

UNIVERSITE DE SAAD DAHLED DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie Civil

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Constructions civiles et industrielles

**DURABILITE DES MORTIERS A BASE DE
CIMENT AU CALCAIRE**

Par

Ahmed HADJ SADOK

Devant le jury composé de :

A. BRAHMA	Professeur, U. de Blida	Président
F. KHARCHI	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Examineur
M. DAHLI	Maître de Conférence, U. de Tizi-Ouzou	Examineur
A. BOUIKNI	Chargé de Cours, U de Blida	Examineur
S. KENAI	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Juin 2004

RESUME

L'ajout calcaire présente une large utilisation dans le domaine cimentier, pour ses propriétés avantageuses qui incluent la réduction du coût de fabrication et la préservation de l'environnement. Néanmoins, son utilisation ne sera totalement avantageuse que si le liant obtenu présente de bonnes performances. Dans notre étude, un calcaire de forte teneur en CaCO_3 (94.9%) de finesse 4100 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ est mélangé à différents pourcentages (0, 5, 10, 15 et 20%) avec un ciment Portland de classe de résistance 32.5. L'effet du pourcentage de l'ajout calcaire sur les propriétés physico-mécaniques est étudié. L'effet du climat chaud sur les résistances mécaniques du ciment au calcaire a été aussi analysé. Par ailleurs, la durabilité des ciments au calcaire a été analysée sur la base d'essais de porosité totale (absorption d'eau) et de la résistance aux sulfates (sulfate de sodium et sulfate de magnésium), mesurée par l'expansion et la résistance mécanique. Les résultats ont montré que l'ajout calcaire peut améliorer les propriétés physiques du ciment au calcaire. Cependant, les résistances mécaniques du ciment avec ajout calcaire sont comparables à celles d'un ciment sans ajout à court terme mais, sont plus faibles à long terme. Toutefois, l'ajout calcaire améliore considérablement la résistance aux sulfates des ciments au calcaire.

يستعمل مضاف الكلس بكثرة في صناعة الأسمنت و هذا للفوائد التي يقدمها و المتمثلة في تخفيض سعر الأسمنت و المحافظة على البيئة. غير أن استعماله لن يكون مفيدا إلا إذ كان الأسمنت الناتج ذو نوعية جيدة. في هذا البحث، تم خلط مضاف كلسي غني بـ CaCO_3 (94.9%) ذو نعومة 4100 سم²/غ بنسب مختلفة (0، 5، 10، 15 و 20%) بإسمنت بورتلندي من صنف المقاومة "32.5". و هكذا، درسنا تأثير كمية المضاف الكلسي على الخصائص الفيزيوكيميائية للأسمنت. أيضا، تمت دراسة تأثير المناخ الحار على المقاومات الميكانيكية للأسمنت الذي يحتوي على الكلس. من جهة أخرى، درسنا ديمومة الأسمنت و هذا بقياس المسامية الكلية (امتصاص الماء) و المقاومة للكبريتات. بينة النتائج المحصل عليها أن مضاف الكلس يحسن الخواص الفيزيائية للأسمنت. غير أن المقاومات الميكانيكية للأسمنت المحتوى على الكلس مكافئة لمقاومات الأسمنت العادي في الأعمار الأولى و ضعيفة في المدى الطويل. لكن، مضاف الكلس يحسن بكثرة مقاومة الكبريتات للأسمنت المحتوى على الكلس.

ABSTRACT

The addition of limestone is widespread in cement industry due to its advantages such as the reduction of manufacture cost and environment conservation. However, its use cannot be advantageous unless the performance of cement obtained is proved. In this study, a limestone with 94.9% of CaCO_3 and a fineness of 4100 cm^2/g is mixed with a 32.5 class Portland cement at different level of substitution (0, 5, 10, 15 and 20%) by weight of cement. The effect of percentage of limestone on the physical and mechanical properties is study. The effect of hot climate on compressive and flexural strength is also studied. Durability was studied by the analysis of total porosity (water absorption) and expansion and loss of strength under Sulfate (Sodium and Magnesium) attack. The results showed that limestone addition enhance physical properties of the cement. However, compressive and flexural strength of limestone cement at early age is comparable to that of Portland cement, whereas it is lower at later ages. Resistance to Sulfate attack was much higher for limestone cement.

REMERCIEMENTS

Je saisis cette occasion pour remercier tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail et en particulier :

- Mon directeur de thèse Pr. Saïd KENAI pour tous ses efforts dévoués, et pour son suivi subtil tout au long de l'élaboration de ce travail.

- Les enseignants de la graduation et post – graduation ainsi que le personnel de l'institut de génie civil et en particulier le Directeur M. MENADI Belkacem.

- Les responsables de la cimenterie de MEFTAH qui nous ont procuré les matériaux nécessaires, ainsi que le personnel du laboratoire de contrôle de qualité à savoir Mrs. DJAÄDOUNE Abdelkader, Boubker et Ahmed pour leur disponibilité permanente.

