.3 Les ajouts minéraux**

Selon leur composition, les ajouts minéraux se présentent principalement par de la silice amorphe qui réagit activement avec l'hydroxyde de chaux qui se forme lors de l'hydratation des principaux minéraux du clinker. Le rapport entre le clinker et l'adjuvant hydraulique (ajout minéral) est établi en fonction de l'activité de l'adjuvant et de la composition minéralogique du clinker.

## INTRODUCTION

Un ciment est dit stable chimiquement s'il supporte l'agressivité du milieu et par conséquent on aura sa durabilité. Donc on peut dire que la durabilité peut être définie comme la résistance du ciment aux agressions chimiques, physico-chimiques ou physiques, en maintenant son comportement et ses performances dans de bonnes conditions de service prévu pour l'ouvrage.

Il doit être précisé que l'attaque chimique du ciment nécessite la présence d'eau ou tout au moins d'une certaine humidité et que les milieux agressifs très divers sont très généralement liquides (solution aqueuse) eaux des sols, eaux de surface, eaux de mer.....etc., contenant des acides, des sulfates, des sulfures, de magnésium, d'ammonium et même des composés organiques....etc.

### II.1 LIANTS HYDRAULIQUES

Les liants hydrauliques ont un champ d'application beaucoup plus large, ils sont utilisés pour la fabrication du béton sous différentes formes (ouvrage, armé préfabriqué, érigés en surface, etc.). Les liants hydrauliques peuvent durcir et conserver les consistances aussi bien à l'air que dans l'eau. Parmi ces liants on peut citer, le ciment portland, les ciments avec additifs et les ciments spéciaux. Dans la construction, on utilise les liants sous plusieurs formes :

- L'enduit de liants ; mélange d'un liant avec l'eau.
- Le mortier constitué par un mélange d'un liant, d'eau et d'un matériau de remplissage (sable fin).
- Le mélange à béton ; mélange d'un liant, d'eau et des matériaux grossier et fin de remplissage (gravier, sable, etc.).

### II.2 HYDRATATION DU CIMENT

Le ciment est un liant hydraulique ; il se combine à l'eau en donnant des hydrates stables qui lui confèrent une résistance mécanique. La réaction chimique d'hydratation du ciment conduit donc à la formation d'une pâte qui, après prise, durcit progressivement à l'air ou dans l'eau. Les mécanismes fondamentaux de l'hydratation du ciment ont été mis en lumière, dès la fin du siècle dernier, par Henri Le Chatelier. Il a notamment décrit les trois phénomènes concomitants qui concourent au phénomène de prise [5] :

- la dissolution des constituants du ciment dans l'eau.

- la formation de solutions sursaturées par rapport aux différents hydrates.
- la précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides inters granulaires.

### II.2.1 Hydratation des composants du ciment

La réaction du ciment portland avec l'eau, s'accompagne d'un dégagement de chaleur appréciable, qui peut donc être mesuré par analyse thermique ; ce qui permet de suivre aisément l'évolution de l'hydratation au cours du temps. La figure II.1 suivante montre cette évolution, où l'on peut constater l'existence de trois pics correspondants à trois maximums de dégagement de chaleur.

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, une réaction exothermique instantanée se produit avec une forte libération de chaleur, cette période dite de pré-induction est de courte durée (10 – 20 minutes). Elle est suivie d'une période relative inactivée appelée période d'induction ou période dormante au cours de laquelle le dégagement de chaleur est faible, mais jamais nul. La durée de cette période peut varier entre 2 et 8 heures. A la fin de cette période s'amorce la prise du ciment avec un fort dégagement de chaleur qui correspond à la période d'accélération associée au début de prise et de durcissement du ciment. Pour comprendre les changements chimiques et physiques qui se produisent au cours de l'hydratation du ciment portland, il est essentiel d'étudier séparément les réactions des silicates et des aluminates.

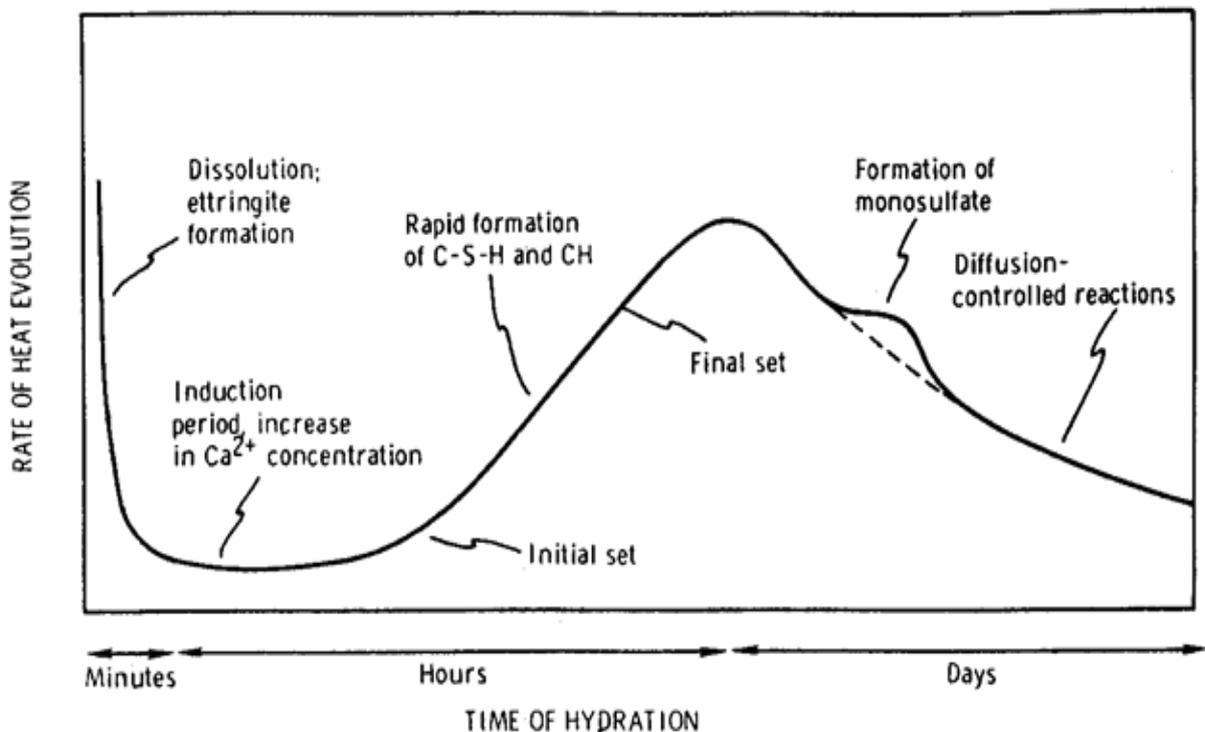


Figure. II.1. Evolution du flux thermique lors de l'hydratation d'un ciment Portland

### II.2.2 Hydratation du silicate tricalcique C3S

L'hydratation des silicates produit des gels de silicate de calcium hydraté et l'hydroxyde de Calcium. La réaction du C3S avec de l'eau est la suivante :



Où

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CSH représente le } 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ (Silicate de calcium hydraté) et} \\ \text{CH représente le } \text{Ca(OH)}_2 \text{ (Portlandite).} \end{array} \right.$

Les hydrates ainsi obtenus au cours de l'hydratation du C3S (figure II.2) sont :

- les silicates de calcium hydratés (CSH) qui occupent entre 60 et 70% du volume de solide d'une pâte de ciment complètement hydratée. Ils ont une structure en feuillets formés de cristaux très petits et mal cristallisés. La surface spécifique est très élevée (100 - 700 m<sup>2</sup>/g). La cohésion des feuillets de CSH est due aux forces de Van Der Waals entre leurs parties colloïdales
- l'autre composant principal dans l'hydratation des silicates tricalciques est l'hydroxyde de calcium CH (ou Portlandite) qui occupe entre 20 à 25% du volume des solides de la pâte de ciment complètement hydratée. La Portlandite a une morphologie hexagonale prismatique. Elle participe peu au développement de la résistance. En fait, la présence de la portlandite peut être un risque, parce qu'elle est fortement soluble et susceptible à l'attaque d'acide et de sulfate [6].

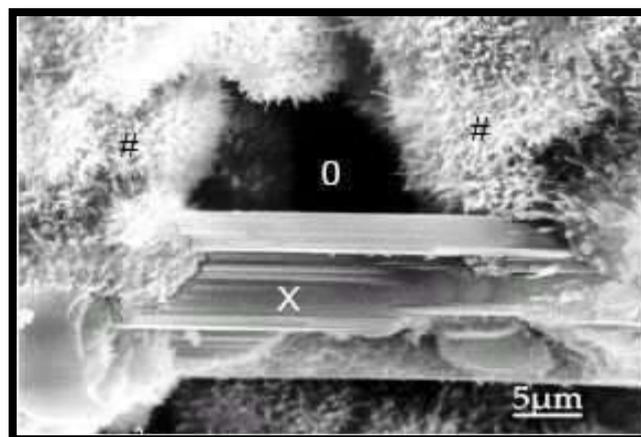


Figure II.2- CSH fibreux avec Cristal de Portlandite (X) entre des CSH (#), la porosité est repérée par (O) [7]

### II.2.3 Hydratation du silicate bi-calcique C2S

Une fois hydraté, C2S donne aussi des CSH. La réaction est donnée par :



Les études calorimétriques ont montré des résultats semblables à ceux de l'hydratation de C3S mais avec moins d'évolution de la chaleur. Selon des calculs de stœchiométrie, l'hydratation de C3S produirait 61% de gel de CSH et 39% de CH alors que l'hydratation de C2S produirait 82% de gel de CSH et seulement 18% de CH. Donc une quantité plus élevée de C2S dans le ciment aurait comme conséquence plus de résistance. Pour la résistance au jeune âge, cependant, plus de C3S est nécessaire, parce que sa vitesse de réaction est plus élevée.

### II.2.4 Hydratation de l'aluminate tricalcique C3A

L'hydratation des aluminates est considérablement influencée par la présence du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En l'absence du gypse, la réaction de C3A avec de l'eau est très violente et mène au raidissement immédiat de la pâte, connu sous le nom de prise rapide. En présence du gypse, les C3A réagissent d'abord pour former le trisulfoaluminate hydraté (Ettringite) qui se cristallise en aiguilles à base hexagonale (Figure II.3). La réaction est donnée par :

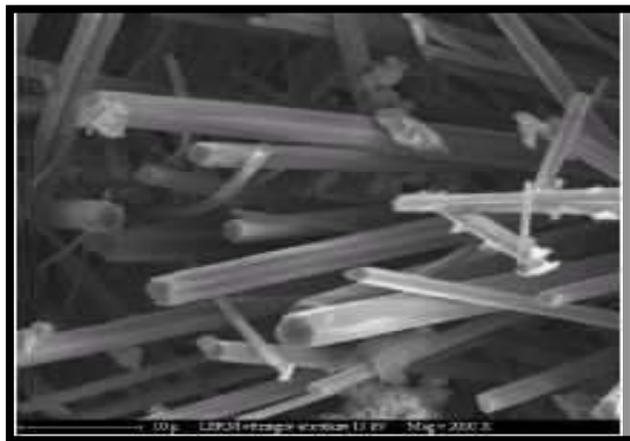
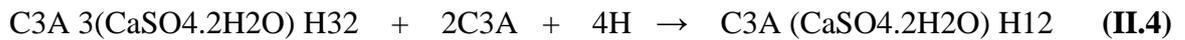


Figure II.3 Ettringite cristallisé en aiguilles à base hexagonale [7].

Le gypse ajouté au clinker (3 à 5% en poids) n'est pas en teneur suffisante pour transformer tous les aluminates en ettringite. Il apparaît donc secondairement un monosulfoaluminate qui se cristallise en plaquettes hexagonales [7]. La réaction est donnée

par :



Les aluminates hydratés ainsi obtenus occupent 15 à 20% du volume de la pâte de ciment complètement hydratée [8].

### II.2.5 Hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique C4AF

Le C4AF réagit avec le gypse avec un mode semblable que celui de C3A, mais dans ce cas, la réaction est beaucoup plus lente. Dans la première étape de la réaction, le C4AF produit une forme élevée de sulfoaluminate de calcium qui réagit avec l'excès de C4AF pour donner une basse forme de sulfoaluminate. Ces sulfoaluminates occupent environ 15-20% du volume de solides dans la pâte. La réaction du C4AF dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance [9]. L'hydratation des aluminates est de grande importance pratique parce qu'ils affectent les propriétés de prise du ciment.

## II.3 LA PERMEABILITE DU BETON

Les trois principaux fluides qui peuvent pénétrer dans le béton et mettent en cause sa durabilité sont : l'eau pure ou contenant des ions agressifs, le gaz carbonique et l'oxygène. Ils peuvent se déplacer à travers du béton de différentes manières, mais tous les mouvements dépendent principalement de la structure de la pâte de ciment.

La durabilité du béton dépend largement de la facilité avec laquelle les fluides, à la fois liquides et gaz, peuvent pénétrer et se déplacer à l'intérieur du béton ; c'est ce qu'on appelle communément la perméabilité du béton. Elle se définit comme l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression, elle s'exprime au moyen de la relation de **Darcy [10]**.

La perméabilité du béton est un paramètre fondamental contrôlant la durabilité des structures. La perméabilité du béton et celle de la pâte de ciment hydraté est liée aux caractéristiques du réseau de pores capillaires qui influencent la perméabilité. Parmi les principales caractéristiques du réseau de pores capillaires on distingue **la porosité**.

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

Il est aujourd'hui admis que la réduction de la porosité du béton, qui est, entre autres la condition pour réaliser des bétons de hautes performances, est requise pour l'amélioration

de la résistance du béton [11], aussi bien d'un point de vue mécanique que vis-à-vis d'agressions d'ordre physico-chimique. La réduction de la porosité du béton dépend principalement de sa conception et de sa mise en œuvre. Trois facteurs sont prépondérants dans la conception d'un béton de faible porosité :

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

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

#### II.4. ACTION DES SELS SUR LA PÂTE DE CIMENT DURCIE

De très nombreux sels attaquent la pâte de ciment durcie en formant des sels solubles dans l'eau, lesquels sont lessivés. Tous les sels de magnésium, à l'exception du sulfate de magnésium très difficilement soluble dans l'eau sont ainsi à même de remplacer les ions de calcium dans la pâte de ciment durcie. Il se forme à la surface du béton de l'hydroxyde de magnésium et des silicates de magnésium, qui empêchent une autre attaque. L'hydroxyde de magnésium se présente sous forme de masse molle, gélatineuse, qui est emportée par l'eau coulant plus rapidement [12]. Les sels d'ammonium dissolvent surtout le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de la pâte de ciment durcie, ce qui engendre de l'ammoniac. Pour le chlorure d'ammonium, la réaction est par exemple :



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

Le carbonate d'ammonium et le fluorure d'ammonium, qui engendreraient du carbonate de calcium et de fluorure de calcium, des composés difficilement solubles, ne sont pas dangereux pour la pâte de ciment durcie [12]. Contrairement à l'armature, la pâte de ciment durcie n'est altérée par les ions de chlorure que s'ils sont fortement concentrés. Dans l'eau de gâchage, les chlorures accélèrent l'hydratation du clinker Portland encore existant. Par réaction avec les aluminates hydratés, les ions de chlorure se transforment en chloroaluminates difficilement solubles, par exemple  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , partiellement fixés dans le béton.

## II.5 ACTION DES SULFATES SUR LE BETON

Le béton est un matériau poreux. L'eau de l'extérieur peut pénétrer dans son réseau de pores et de capillaires et apporter avec elle des ions agressifs qui peuvent réagir avec les hydrates et changer leur structure. Lorsqu'il s'agit d'une attaque par les sulfates provenant de l'extérieur, il y a formation de couches de gypse et d'ettringite secondaire. L'attaque par les sulfates externes est souvent combinée avec l'attaque par le cation correspondant, selon la provenance des sulfates, qui peuvent réagir avec certains granulats, ou avec les C-S-H ou la portlandite, et contribuer davantage à la dégradation du béton. De plus, l'attaque par les sulfates externes peut être combinée à une attaque par l'acide ce qui accélère également la destruction de la pâte hydratée

Lorsqu'il s'agit d'une attaque interne par les sulfates, ces derniers proviennent presque uniquement des sulfates de calcium qui se trouvent dans le béton dès sa confection. Par conséquent, ces sulfates sont uniformément répartis dans la pâte hydratée et le seul produit expansif de la réaction est l'ettringite [12]. L'ettringite secondaire qui est le résultat d'une attaque par les sulfates externes, n'est pas seule à endommager le béton, c'est plutôt la formation du gypse qui contribue à la fissuration, la lixiviation et le délaminage des couches superficielles.

### II.5.1. Mécanismes d'action des sulfates

Les sulfates peuvent détériorer le béton selon deux mécanismes physico-chimiques ; l'expansion et la perte des propriétés liantes des C-S-H

Les aluminates et la portlandite sont les deux produits les plus sensibles à l'attaque par les sulfates [13]. Le mécanisme des cas du sulfate de sodium et de magnésium sont illustrés ci-après :

- Cas du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

- Formation de gypse secondaire :

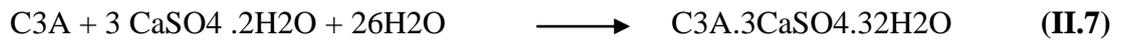


NaOH : alcalinité élevée et stabilisation des C-S-H

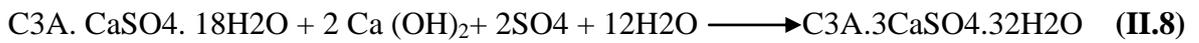
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : produit expansif qui se forme uniquement dans les espaces internes de la pâte de ciment hydraté (pas ou peu d'expansion).

- Formation d'ettringite secondaire :

À partir du C3A anhydre résiduel



À partir des aluminates hydratés (monosulfoaluminate)



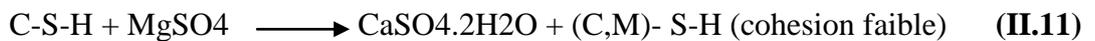
- Cas du sulfate de magnésium Mg SO<sub>4</sub> (double action)



Mg(OH)<sub>2</sub> : brucite caractérisée par une faible solubilité et un faible pH



Substitution des ions Ca<sup>2+</sup> par les ions Mg<sup>2+</sup> dans les C-S-H :



Etant donné la très faible solubilité du Mg(OH)<sub>2</sub>, cette réaction se poursuit jusqu'à ce qu'elle soit terminée de sorte que dans certaines conditions, l'attaque par le sulfate de magnésium est plus sévère que celle des autres sulfates.

Une réaction ultérieure entre le Mg(OH)<sub>2</sub> et le gel de silice est possible et peut aussi provoquer une détérioration des C-S-H [13].

Le gypse formé occupe un volume plus grand que la portlandite, sa formation causant ainsi le gonflement et la fissuration de la pâte. Lorsque la concentration en sulfates est assez élevée, le gypse restera stable et de nouveaux cristaux de gypse continueront à se former. Cependant, lorsque l'apport des sulfates est faible, le gypse sera dissous en libérant des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui, en réagissant avec des aluminates, formeront de l'ettringite. Cette dernière occupe plus de place que les composants solides à partir desquels elle se forme, causant ainsi l'expansion [14].