- Le directeur du centre de recherche « CNERIB » pour nous avoir ouvert les portes du laboratoire, ainsi que le personnel du laboratoire à savoir Mrs BENNA Youcef, Ait Saïd, Amine, Kamel, Kader pour leur aide précieuse.

- Les membres du jury dont la présence donne une dimension supplémentaire à ce travail. Je vous prie d'accepter du fond du cœur mes remerciements et toute ma reconnaissance.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Résistance à la compression des ciments avec ajout laitier	20
Figure 1.2	Effet de la pouzzolane sur l'expansion des mortiers immergés dans une solution à 1% de sulfate de magnésium	21
Figure 1.3	Répartition granulométrique d'un ciment Portland composé avec une teneur en calcaire de 12%, ainsi que celle des deux constituants du matériau après broyage simultané	24
Figure 1.4	Contenu des différentes fractions de clinker (C) et calcaire (L) après intergrinding	24
Figure 1.5	Effet du contenu des fillers en Al_2O_3 sur le rapport E/C	26
Figure 1.6	Influence de la finesse du ciment sur le retrait endogène d'une pâte E/C=0,30	29
Figure 1.7	Classification des ciments donnant les classes de résistance de la prénorme européenne EN 197 –1	30
Figure 1.8	Le principe du comportement de l'ajout calcaire	31
Figure 1.9	Rapport des résistances à la compression pour béton et mortier fait avec du ciment avec ajout calcaire et ceux avec un ciment Portland sans calcaire	32
Figure 1.10	Rapport des résistances à la flexion pour des mortiers confectionnés avec des ciments au calcaire et des échantillons témoin faits avec des ciments Portland sans ajout	33
Figure 1.11	Coefficient de perméabilité des bétons faits avec le ciment Portland sans (PZ) et avec 13-17% d'ajout calcaire (PKZ) et soumis à différents modes de cure	34
Figure 1.12	Effet d'ajout calcaire sur la perméabilité et la porosité du béton	35
Figure 1.13	Expansion des mortiers après 360 jours d'immersion dans une solution de sulfate de sodium	37
Figure 1.14	La résistance à la compression des éprouvettes dans la solution de sulfate par rapport à celles des éprouvettes conservées dans l'eau	38
Figure 1.15	Pénétration des ions chlorures des bétons après 45 jours d'immersion dans une solution avec 3% de Na Cl	39

Figure 1.16	Profondeur de carbonatation des bétons faits à partir de différents ciments, et conservés à 20 °C et 65% d'H.R pendant trois années. Le ciment PKZ35 contient entre 13 et 17% de calcaire	40
Figure 2.1	Finesse du calcaire en fonction du temps de broyage	43
Figure 2.2	Courbe granulométrique du sable d'oued utilisé (après lavage et tamisage (tamis de 2mm)) ainsi que le fuseau granulométrique d'un sable normal	44
Figure 2.3	Schématisation du chargement du prisme	45
Figure 2.4	Représentation schématique de la mise en solution des éprouvettes	48
Figure 2.5	Mise en solution des éprouvettes.	48
Figure 2.6	Appareil de mesure d'expansion.	49
Figure 2.7	Plots de mesures fixés sur la face latérale de l'éprouvette (essai d'expansion)	49
Figure 2.8 :	Variables étudiées pour les essais réalisés dans l'étude expérimentale.	50
Figure 3.1	Evolution de la consistance normale en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire	51
Figure 3.2	Evolution du temps de prise en fonction du pourcentage de l'ajouts calcaire	52
Figure 3.3	Evolution de la densité en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire	53
Figure 3.4	Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge	57
Figure 3.5	Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire (100% H.R, 20°C)	57
Figure 3.6	Evolution de la résistance à la compression des éprouvettes conservées sur le toit du laboratoire en été.	59
Figure 3.7	Evolution de la résistance à la flexion des éprouvettes conservées à l'eau à 20°C	60
Figure 3.8	Effet du calcaire sur la résistance à la flexion des éprouvettes conservées dans l'eau à 20°C	60
Figure 3.9	Evolution de la résistance à la flexion des éprouvettes conservées sur le toit du laboratoire (climat chaud)	63
Figure 3.10	Relation entre la résistance à la traction et la résistance à la compression	64