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

## II.6 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INFLUENCE DES AJOUTS VIS-A-VIS DE L'ACTION DES SULFATES

En utilisant deux méthodes d'essais ASTM C452 (mesure de l'expansion des barres de mortier) et ASTM C1012 (mesure de changement de longueur des barres de mortier), Yeginobali et Dilek [15] ont évalué la résistance à la compression après 28 jours, du mortier à ciment aux deux types de fumées de silice comme ajout. Les mortiers tests ont été immergés séparément dans l'eau et dans des solutions de 10% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 8.4% de

MgSO<sub>4</sub>. Les résultats de ces auteurs ont montré que la perte de masse du mortier immergé dans la solution 8.4% de MgSO<sub>4</sub> s'est produite presque au début et que l'addition de fumée de silice a accentué cette perte. D'autre part, ils ont trouvé aussi que pour la résistance à 60 semaines (tableau II.1), la fumée de silice a eu un effet bénéfique pour la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et un effet néfaste pour la solution MgSO<sub>4</sub>.

**Tableau II.1. Résistance à la compression des mortiers à ciment [15].**

Type de mortier (Ciment +%FS)	Rc28 j (MPa)	Rc 60 semaines (MPa)		
		dans l'eau	10% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.4% MgSO <sub>4</sub>
Ciment+ 0% FS1	36.5	64.8	52.5	57.3
Ciment +8% FS1	42.5	66.7	60.8	40.9
Ciment +15% FS1	53.5	73.2	66.9	30.1
Ciment + 8% FS2	38.3	56.9	49.2	40.8
Ciment +15% FS2	38.3	74.1	64.4	40.6

Mulanga et coll [16] ont substitué le ciment Portland par l'addition des cendres volantes et ils ont suivi l'effet de cet ajout sur la résistance des mortiers aux attaques chimiques sulfatiques. Les échantillons ont été exposés à une solution de 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ils ont trouvé, après 84 jours d'immersion, que les expansions des échantillons de mortiers contenant 30%, 40% et 50% de cendres volantes sont inférieures à l'expansion des mortiers témoins.

Selon l'étude de Torres et coll [17], l'incorporation des fillers calcaires comme substitution au ciment sans ajout a affecté négativement la résistance au sulfate de magnésium des éprouvettes de mortiers. En augmentant le pourcentage de substitution, le prisme de mortier est plus affecté par rapport au prisme contenant du ciment sans ajout. Selon Torres, ce comportement est dû à la formation de la thaumasite qui est très importante dans les ciments contenant des fines calcaires. Les analyses aux rayons X ont montré l'accroissement du taux de la thaumasite en fonction de la quantité de fillers calcaire introduite.

Turanli et coll [18] ont étudié l'effet de l'ajout pouzzolane naturelle sur la résistance à l'attaque des sulfates combinée à un ciment. Dans leurs travaux, ils ont suivi l'expansion (selon ASTM C1012) des barres de mortiers de différente composition, immergées dans

une solution de 5% de MgSO<sub>4</sub>. Leurs résultats ont montré l'effet bénéfique de l'ajout de la pouzzolane sur la résistance à l'expansion, due à l'attaque sulfatique, des éprouvettes de mortiers confectionnées avec des taux de pouzzolanes élevés.

D'après l'auteur, cette diminution de l'expansion est due à la fixation de l'hydroxyde de calcium Ca (OH)<sub>2</sub> par la pouzzolane, ce qui réduit sa réactivité avec la solution de sulfate de magnésium et par conséquent influe sur la formation des produits expansifs (ettringite et thaumasite).

Mangat et Khatib [19] ont étudié l'influence des cendres volantes, fumée de silice et laitier sur la résistance des bétons aux sulfates. Ils ont trouvé que la résistance aux sulfates de la matrice du béton s'améliore considérablement avec la substitution du ciment Portland ordinaire par 22 et 32% de cendres volantes, de 5 à 15% de fumée de silice et 80% de laitier granulé de haut fourneau.

L'étude expérimentale faite par Y. Senhadji [20] a montré que la substitution de 15% de pouzzolane au ciment Portland artificiel (CPA) permet une réduction de perte de masse de 19% et de 3% des mortiers immergés respectivement dans une solution de 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 5% de MgSO<sub>4</sub> par rapport aux mortiers contrôles pendant une période d'immersion de 180 jours. S. Mansour [21] a étudié l'effet des ajouts minéraux à savoir : la pouzzolane naturelle, la fumée de silice et le calcaire sur la résistance aux attaques sulfates des mortiers. Il a suivi l'expansion (selon la norme ASTM C-1012) des barres de mortiers de dimensions 25x25x285 mm<sup>3</sup> immergées dans deux solutions sulfatiques : 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 5% MgSO<sub>4</sub> pendant 28 semaines. Les différents résultats de l'étude sont résumés au tableau suivant (Tableau II.2).

**Tableau II.2 : Mesure d'expansion des barres de mortier [21]**

	Combinaison 1	2	3	4	5
Taux de substitution de l'ajout	30% pouzzolane 0% calcaire	0% pouzzolane 15% calcaire	0% pouzzolane 10% fumée de silice	20% pouzzolane 10% calcaire	20% pouzzolane 10% fumée de silice
Taux réduction d'expansion 5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55%	36%	83%	40%	84%
Taux réduction d'expansion 5% MgSO <sub>4</sub>	45%	21%	63%	18%	64%

## INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation d'une part des différents matériaux utilisés pour la préparation des éprouvettes de mortiers de ciment à l'ajout calcaire, et d'autre part aux techniques de leur caractérisation physique et mécanique. Ensuite, nous décrirons le protocole expérimental suivi pour mettre en évidence l'action des sulfates sur la durabilité de ce liant hydraulique.

### III.1 MATERIAUX UTILISES

#### III.1.1 Le clinker

Le clinker utilisé lors de l'étude est une production de la cimenterie de Meftah. La proportion des grosses particules, de taille supérieure à 4mm, constitue pratiquement la moitié de la charge.

#### III.1.2 Le sable

Le sable utilisé est un sable normalisé CEN EN 196-1 [22], de nature siliceuse, à grains arrondis, dont la teneur en silice est égale à 98%. Il est délivré en fractions mélangées en sacs plastiques d'un contenu de  $1350 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$ .

#### III.1.3 Le calcaire

Le calcaire utilisé dans notre étude provient de la carrière de la cimenterie de Meftah. Les calcaires sont constitués, principalement, de carbonate de calcium titrant au minimum 90% de  $\text{CaCO}_3$ , qui se présente sous forme de calcite ou d'aragonite. La calcite est la forme cristalline la plus stable et la plus courante de  $\text{CaCO}_3$ .

Le calcaire peut contenir aussi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou le minéral accessoire qui est la dolomite  $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ .

#### III.1.4 Le gypse

Le gypse est utilisé comme ajout au clinker dans nos expériences. Il est fourni par la cimenterie de Meftah. Le tableau III.1 donne leur indice énergétique de Bond et leur densité.

**Tableau III.1. Densité et indice énergétique de Bond des matériaux utilisés**

Matériau	Indice de Bond (kWh/t)	Densité
Clinker	13,49	3,15
Gypse	8,16	2,73

### III.1.5 Co-broyage des matériaux et production du ciment

Le broyage de la charge de matière préconcrassée, constituée de clinker, calcaire et gypse est effectuée dans un broyeur à disques de laboratoire tournant à une vitesse de 700 tr/min (figure III.1), pour la production du ciment portland avec ajout. Compte tenu de la diversité des expériences, le pourcentage du calcaire dans la charge est soit 6%, 15% ou 20%. Après, un certain temps de broyage, l'échantillon de ciment est prélevé pour permettre sa caractérisation chimique et la mesure de sa surface spécifique Blaine.



Figure III.1. Broyeur à disques utilisé

### III.2 CARACTERISATION DES MATERIAUX

Notons, que la plupart des essais de caractérisation des matériaux ont été réalisés conformément aux normes AFNOR au sein du laboratoire contrôle qualité de la cimenterie de Meftah sous une température ambiante  $T$ , avoisinante 20 à 22°C et une humidité relative HR de 43% à 55%.

#### III.2.1 Caractérisation Chimique

- La détermination de la composition des oxydes des différents matériaux utilisés dans nos expériences est effectuée par analyse fluorescence X (figure III.2) au laboratoire contrôle qualité de l'unité
- La détermination de la perte au feu du clinker, gypse, calcaire et ciment est déterminée par leur calcination dans un four à 950°C (mode au opératoire en annexe 1)
- La détermination de la chaux libre des différents échantillons de ciment est effectuée aussi au laboratoire contrôle qualité de l'unité (mode opératoire en annexe 2)



Figure III.1. Analyse par Fluorescence X [23]

### III.2.1 Caractérisation de la finesse du ciment

- Le pourcentage du refus cumulé sur les tamis de 45 et 90  $\mu\text{m}$  pour les différents échantillons de ciment est déterminé par tamisage durant 1 minute.
- La perméabilité des échantillons de ciment est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique Blaine (Figure III.3). Le principe de mesure de la surface spécifique Blaine repose sur le fait que le temps, nécessaire pour faire traverser une couche de poudre par un volume d'air donné (procédure en annexe3).

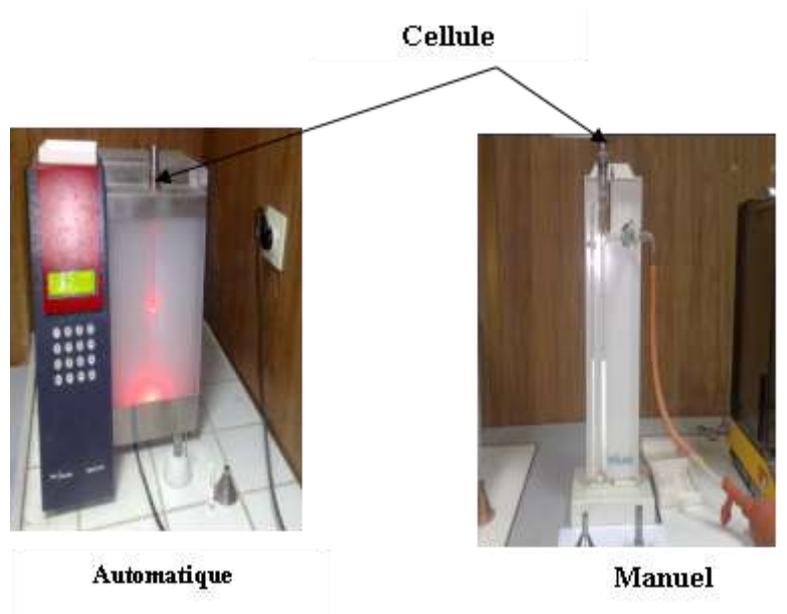


Figure III.3. Le Perméabilimètre de Blaine

### III.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans cette partie, nous décrirons le processus expérimental pour la préparation des éprouvettes de mortiers de ciment à l'ajout calcaire et leur immersion dans des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$ .

#### III.3.1 Préparation des éprouvettes de mortiers à ciment

- Les quantités de ciment, de sable et d'eau de gâchage (eau distillée) utilisés pour le dosage des mortiers de ciment à l'ajout calcaire, pour un rapport eau/ciment égal à 0.5 sont :
  - Sable normalisé = 1350 g  $\pm$  5 grammes
  - Ciment = 450  $\pm$  2 grammes.
  - eau de gâchage = 225g $\pm$ 1 g
- Pour la préparation de la pâte du mortier, on met le malaxeur (figure III.4) en marche à petite vitesse et on verse l'eau dans le récipient, en introduisant soigneusement le ciment. Après 30 secondes de malaxage, le sable est alors introduit régulièrement durant les 30 secondes qui suivent, et on continue à malaxer pendant 30 autres secondes. Ensuite, le malaxeur est mis en arrêt pendant 1min 30s pour permettre d'enlever à l'aide d'une raclette en caoutchouc tout le mortier adhérent aux parois et au fond. Enfin, le malaxage est repris à grande vitesse pendant 1 minute



**Figure III.4. Malaxeur Normalisé**

- La pâte de mortier à ciment est introduite dans le moule, préalablement placé sur une plaque de verre plane, légèrement graissée et remplie sans tassements ni vibrations excessif. L'excès de pâte est enlevée par un mouvement de va et vient effectué avec

précaution, avec un outil présentant un bord droit de façon à avoir la face supérieure de la pâte lisse.

- Les échantillons d'essais seront confectionnés conformément à la Norme ENV 197-1[24] dans des moules prismatiques 4 x 4 x 16, et compactés mécaniquement à l'aide d'une table à choc. Une fois arasés, les moules contenant les échantillons sont couverts de film en plastique et stockés dans l'environnement de laboratoire sous une température de  $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$  et une humidité relative d'environ  $55 \pm 5\%$ . Après 24 heures de cure ainsi faire sortir les moules et procéder au démoulage des Éprouvettes.

### III.3.2 préparation des solutions sulfatées

- a) Solution de sulfate de sodium (5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- b) Solution de sulfate de magnésium (5%  $\text{MgSO}_4$ ) (protocole annexe 6)

### III.3.3 Immersion des éprouvettes de mortiers dans l'eau et les solutions de sulfate

Après démoulage, les éprouvettes de mortiers sont conservées au laboratoire dans l'eau potable et dans les solutions de  $\text{MgSO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , jusqu'au jour de l'échéance. Notons que les échéances sont 2, 28 et 60 jours. La figure III.5 donne une image du processus d'immersion des éprouvettes dans l'eau potable et les solutions de sulfate.



Figure III.5. Eprouvettes prismatiques conservées dans l'eau et les solutions sulfatées

### III.4. ESSAIS MECANIQUES

Après l'échéance choisie, l'éprouvette de mortier est mise en essai mécanique pour la mesure de ses résistances à la flexion et à la compression. La figure III.6 donne les compartiments d'essai des résistances à la compression et à la flexion.



Mesure de la résistance à la flexion



Mesure de la résistance à la compression

**Figure III.6. Mesures des Résistance à la flexion et à la compression**

### III.5. CARACTERISATION DE LA SURFACE EXTERNE DE L'ÉPROUVETTE

Après les essais mécaniques, la détérioration de la surface externe des éprouvettes de mortiers est caractérisée par le microscope électronique à balayage (MEB).

**INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats et leurs interprétations.

**IV.1 CARACTERISATION CHIMIQUE DES MATERIAUX**

Les résultats d'analyse de la fluorescence X, de la perte au feu et de la chaux libre des différents matériaux utilisés sont donnés aux tableaux IV.1-IV.4. La perte au feu du calcaire étant supérieure à celle du gypse, soit 38.55% contre 22.46%. Le % du CaO libre et de la perte au feu du clinker sont dans les limites courantes. L'augmentation de la teneur du calcaire dans le ciment entraîne l'augmentation de la perte au feu (Tableau IV.4).

**Tableau IV.1 Analyse chimique du Clinker**

Elément	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO <sub>libre</sub>	P.A.F
Fraction (%) massique	21.79	5.53	3.61	66.79	1.20	0.30	0.56	0.01	0.64	0.85

**Tableau IV.2 Analyse chimique du Calcaire**

Elément	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P A F
Fraction (%) massique	2.64	1.42	0.85	52.52	0.86	0.10	0.11	0.16	38.55

**Tableau IV.3 Analyse chimique du gypse**

Elément	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P A F
Fraction (%) massique	6.89	2.19	0.78	29.22	4.27	32.29	0.33	0.18	22.46

**Tableau IV.4 Analyse chimique des ciments portland avec ajout calcaire (CPJ)**

Eléments (%)	CPA (0% calcaire)	CPJ 6%	CPJ 15%	CPJ 20%
Si O <sub>2</sub>	19.20	18.33	16.20	15.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.75	4.51	4.05	4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.14	2.82	2.58	2.66
CaO	59.43	59.25	58.88	59.71
MgO	1.53	1.40	1.31	1.71
SO <sub>3</sub>	2.92	2.46	2.70	2.35
K <sub>2</sub> O	0.64	0.67	0.63	0.67
Na <sub>2</sub> O	0.36	0.30	0.03	0.14
CaO <sub>libre</sub> (%)	0.80	0.77	0.74	0.70
P.A.F (%)	10	16.1	21.6	22.1

## IV.2 CARACTERISATION DE LA FINESSE DES CIMENTS

Les finesses des ciments à l'ajout calcaire, caractérisées par la surface spécifique Blaine et le refus cumulé sur le tamis 45  $\mu\text{m}$  sont données au tableau IV.5. L'augmentation du % de calcaire entraîne l'augmentation de la finesse Blaine et le refus cumulé. Les constituants secondaires, tels que le calcaire ayant une réactivité moindre que le clinker Portland, les ciments composés sont broyés plus finement que les ciments purs (CPA), de 4000 à 4500  $\text{cm}^2/\text{g}$ . On constate aussi que le temps de broyage, diminue avec l'ajout calcaire ce qui permet de dire que le calcaire est un agent très effectif dans le broyage du clinker.

**Tableau IV.5. Durée de broyage et Surface Spécifique Blaine (annexe 3)**

Ciment	CPA	CPJ 6%	CPJ15%	CPJ20%
Durée de broyage (secondes)	t= 88s	75	69	62
SSB ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	3800	4212	4444	4500
Refus cumulé (%) sur le tamis 45 $\mu\text{m}$	18	17	16	16

## IV.3 ESSAIS MECANIQUES

### IV.3.1 Effet de l'eau et des solutions de sulfate sur les résistances à la compression et à la flexion des mortiers à ciment

- Effet de l'eau

La figure IV.1 présente en fonction de l'âge, l'évolution de la résistance à la compression des mortiers de ciment contenant des taux de substitution de calcaire (0%, 6% ,15% et 20%). On constate d'après cette figure, que les résistances de ces mortiers augmentent avec l'âge, mais restent inférieures à celle du mortier contrôle (ciment CPA) et cela pour tous les âges. Au jeune âge (02 jours), la résistance du mortier avec 6% de calcaire est très comparable à celle du mortier contrôle, par contre, elle est atténuée de 50% par rapport au mortier contrôle pour le taux de 20 %. A 28 jours, la résistance diminue avec l'augmentation du pourcentage du calcaire. A long terme (60 jours), on note une réduction importante de résistance pour la substitution de 20% de calcaire comparativement à celle de 6% et 15% de calcaire.