Figure 3.11	Corrélation entre la résistance à la compression et la densité (Modèle linéaire) ; Coefficient de corrélation $R= 0,962$	65
Figure 3.12	Evolution de la porosité totale des éprouvettes conservées dans l'eau à 20°C	66
Figure 3.13	Corrélation entre la résistance à la compression et la porosité (Modèle linéaire) ; $R=0.936$	67
Figure 3.14	Expansion des éprouvettes immergées dans la solution contenant 5% de sulfate de sodium (Na_2SO_4)	70
Figure 3.15	Expansion des éprouvettes immergées dans la solution contenant 5% de sulfate de sodium (MgSO_4)	70
Figure 3.16	Résistance à la compression relative des éprouvettes immergée dans les sulfates de sodium (5% Na_2SO_4)	71
Figure 3.17	Résistance à la compression relative des éprouvettes immergée dans les sulfates de magnésium (5% MgSO_4)	71
Figure 3.18	Résistance à la flexion relative des éprouvettes immergées dans la solution 5% Na_2SO_4 par rapport à la résistance à la flexion des éprouvettes dans l'eau	73
Figure 3.19	Résistance à la flexion relative des éprouvettes immergées dans la solution 5% MgSO_4 par rapport à la résistance à la flexion des éprouvettes dans l'eau	73
Figure 3.20	Eprouvette de mortier sans ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4	75
Figure 3.21	Eprouvette de mortier avec 5% ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4	75
Figure 3.22	Eprouvette de mortier avec 10% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4	75
Figure 3.23	Eprouvette de mortier avec 15% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4	76
Figure 3.24	Eprouvette de mortier sans ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% MgSO_4	77
Figure 3.25	Eprouvette de mortier avec 5% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% MgSO_4	77
Figure 3.26	Eprouvette de mortier avec 10% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% MgSO_4	77

Figure 3.27	Eprouvette de mortier avec 15% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% MgSO ₄	78
Figure 3.28	Eprouvette de mortier avec 20% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% MgSO ₄	78
Tableau 1.1	Teneur moyenne des oxydes constitutifs du clinker	15
Tableau 1.2	Coût énergétique kW/t de ciment	15
Tableau 1.3	Liste des différents types de ciments courants normalisés par la norme NFP 15-301	16
Tableau 1.4	Utilisation annuelle (tonnages) des différentes additions au béton dans l'Europe	19
Tableau 1.5	Utilisation des ajouts dans les cimenteries algériennes	22
Tableau 1.6	Influence de l'ajout calcaire sur le rapport E/C des bétons à maniabilité constante	25
Tableau 1.7	Effet de la substitution du gypse par le calcaire sur le temps de prise	27
Tableau 1.8	Effet de l'addition calcaire au ciment sur le retrait dessiccation (μm/m)	28
Tableau 1.9	Expansion à chaud (%) des ciments avec et sans calcaire	29
Tableau 1.10	Le module d'élasticité relatif avec la valeur du béton référence	33
Tableau 1.11	Caractéristiques des ciments utilisés dans l'étude de la perméabilité	35
Tableau 2.1	Composition chimique et minéralogique du ciment utilisé	42
Tableau 2.2	Composition chimique du calcaire	43
Tableau 3.1	Résistance à la compression des éprouvettes curées à 100% d'H.R et 20°C	55
Tableau 3.2	Variation des rapports R _{2j} /R _{28j} et R _{7j} /R _{28j} en fonction de l'ajout calcaire	54
Tableau 3.3	Résistance à la compression des éprouvettes conservées au toit du laboratoire	58

Tableau 3.4	Résistance à la flexion en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire et l'âge de l'essai pour des éprouvettes curées dans l'eau à 20°C	61
Tableau 3.5	Résistance à la flexion des éprouvettes conservées en climat chaud	62
Tableau 3.6	Corrélation entre la résistance à la flexion et à la compression pour les deux environnements de cure	64

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	02
REMERCIEMENTS.....	05
TABLE DES MATIERES.....	06
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	07
INTRODUCTION	11
1. CIMENT ET AJOUTS MINERAUX	14
1.1 Introduction.....	14
1.2 Les ciments.....	14
1.3 Les ajouts cimentaires	19
1.4 L'ajout calcaire.....	22
2. MATERIAUX ET ESSAIS.....	42
2.1 Introduction.....	42
2.2 Matériaux utilisés.....	42
2.3 Essais mécaniques	44
2.4 Essais physiques	46
2.6 Variables étudiées	50
3. ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS.....	51
3.1 Introduction	51
3.2 Essais physiques	51
3.3 Evolution de la densité en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire	53
3.4 Essais mécaniques	54
3.5 Absorption d'eau par immersion (porosité totale)	65
3.6 Résistance aux sulfates.....	68
3.7 Conclusion	79
CONCLUSION.....	80
RECOMMANDATIONS.....	81
REFERENCES.....	82

INTRODUCTION

En Algérie, la production annuelle du ciment est insuffisante par rapport à la demande. En effet, le déficit entre la production annuelle (10 MT/A) et le besoin réel du marché (estimé à 16 MT/A) est de 6 MT/A soit 37,5% [1]. La solution la plus envisagée dans notre pays, pour combler le manque de production est souvent l'incontournable « importation du ciment ». Une autre alternative peut être envisagée pour augmenter la production du ciment. Ce choix se résume en la fabrication de ciment composé à base de différents ajouts tel que, le tuf, le calcaire, les cendres,... En plus de l'augmentation de la production, la fabrication des ciments avec ajouts réduit la consommation d'énergie lors de la fabrication du ciment [2]. Aussi, la production de ciments composés peut se traduire par une meilleure protection de l'environnement. Pour la fabrication d'une tonne de ciment, environ 1 à 1,25 tonnes de gaz carbonique sont libérées dans l'atmosphère [3]. Ainsi, employer des ajouts cimentiers en tant que produits de remplacement dans le ciment Portland, peut avoir comme conséquence des réductions significatives d'émission de gaz carbonique. En plus de l'amélioration de la production et une meilleure protection de l'environnement, les ciments avec ajouts ont des résistances mécaniques à long terme comparables aux ciments sans ajout et offre une meilleure durabilité dans des milieux agressifs.

En Algérie, l'utilisation des ajouts cimentiers commence à connaître une évolution notable, tant dans le domaine de la recherche que dans le domaine de l'industrie. L'utilisation de l'ajout calcaire dans les cimenteries algériennes peut présenter un intérêt technique et économique considérable. Cependant, une utilisation large du ciment au calcaire exige une connaissance complète de ce matériau, tant pour sa performance vis-à-vis des résistances mécaniques, que par sa durabilité et par sa tenue dans des milieux agressives tel que ; les sulfates et le climat chaud.

La présente étude se propose de contribuer à la compréhension du comportement des ciments au calcaire et de tenter de cerner au mieux la performance de l'ajout calcaire dans les ciments Portlands. Un calcaire avec un taux élevé en CaCO_3 (94,9%) est finement broyé ($4100 \text{ cm}^2/\text{g}$) et mélangé à différents pourcentages (5, 10, 15 et 20 %) avec un ciment Portland de classe de résistance 32,5. On étudie ainsi, l'effet de l'ajout calcaire sur

la consistance normale, sur le temps de prise, la résistance à la compression ainsi qu'à la traction par flexion. Aussi, on s'intéresse à l'étude de l'effet du climat chaud sur les résistances mécaniques. Par ailleurs, on analyse la durabilité des ciments au calcaire, sur la base d'essais d'absorption d'eau par immersion et de résistance aux sulfates (sulfate de sodium et sulfate de magnésium).

Après une introduction générale, le premier chapitre donne une synthèse sur les ciments et ajouts minéraux utilisés dans la fabrication des ciments. Le second chapitre est consacré à une revue bibliographique caractérisant l'ajout calcaire. Les matériaux utilisés et les essais réalisés sont présentés dans le chapitre trois. Le quatrième chapitre présente l'interprétation et l'analyse des résultats expérimentaux. Des conclusions générales et des recommandations pour futures recherches sont données au terme de ce travail expérimental.

CHAPITRE 1

CIMENTS ET AJOUTS MINERAUX

1.1 Introduction

Dans le présent chapitre, on présente une revue bibliographique sur les caractéristiques des ciments et ajouts les plus utilisés. En premier temps, on donne des informations générales sur les procédures de fabrication du ciment, puis on expose les différents ajouts utilisés dans l'industrie cimentière ainsi que leurs interactions avec le ciment.

1.2 Les ciments

1.2.1 La fabrication du ciment

i) Généralités

Le ciment est un liant hydraulique c'est à dire capable de faire prise dans l'eau. Il se présente sous l'aspect de poudre fine, qui mélangée avec de l'eau forme une pâte faisant prise et durcissement progressivement dans le temps [4]. Il est composé de silicate et d'aluminate de calcium. Ces composants résultent eux même de combinaisons de différents oxydes à savoir : la chaux CaO , la silice Si_2O_3 , l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Ces derniers se trouvent dans la nature sous forme de minéraux constitués principalement de calcaire et d'argile. Le calcaire apporte le calcium et l'argile apporte la silice, l'alumine et l'oxyde de fer. Les matières premières contiennent par ailleurs d'autres éléments tels que la magnésie MgO , les sulfates, les sulfures, les alcalins K_2O et Na_2O , dont les pourcentages doivent être limités [4]. Pour cela la fabrication du ciment comporte les étapes suivantes :

ii) Extraction et concassage

L'extraction consiste généralement pour le calcaire, à battre la roche à l'explosive, de façon à fragmenter les blocs. En ce qui concerne les argiles qui sont beaucoup plus meubles, l'extracteur ou les roues à pelle constituent les moyens les plus utilisés pour leurs exploitations. Le concassage, effectué le plus souvent sur les lieux même de l'extraction, a pour but d'en limiter la granulométrie de la matière première à 50, voire 100 mm au maximum.

iii) Préparation de cru

Au cours de la préparation du cru on réalise un mélange homogène d'argile et de calcaire. Selon leurs compositions chimiques, les proportions sont déterminées et sont toujours proche du rapport 80 % de calcaire pour 20% d'argile. Cette préparation peut se faire suivant différents procédés. Le résultat final devant permettre l'obtention d'un clinker dont la teneur moyenne des différents oxydes constitutifs est représentée dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Teneur moyenne des oxydes constitutifs du clinker [5]

Oxydes constitutifs	Teneur limites (%)	Valeur moyenne (%)
CaO	60 à 69	65
Si ₂ O ₃	18 à 24	21
Al ₂ O ₃	4 à 8	6
Fe ₂ O ₃	1 à 8	3
MgO	0 à 5	2
Alcali	0 à 2	1
SO ₃	0 à 3	1

La préparation du cru peut être réalisée suivant deux principaux procédés :

- **La voie humide** ; Elle consiste à préparer une pâte dans les déblayeurs, qui est en suite homogénéisée et stockée. Cette voie est utilisée quand les matériaux extraits ont une grande humidité.
- **La voie sèche** ; c'est la plus généralement utilisé pour réduire la consommation d'énergie comme le montre le tableau (1.2).