La figure IV.2 présente l'effet du calcaire sur la résistance à la compression des mortiers aux différentes échéances. A 2 jours, la différence de résistance pour le dosage de 6% et 15%, s'avère négligeable comparativement à celle de 20% de calcaire, ce qui la rend comparable à celle du mortier contrôle, résultat trouvé par les chercheurs EL Khadiri [25] pour un mortier contenant 13% de calcaire. S. Mansour dans son étude [22] a montré que la substitution de 10% de calcaire fait augmenter la résistance des mortiers de 5% à 2 jours comparativement à

celle du mortier contrôle [26]. Cette approche de résistance au jeune âge pour le mortier contrôle et celui contenant 10% de calcaire, peut être attribué selon plusieurs chercheurs à la réaction qui se produit entre le calcaire et le C3A du ciment CPA pour former un carbo-aluminate de calcium hydraté qui se précipite dans les pores et à l'accélération de l'hydratation des C3S due à la présence des particules de calcaire. La substitution de 6% de calcaire au ciment CPA semble la plus performante comparativement à celle de 15% et 20%, car elle réduit la perte de résistance de (30% à 4%) à 2 jours, de (32% à 15 %) à 28 jours et de (16 % à 3 %) à 60 jours et cela par rapport à la résistance du mortier contrôle.

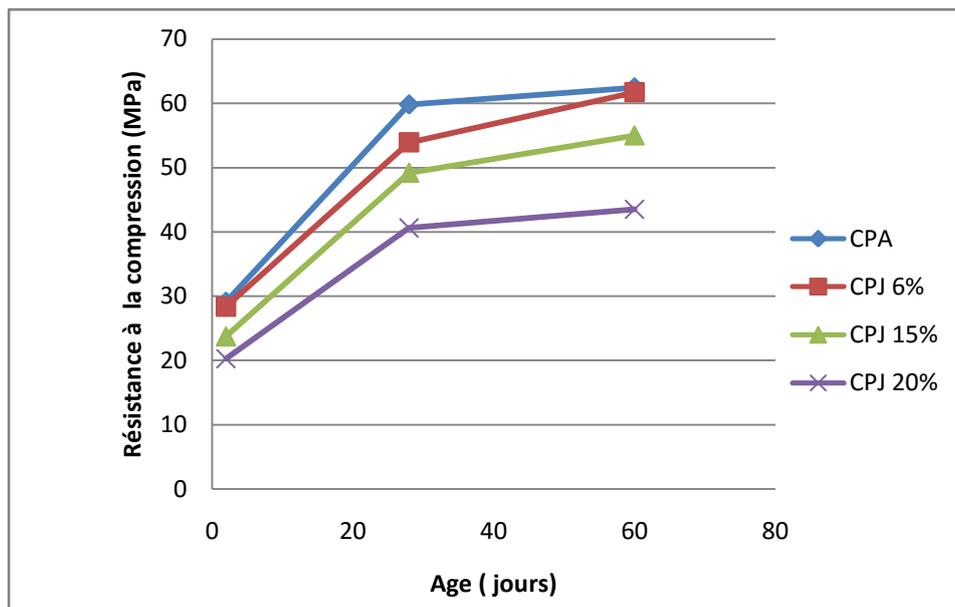


Figure IV.1 : Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers de ciment à l'ajout calcaire (annexe 7)

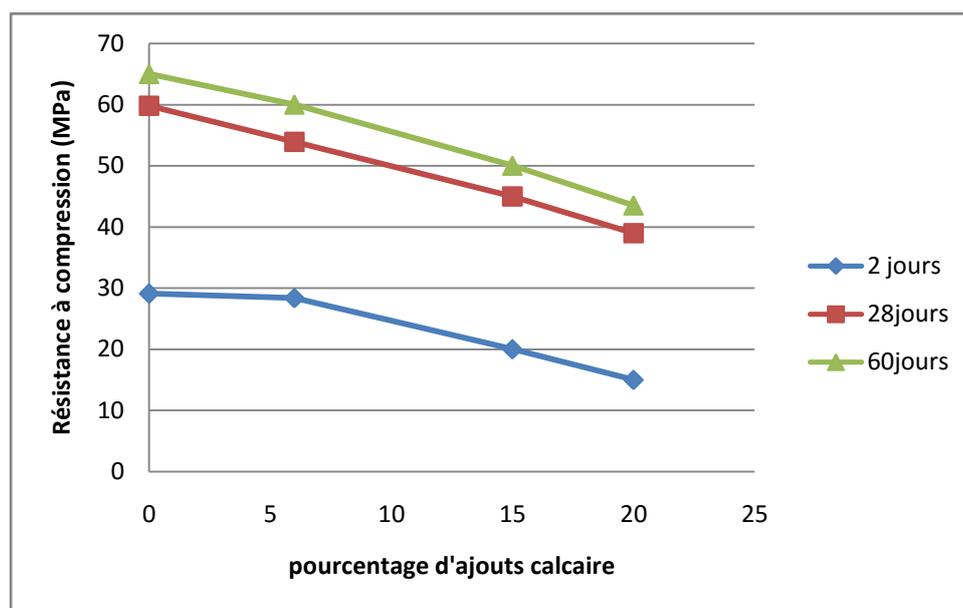
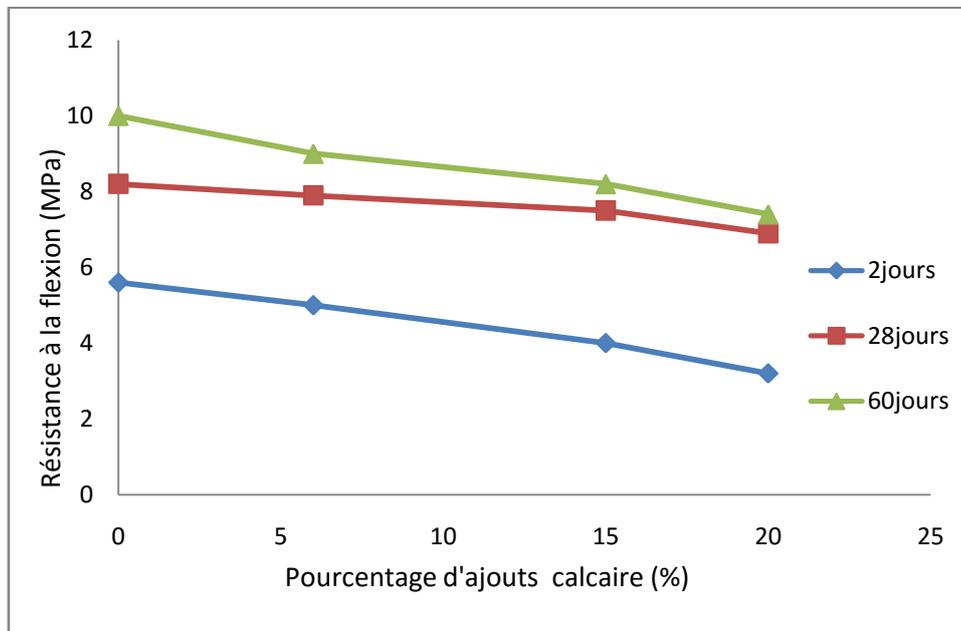


Figure IV.2 : Effet de l'ajout calcaire sur la résistance à la compression des mortiers

La figure IV.3 illustre l'effet du calcaire sur la résistance à la flexion des mortiers immergés dans l'eau aux différents âges : 2, 28 et 60 jours. On observe des réductions systématiques de résistance de plus en plus que le taux de substitution au calcaire augmente et cela pour tous les âges. Effectivement, la résistance à la flexion réduite par rapport au mortier de (6 à 3.25 MPa) à 2 jours, de (8 à 7 MPa) à 28 jours et de (10 à 8.12 MPa) à 60 jours pour une substitution au calcaire allant de 10 à 20%. A 2 jours, la résistance du mortier contenant 10% de calcaire est comparable à celle du mortier contrôle par contre elle diminue à 28 et 60 jours.

S.Mansour dans son étude [22] a montré qu'il y a une augmentation de résistance à la flexion de 7% des mortiers contenant 10% de calcaire à l'âge de 2 jours et une réduction de 12% à l'âge de 28 jours. Il est à noter que la substitution de 20% tend à faire décroître la résistance à la flexion comparativement à celle du mortier contrôle d'une façon considérable quel que soit l'âge du mortier.



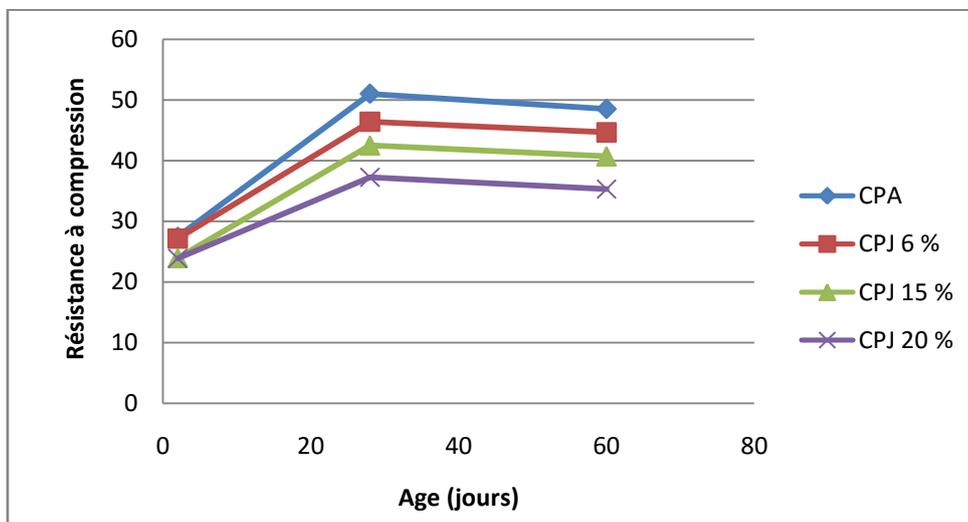
**Figure IV.3 : Effet du calcaire sur la résistance à la flexion des mortiers**

A travers toutes ces interprétations et constatations, il s'avère que l'addition progressive du % de calcaire dans le ciment, identifié comme étant un ajout inerte ne peut que diminuer les résistances du ciment à la compression et à la flexion. Ce résultat est déjà connu, et il est complètement en accord avec la littérature. En conséquence, ces résultats confirment de plus, que l'immersion des mortiers dans l'eau n'a pas d'effet sur les résistances à la compression et à la flexion.