Tableau 1.2 : Coût énergétique kW/t de ciment [6].

Voies	Humide	Semi sèche	Semi –humide	Sèche
kcal/kg clinker	1100/ 1800	950 /1100	950 /1100	690 /780
kWh/t ciment	115	125	130	130

iv) Homogénéisation

Un mélange préliminaire est réalisé en déposant les matériaux constitutifs du cru en couches successives de faible épaisseur. Le mélange est envoyé ensuite à la station de broyage à fin d'être réduit en une poudre de granulométrie inférieure à 160 microns [4]. Un brassage pneumatique ou mécanique vigoureux est exécuté pour obtenir un produit

parfaitement homogène, de caractéristiques chimiques uniforme, apte à être cuit.

v) Cuisson

Réalisée dans des fours rotatifs à une température comprise entre 1400 et 1500 °C, la cuisson permet la transformation du cru en clinker.

vi) Refroidissement

Cette opération a pour but d'abaisser la température du clinker qui est de l'ordre de 1200 à 1450 °C à la sortie du four à environ 50/250 °C suivant les type de refroidisseurs.

vii) Broyage

Le broyage a pour objectif, d'une part de réduire les granules du clinker en poudre et d'autre part de procéder à l'ajout du gypse, ainsi que d'autres constituants (cendre volante, calcaire, laitier, ..), ce qui permet d'obtenir les différents types de ciments.

1.2.2 Production et coût de la fabrication du ciment

L'industrie cimentière en Algérie est représentée par quatre (04) filiales principales comportant douze usines dont la capacité installée est de 11, 2 tonnes / an [1]. La production nationale du ciment s'est élevée à 10 millions de tonnes en 2002. Cependant, le besoin réel du marché algérien est estimé à 16 millions de tonnes, soit donc un déficit de 6 millions de tonnes (37.5 %).

MENER [7] estime le coût des différents facteurs entrants dans la fabrication d'une tonne de ciment par rapport au coût total comme suit :

Matière première : 23 %, Energie thermique : 18 %, Energie électrique : 12%, Main d'œuvre : 7 % ; Maintenance : 5 % ; Intérêts : 18 % ; Amortissement : 14 %.

Le facteur énergie semble avoir une part importante sur le coût de production de ciment et qui représente environ 30%. L'étape de clinkérisation consomme le plus d'énergie « environ 80 % » [7]. Pour réduire le coût d'énergie et par conséquent augmenter la production du ciment, la substitution partielle d'ajout tel que, le tuf, le calcaire, les cendres, ... pour une partie du clinker ou du gypse calcinés semble être une solution adéquate [2].

1.2.3 Les différents types de ciments

L'industrie cimentière commercialise de nombreux types de ciments afin de répondre aux différents problèmes rencontrés lors de la construction des ouvrages, qu'il s'agisse de résister à une certaine attaque physique ou chimique, de présenter des caractéristiques mécaniques compatibles avec les contraintes appliquées ou encore pour

tenir compte d'une mise en œuvre particulière. Le tableau 1.3 présente les différents types de ciments courants normalisés avec leurs compositions. Les ciments sont répartis en trois classes de résistances ; 32.5 - 42.5 - 52.5, définis par la valeur minimale de la résistance normale du ciment à 28 jours.

Tableau 1.3 : Liste des différents types de ciments courants normalisés par la norme NFP 15-301 [8]

<i>Désignation</i>	<i>Types de ciment</i>	<i>Teneur en clinker</i>	<i>Teneur en % de l'un des constituants suivant : laitier- pouzzolane – cendre – calcaires – schistes – fumée de silice</i>	<i>Matière secondaire</i>
CPA - CEM I	Ciment portland	95 à 100 %		0 à 5%
CPJ –CEM II /A	Ciment portland composé	80 à94 %	- de 6 à 20 % de l'un quelconque des constituants, sauf dans le cas de fumée de silice auquel la proportion est limitée à 0 % (*)	0 à 5 %
CPJ –CEM II /B		65 à 79 %	- de 21 à 35 % avec les même restriction que ci-dessus (*)	0 à 5 %
CHF- CEM III/A	Ciment de haut fourneau	35 à 64 %	35 à 65 % de laitier de haut fourneau	0 à 5 %
CHF- CEM III/B		20 à 34 %	66 à 80 % de laitier de haut fourneau	0 à 5 %
CLK- CEM III/C		5 à 19 %	81 à 95 % de laitier de haut fourneau	0 à 5 %
CPZ –CEM IV/A	Ciment pouzzolanique	65 à 90 %	10 à 35 % de pouzzolane, cendre siliceuse ou fumée de silice. Ces derniers étant limités à 10 %	0 à 5 %
CPZ –CEM IV/B		45 à 64 %	36 à 55 % comme ci-dessus	0 à 5 %
CLC-CEM V/ A	Ciment au laitier et au cendre	40 à 64 %	18 à 30 % de laitier de haut fourneau et 18 à 30 % de cendre siliceuse ou de pouzzolane	0 à 5 %
CLC-CEM V/ B		20 à39 %	31 à 50 % de chacun des 2 constituants comme ci-dessus	0 à 5 %

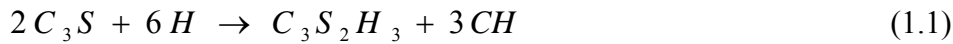
1.2.4 Hydratation du ciment Portland

La pâte de ciment hydraté est le résultat de la réaction chimique entre l'eau et le ciment. C'est un processus chimique complexe où les principaux composés du ciment C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui durcissent

avec le temps [9].

i) Hydratation du C_3S et C_2S

Les deux silicates s'hydratent immédiatement en présence de l'eau de gâchage selon les réactions chimiques suivantes ;

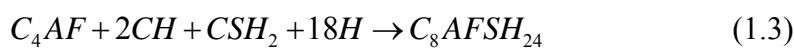


Les hydrates ainsi obtenus sont :

- Les silicates de calciums hydratés (C-S-H) ; Il s'agit d'un gel qui influence la plupart des propriétés de la pâte. Il se présente en une structure en feuillet, formée de cristaux très petits et mal cristallisés. Pourtant, il occupe entre 50% et 60% du volume solide d'une pâte de ciment complètement hydratée.
- La chaux hydratée $Ca(OH)_2$ (CH ou portlandite) ; elle occupe de 20 à 25% du volume des solides de la pâte de ciment complètement hydratée. La portlandite a une morphologie hexagonale prismatique. Dans la pâte de ciment hydraté, elle devient instable (lixiviation) lorsque le pH devient inférieur à environ 12,5. Elle participe peu au développement de la résistance du béton [9].

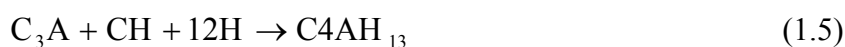
ii) Hydratation des C_3A et C_4AF

Une partie de CH obtenu des l'équation (1.1) et (1.2) réagit ensuite, avec les deux autres minéraux restants selon les réaction d'hydratation suivantes ;



Où le CSH_2 est le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Ces réaction donnent un nouveau hydrate, c'est le tri sulfoaluminate, appelé sel de CONDLOT ou plus souvent « ettringite » (C_nASH_{3n}). Il se dépose à la surface des grains de C_3A formant une couche protectrice. Ce composé apparaît généralement sous forme de fines aiguilles enchevêtrées ou d'oursins très caractéristiques. Après la consommation totale du gypse, les deux équations (1.3) et (1.4) deviennent :



Les produits réactionnels groupés sous le nom générique d'aluminat de calcium hydraté CAH ne diffèrent que par leur teneur en Fe_2O_3 . Lors de l'épuisement du gypse, la solution est sous saturée par rapport à l'ettringite ou il se transforme en quelque semaine en monosulfoaluminat (MSA). L'aluminat C4AF participe au début des réactions mais sa contribution aux résistances est faible.

1.3 Les ajouts cimentaires

1.3.1 Introduction

Après la crise de pétrole de 1973, des compagnies de ciment ont été forcées de réduire la consommation du combustible fossile. Aux Etats-Unis en 1974, le congrès a passé l'acte fédéral d'administration d'énergie, demandant aux producteurs de ciment de réduire leur consommation de pétrole par 15.7%. La substitution d'ajouts pour une partie des clinker ou du gypse calcinées a été envisagée pour contribuer à l'économie d'énergie [10].

1.3.2 Les différents types d'ajouts au ciment

Les ajouts au ciment les plus utilisés sont : La pouzzolane naturelle, les laitiers, la fumée de silice, les cendres volantes, et le calcaire. Le tableau 1.4 donne une estimation de l'utilisation des différents ajouts en Europe.

Tableau 1.4 : Utilisation annuelle (tonnages) des différentes additions au béton en Europe [11]

Pays	Pouzzolane naturelle	Fumée de silice	Laitier	Calcaire	Cendre volante
Belgique	-	Occasionnelle	limité	-	80000
le Danemark	-	25000	-	-	100000
La Finlande	-	50000	5000	-	100000
La France	-	17000	-	450000	200000
L'Allemagne	50000	-	-	-	340000
L'Italie	-	-	-	-	1800000
Les Hollandes	-	Occasionnelle	-	-	100000
La Norvège	limité	17000	-	-	35000
Le Portugal	-	-	-	-	-
L'Espagne	-	-	-	-	95000
La Suède	-	25000	1000	-	900000
Angleterre	-	1000	900000	-	10000

i) Laitier de hauts fourneaux

Le laitier granulé de haut-fourneau est obtenu par refroidissement rapide de la scorie fondue de composition convenable provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut-fourneau. Selon la norme européenne ENV 197-1 [12], Le laitier de haut-fourneau est un matériau hydraulique latent, c'est-à-dire qui présente des propriétés hydrauliques lorsqu'il a subi une activation convenable. Il doit contenir au moins 2/3 en masse de laitier vitreux. Le laitier granulé de haut-fourneau doit être constitué d'au moins 2/3 en masse de la somme CaO, MgO et SiO₂. Le restant contient de l' Al₂O₃, avec en outre de faibles quantités d'autres oxydes. Le rapport en masse (CaO + MgO)/ (SiO₂) doit dépasser 1,0.