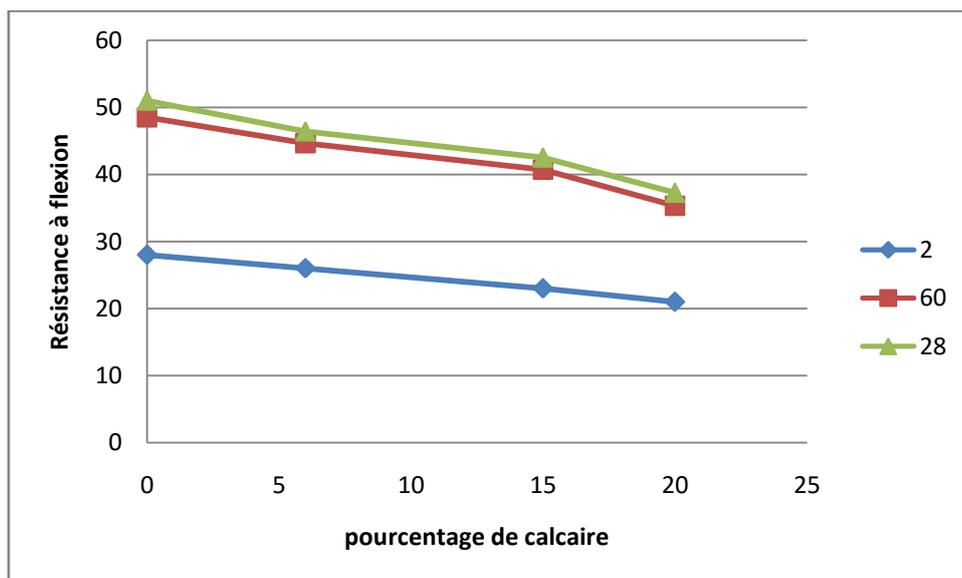
- Effet de la solution de sulfate de magnésium

La figure IV.4 présente l'évolution de la résistance à la compression des mortiers immergés dans la solution de sulfate de magnésium en fonction de l'âge. On remarque pour tous les types de ciment (CPA, CPJ6% CPJ15%, CPJ 20%), que la résistance après 60jours d'immersion est inférieure à celle de 28jours. Ceci implique une forte et rapide attaque du sulfate durant cette période. Aussi, la figure IV.5 montre que l'augmentation du % de calcaire dans le ciment accentue la diminution de la résistance à la compression.

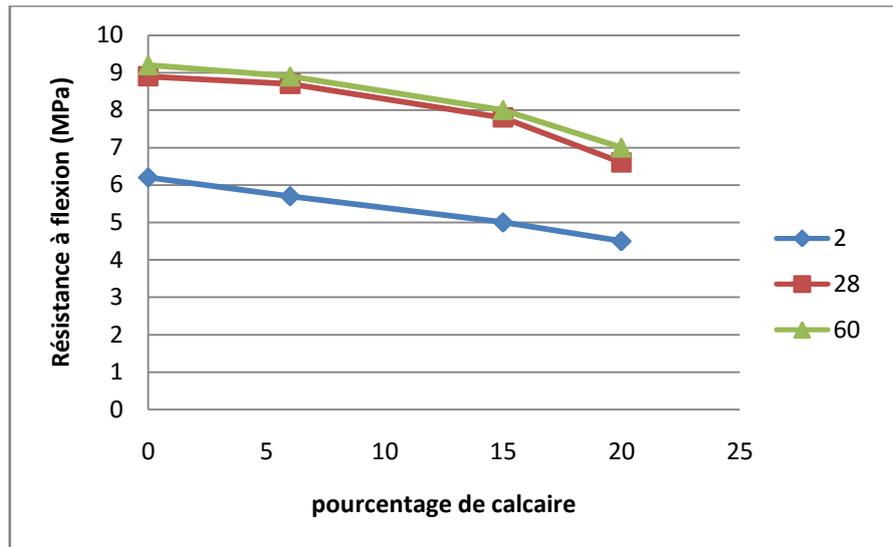
D'autre part, la figure IV.6 met en évidence le rapprochement entre les résistances après 28 et 60jours. Ce qui dénote pour la résistance à la flexion, une atténuation de l'attaque par rapport à celle de la compression.



**Figure IV.4 : Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers de calcaire dans la solution de sulfate de magnésium ( annexe 9)**



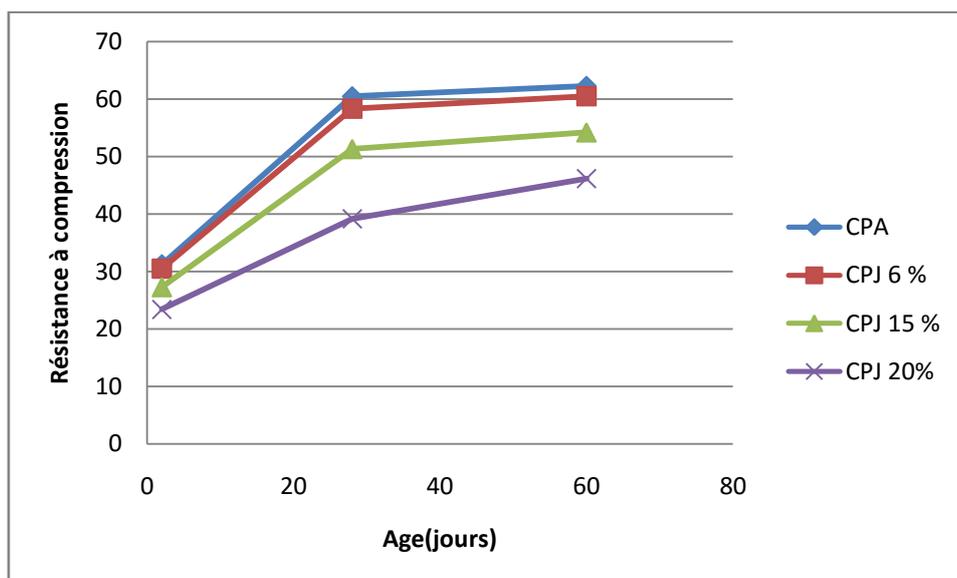
**Figure IV.5 : Effet du calcaire sur la résistance à la flexion des mortiers dans la solution de sulfate de magnésium (annexe 10)**



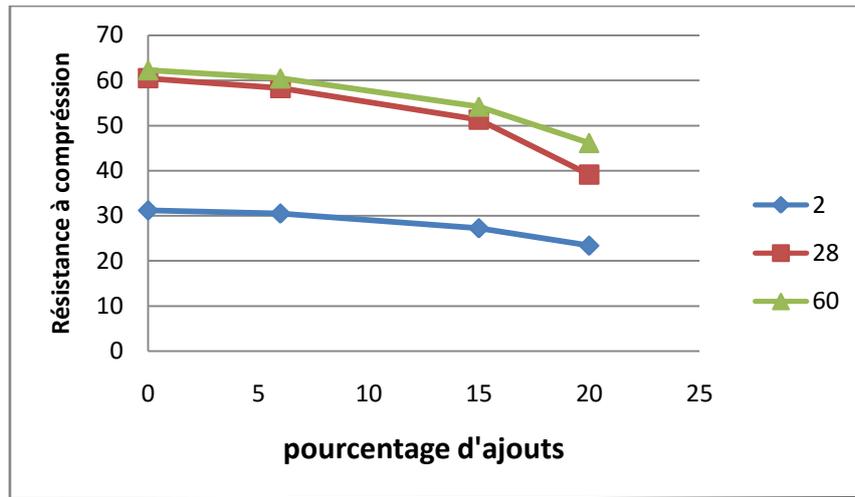
**Figure IV.6 : Effet du calcaire sur la résistance à la flexion des mortiers dans la solution de sulfate de magnésium**

- Effet de la solution de sulfate de sodium

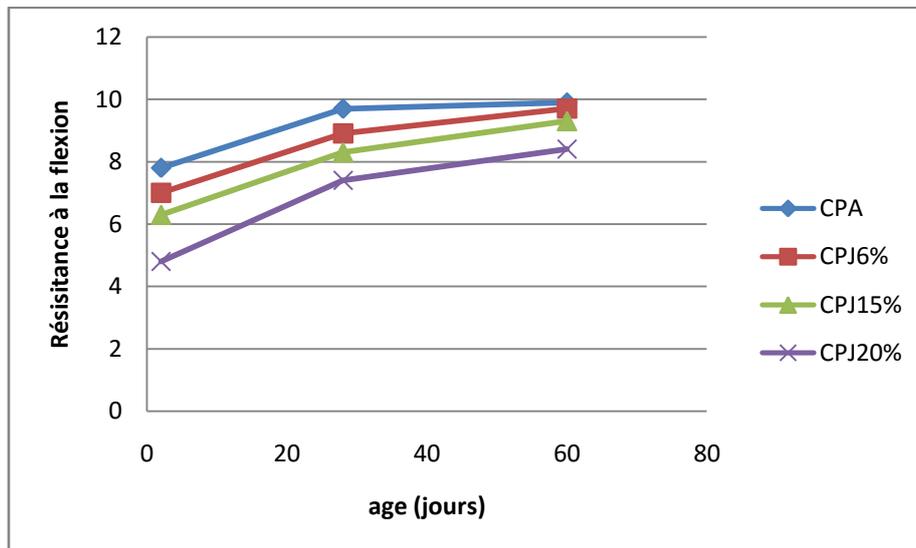
Les figures IV.7 - IV.9 représentent l'évolution de la résistance à la compression et la résistance à la flexion des mortiers en fonction de la durée d'immersion dans la solution du sulfate de sodium. Les résultats indiquent un gain de résistance, que ce soit à la compression ou à la flexion pendant environ 60 jours. Au-delà de ce temps, et d'après les résultats obtenus par d'autres chercheurs [27\_28] l'augmentation de la résistance jusqu'à 60 jours semble être due à l'hydratation continue des produits anhydres de ciment et à la réaction de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pour former le gypse et l'ettringite, qui complètent les micropores menant à une structure plus dense, ce qui influe positivement sur les résistances mécaniques que ce soit, à la compression ou à la flexion



**Figure IV.7. Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers de calcaire dans la solution de sulfate de sodium**



**Figure IV.8 : Effet du calcaire sur la résistance à la compression des mortiers dans la solution de sulfate de sodium**

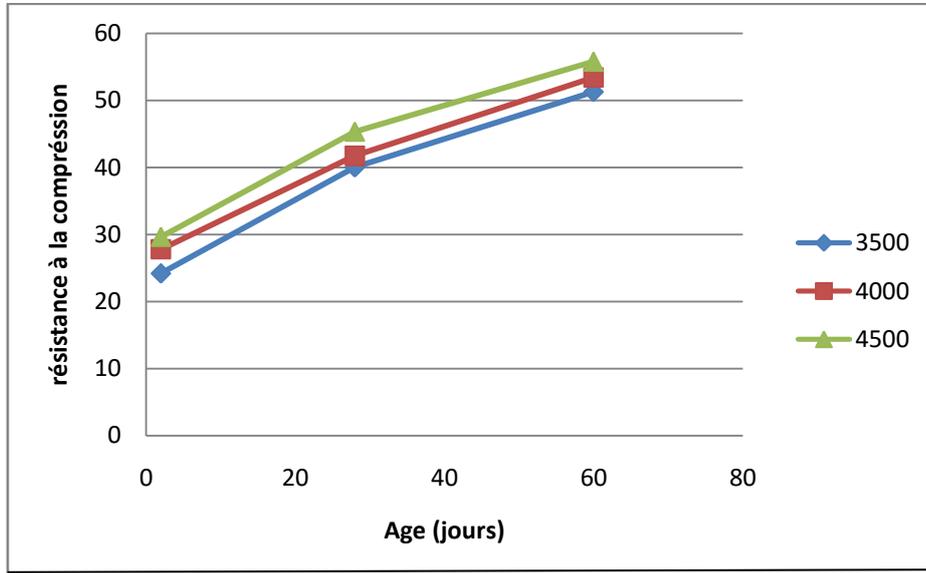


**Figure IV.9 : Evolution de la résistance à la flexion en fonction de l'âge des mortiers de calcaire dans la solution de sulfate de sodium**

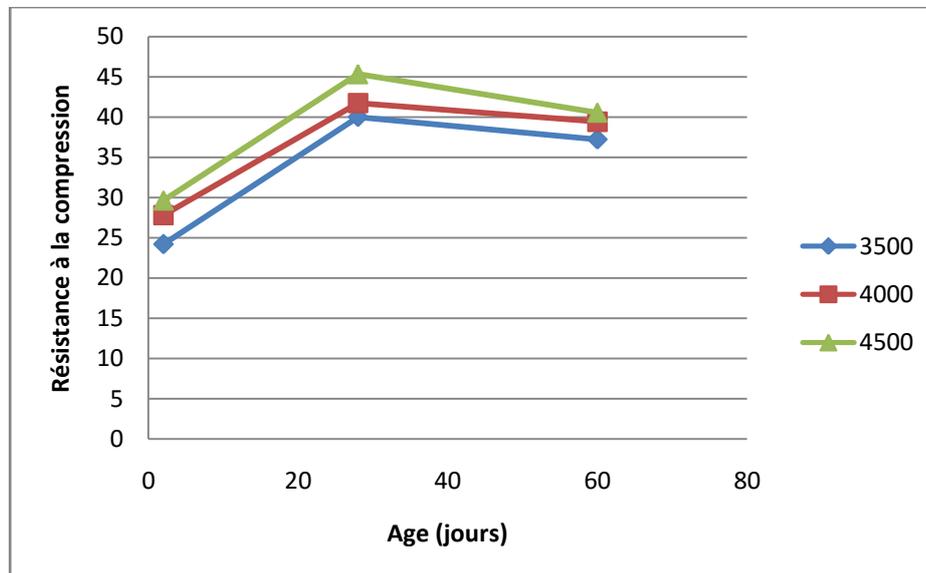
**IV.3.2 Influence de la surface spécifique Blaine sur les mortiers dans l'eau et dans la solution de sulfate de magnésium**

Les figures IV.10 et IV.11 représentent l'évolution de la résistance à la compression pour des mortiers de ciment immergés dans l'eau et dans la solution du sulfate de magnésium. Les ciments de ces mortiers sont constitués d'un pourcentage constant de calcaire de 15%, et les valeurs de leur finesses Blaine sont 3500, 4000 et 4500cm<sup>2</sup>/g. On constate à travers ces figures que pour les mortiers immergés dans l'eau, plus la finesse du ciment augmente plus la résistance augmente. Ainsi le mortier sera rigide et durable. Par contre pour leur immersion

dans la solution du sulfate de magnésium, plus la finesse augmente, plus la résistance diminue après les 28 jours. Ainsi, l'augmentation de la finesse Blaine entraîne une forte attaque du sulfate qui détériore facilement la structure interne du mortier.



**Figure IV.10 : Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers dans l'eau pour différentes SSB**



**Figure IV.11 : Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers dans la solution de sulfate de magnésium pour différentes SSB**

#### IV.4. OBSERVATIONS VISUELLES DE LA SURFACE EXTERNE DES EPROUVETTES DE MORTIER

L'examen visuel des mortiers exposés aux sulfates, est un moyen d'évaluer la détérioration des propriétés et les dégradations de l'aspect extérieur des éprouvettes.

##### IV.4.1. Attaque par le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ):

Après 60 jours de conservation dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , les échantillons ont un aspect plus ou moins dégradé comparativement aux échantillons conservés en eau douce (Figure IV.12). En effet la surface des mortiers est un peu décapée et recouverte d'une couche faible blanchâtre plu tapissant (formation gypseuse) et les grains de sable sont un peu déchaussés.

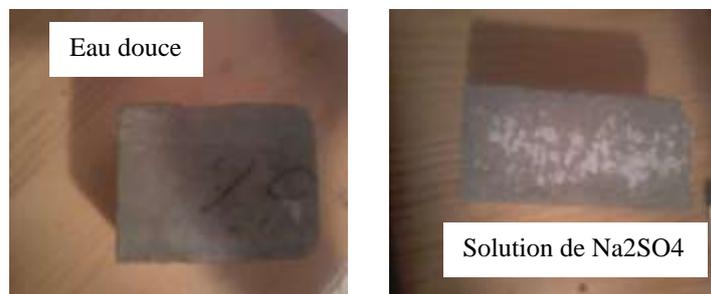


Figure IV.12 : Etats d'échantillons après 56 jours d'immersion

##### IV.4.2. Attaque par le sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4$

Après 60 jours de conservation dans la solution de  $\text{MgSO}_4$ , les échantillons ont un aspect dégradé comparativement aux échantillons conservés en eau douce (Figure IV.13). La surface des mortiers est très décapée par formation de cavités (alvéoles), ceci peut être dû à la grande solubilité du sel. La surface est recouverte d'une couche blanche très tapissant et gluant.



Figure IV.13 : Etats d'échantillons après 60 jours d'immersion

#### IV.5. CARACTERISATION DE LA SURFACE DES EPROUVETTES PAR LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

L'examen par microscope électronique à balayage d'échantillons d'éprouvettes de mortier immergées dans les différentes solutions analysées, donne la figure IV.14 suivante. On constate que pour les mortier immergé dans la solution de magnésium avec un échelle de 1mm la surface était fortement attaquées où les sulfates agressent le ciment depuis l'extérieur en provoquant une dégradation progressive de la surface vers le cœur du mortier, se manifeste alors par un gonflement du matériau et une fissuration de la structure, comparant avec les mortiers immergé dans la solution de sodium avec un échelle de 100  $\mu\text{m}$  nous montre qu'il ya une certaine porosité après 60 jours d'immersion et d'après **Candlot [29]** Influence de l'attaque du sodium apparaissent sur le long terme Par contre pour l'immersion dans l'eau la surface était bonne et cela confirme les résultats des résistances précédentes.