La présence du laitier améliore la maniabilité du béton frais et le rend plus plastique et de meilleure cohésion. La meilleure dispersion des grains de ciment peut expliquer ce phénomène, de même que les caractéristiques de surface des grains de laitier plus lisses et absorbant un peu d'eau au cours du malaxage [13]. A des températures normales, la présence de laitier dans le béton conduit à un retard de prise, habituellement de l'ordre de 30 à 60 minutes [13]. Le mélange de ciment et de laitier qui, contenant plus de silice et moins de chaux que le ciment Portland seul, produit plus de C-H-S. La microstructure résultante de la pâte de ciment hydraté est dense, ce qui permet d'améliorer la résistance à long terme (figure 1.1) et particulièrement la durabilité. En effet d'une part le risque de réaction alcali-silice peut être éliminé indépendamment de la teneur en alcali du ciment portland ou de la réactivité des granulats [13]. D'autre part, l'attaque des sulfates est réduite ; les ciments contenant 40% ou plus de laitier ont généralement une bonne résistance aux sulfates et en particulier si la teneur en C₃A est faible [9].

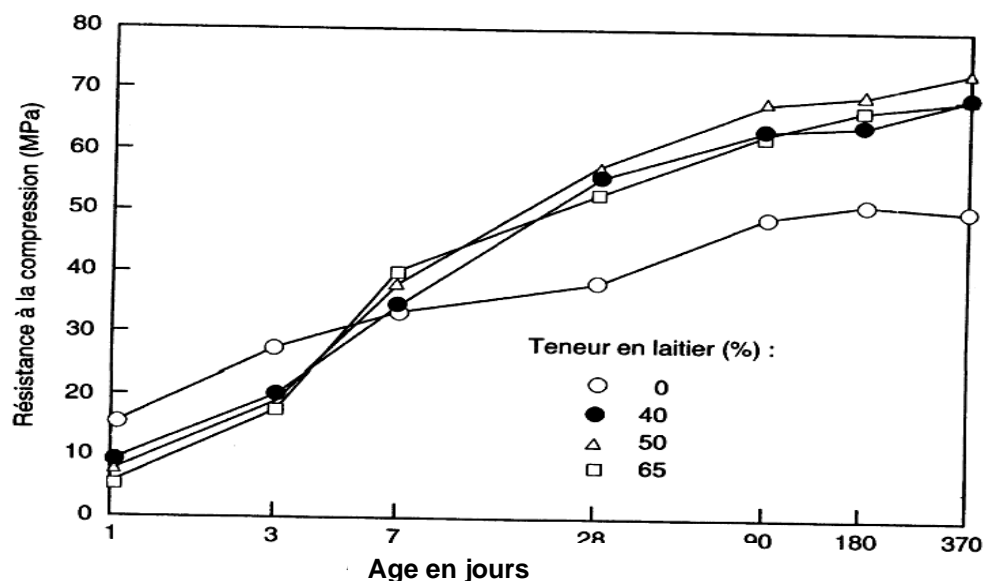


Figure 1.1 : Résistance à la compression des ciments avec ajout laitier [13].

ii) La pouzzolane naturelle

Les pouzzolanes naturelles sont des produits généralement d'origine volcanique, ou des roches sédimentaires présentant des propriétés pouzzolaniques. Elles sont essentiellement composées de silice réactive (dans des proportions supérieures à 25%), d'alumine et d'oxyde de fer [4]. Actuellement en Algérie, le gisement de BOUHAMIDI, situé à 2.5 km de Beni-Saf, demeure l'unique gisement exploité. La production est estimée de 1000 à 1400 tonne/jour. La quasi-totalité de cette quantité est destinée aux cimenteries de l'Est et de l'ouest du pays [14]. Ces matériaux bien que n'ayant pas des propriétés hydrauliques, ils peuvent les acquérir par fixation de la chaux libre ou de celle issue des réactions d'hydratations du clinker du ciment. En effet, la pouzzolane naturelle, étant un ajout pouzzolanique, sa présence dans un system clinker gypse produit des réactions chimiques qui commencent dès l'addition de l'eau. La solution en premiers temps est hautement saturée en Ca^{+2} et OH^- et très riche en SO_4^{-2} selon le type du ciment. Les premiers produits qui se forment sont l'ettringite et la portlandite. Suite à cela, la réaction pouzzolanique peut commencer avec la formation de fines particules de CSH. Cette réaction est lente par rapport aux réactions d'hydratation du ciment Portland. Une fois les propriétés hydrauliques sont acquises, la pouzzolane naturelle peut présenter des avantages très intéressants tant à l'état frais qu'à l'état durci du béton ainsi qu'une amélioration de la durabilité.