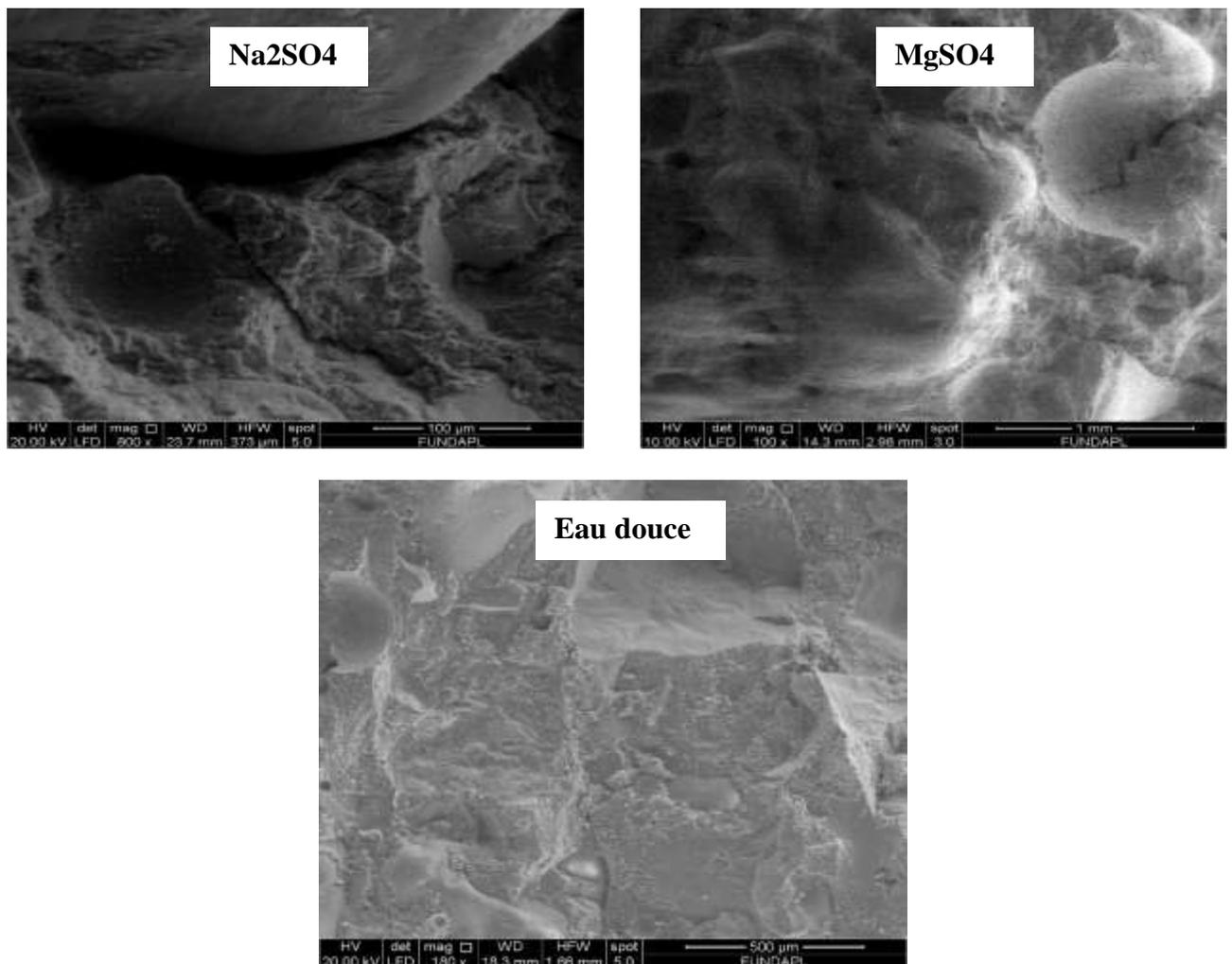


Figure IV.14 : Analyse de l'état d'échantillons après 60 jours d'immersion par MEB

### CONCLUSION GENERALE

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

- Bien que l'incorporation de calcaire au ciment CPA permette au mortier de développer une résistance comparable à celle du mortier témoin au jeune âge, par contre son effet semble négatif à long terme pour un dosage de 15 et 20%
- Le taux de 6% de calcaire à un effet très efficace sur la résistance à la compression des mortiers à court et à long terme. Ce gain de résistance est très bénéfique sur le plan économique et durabilité de ciment
- L'augmentation de la Surface Spécifique Blaine affecte positivement la résistance du mortier à ciment

Par ailleurs, d'un point de vue comparaison entre l'effet des solutions du sulfate de sodium et de magnésium, on peut résumer les résultats comme suit :

- L'incorporation de 6% de calcaire améliore à la fois la résistance aux attaques des deux solutions de sulfate.
- Le calcaire avec un taux élevé de 15 à 20% a un rôle néfaste aux attaques des deux solutions de sulfate.
- L'augmentation de la Surface Spécifique Blaine améliore la résistance pour l'immersion dans l'eau, par contre elle l'affaiblit vis-à-vis de l'immersion dans les solutions de sulfate
- L'attaque du sulfate de magnésium affecte la résistance à jeune âge, par contre le sulfate de sodium affecte la résistance à long terme

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [1] L. PLISKIN : « La fabrication du ciment » - Edition Eyrolles – 217p- Paris1993.
- [2] M Venuat – La pratique des ciments, mortiers et bétons – Tome 1 : « Caractéristiques des liants et des bétons, mise en oeuvre des coulis et mortiers » - édition2 – Collection Moniteur. – 277p-1989.
- [3] E. Guillon, « Durabilité des matériaux cimentaires –Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles», thèse de doctorat, ENS Cachan/ CNRS/ Université Paris 6, France-2004.
- [4] J. Baron – JP. Olivier et J.C.Weiss : « Les ciments courants » - « Les bétons, bases et données pour leur formulation » - Edition Eyrolles – 806p-1997.
- [5] L. PLISKIN : « La fabrication du ciment » - Edition Eyrolles – 217p- Paris1993.
- [6] Kiran Pokkuluri « Effect of admixtures, chlorides, and moisture on dielectric properties of Portland cement concrete in the low microwave frequency range» - Master thesis – Virginia University – 210p - October 1998.
- [7] M. Regourd, H. Hornain, « Applications de la microscopie électronique à balayage »  
Revue des matériaux de construction, 693 : 73–87- 1975.
- [7] Y. Older , « Hydration, setting and hardening of Portland cement », dans Lea's - Chemistry of Cement and Concrete, chap.6, Arnold, 4th éd- 1998.
- [8] R. Gané « Cours de durabilité et Réparation des bétons » - Chapitre 2- Université de Sherbrooke – p32 - Canada 2002.
- [10] S.MANSOUR ,M. GHRICI, M . KENAI : "Effets de la combinaison de la pouzzolane et ducalcaire sur les propriétés des mortiers et bétons ." Congre international sur la Réhabilitation des Constructions et Développement Durable . Alger 3 et 4 Mai- 2005.
- [11] M. Mamillan. “ Restauration des bâtiments en béton armé” Techniques de l'ingénieur, traité construction, C2III , pp. C2350-1, C2350-14-1993.
- [12] H. Weigler, S. Karl “ Béton : arten -herstellung -eigenschaf-ten” Verlag Ernest and Sohn, Berlin, pp 383-404 – 1989.
- [13] K. Krenkler “ Chemie des bauwesens ” tome I : anorganische chemie, springer-Verlag, Berlin, pp : 346-380 -1980.
- [14] A. M. Neville “ Propriétés des béton” édition Eyrolles, Paris, pp. 463-506 -2000.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [15] A. YEGINOBALI ,and F. T. Dilek, “Sulf’ate resistance of mortars containing silica fume aevaluated by different methods ” Fly Ash , Silca Fume, Slag and Natural Pouzzolans Concrete, Proceedings, Fifth International Conference, Milwaukee, Wisconsin, USA- Vol 2 , pp 795-813 – 1995.
- [16] M. O’Farrell,S. Wild and B. B. Sabir “ Resistance attack of ground brick-PC mortar. Part I : Sodium Sulphate Solution ” Cement and Concrete Research - Vol 29, pp 1781-1790-1999.
- [17] I.Janotka and L.Krajci “Utilization of natural Zeolite in Portland Pozzolan cement of increased sulphate resistance”In“Durability of Concrete Proceedings ”Fifth International Conference, Barcelona, Spain-Vol I, pp 223-236-2000.
- [18] S. A. Hartshorn, J.H. Sharp, R.N. Swamy “the thaumasite form of sulphate attack in Porland limestone mortars stored in magnesium sulphate solution” Cement and Concrete Research- Vol 24, PP 351-359 -2002.
- [19] D.M.Mulenga, J. Stark, P. Nobst “Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash ” Cement & Concrete Composites- N0 25, pp 907-912-2003.
- [20] S. M. Torres, J.H. Sharp, R.N. Swamy, C.J. Lynsdale, S.A. Huntley “Long term durability of Portland-limestone cement mortars exposed to magnesium sulphate attack” Cement & Concrete Composites-N° 25, pp 947-954-2003.
- [21] L. Turanli, B. Uzal, F. Bektas “ Effect of large amounts pozzolan addition on properties of blended cement” Cement and Concrete Research- 2004.
- [22] S. T. Lee ,H. Y. Moun, R. N. Swamy “sulphate attack and role of silica fume in resisting strength loss” Cement & Concrete Composites- Vol 27 , pp 65-76-2005.
- [23] Document interne la cimenterie
- [24] P.S.Mangat and J.Khatib “ Influence of flay ash , silica fume and slag on sulphate resistance of concrete ” ACI Materials Journal – Vol 92 , pp 587 – 594 -1995.
- [25] Y.Senhadji “ L’influence de la nature du ciment sur le comportement de mortiers vis-à-vis des attaques chimiques (acides et sulfatiques) ” Mémoire de Magister – I.G.C.M.O – ORAN –2006.
- [26] A.Komar" Matériaux et éléments de construction" Edition MIR , pp 1-56- Moscou 1976.
- [29] NF P 18 – 325 " Béton : performances, production, mise en oeuvre et critères de conformité " AFNOR - Paris – 1997.
- [30] NF P 18 – 303 " Qualité requise de l'eau de gâchage : concentration en matières de suspension et sels dissous " AFNOR – Paris – 1997.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [27] AL DULAIJAN S. U. et al, Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate, *Cem & Concrete Composites* 25, 2003, 429-437.
- [28] KROBBA B. et al, Formulation et durabilité du mortier à base de sable dunaire, *Recueil des actes du colloque international « Sols et Matériaux à problèmes »* pp. 297-305, 9-11 Février 2007.