La réaction pouzzolanique conduit à une réduction de la chaux libre dans la pâte de ciment et donc réduire le risque d'attaque des sulfates [15]. La figure 1.2 [16] illustre bien la diminution de l'expansion des mortiers contenant 10%, 30% et 40% de la pouzzolane naturelle et conservés dans solution contenant 1% de Mg SO_4 pendant 5 ans.

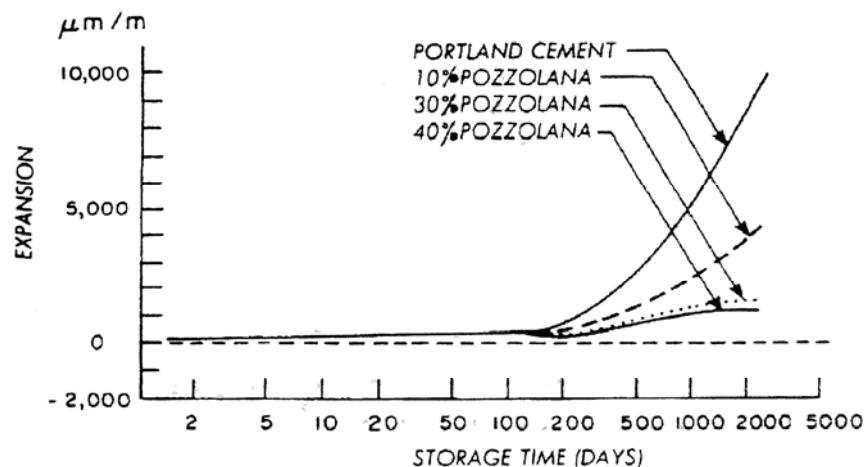


Figure. 1.2 : Effet de la pouzzolane sur l'expansion des mortiers immergés dans une solution à 1% de sulfate de magnésium [16].

1.3.3 Utilisation des ajouts en Algérie

L'utilisation des ajouts qui sont très peu coûteux et disponibles en Algérie, comme le laitier d'EL-Hadjar, le calcaire ou la pouzzolane naturelle de Beni-saf peut contribuer à l'augmentation de la production nationale du ciment. Le tableau 1.5 donne une idée sur les ajouts utilisés dans les cimenteries algériennes.

Tableau 1.5 : Utilisation des ajouts dans les cimenteries algériennes.

Entreprise	Cimenterie	Ajouts utilisés
ERCE	Ain Touta	Pouzzolane
	Ain El Kebir	Pouzzolane
	Hamma Bouziane	Pouzzolane
	Hadjar Essaoud	Laitier
	Tébessa	-
ERCC	Meftah	Tuf / calcaire
	Raïss Hamidou	Poussière
	Sour EL-Ghozlane	Tuf / calcaire
ECDE	Chlef	Calcaire
ERCO	Beni-saf	Pouzzolane
	Zahana	Pouzzolane
	Saida	Pouzzolane

1.3.4 Conclusion

L'incorporation des ajouts minéraux dans la fabrication du ciment réduit la consommation de l'énergie de clinkérisation est par conséquent le coût de la fabrication. L'utilisation des ajouts cimentiers entraîne aussi une réduction d'émission de CO₂ dans l'air. Les ajouts minéraux améliorent également la performance du ciment et en particulier la résistance aux sulfates.

1.4 L'ajout calcaire

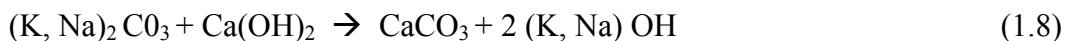
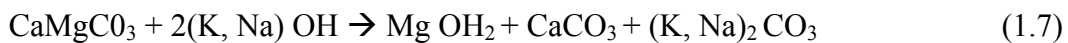
Les additions calcaires présente une large utilisation dans le domaine cimentier, pour leurs propriétés avantageuses qui incluent la réduction du coût de fabrication, la préservation de l'environnement ainsi que l'amélioration de la durabilité des ciments et en particulier la résistance aux sulfates. Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur l'effet des additions calcaires sur la performance des ciments et bétons à l'état frais et à l'état durci est présentée.

1.4.1 Définition

Selon la norme NF P18-508 [12], les additions calcaire sont des produits secs finement divisés, obtenus par broyage et/ou sélection, provenant de gisement de roches calcaire pouvant être dolomitiques, massives ou meubles. Selon la norme, NF P18-301[8], les additions calcaires sont substituables au ciment et lorsqu'elles sont utilisées dans une proportion excédant 5 % en masse, elles doivent satisfaire aux exigences suivantes :

- Teneur en calcaire: $\text{CaCO}_3 \geq 75$ % en masse
- Teneur en argile: Adsorption de bleu de méthylène $\leq 1,20$ g/100g
- Teneur en matières organiques (TOC) $\leq 0,50$ % en masse

Cependant, les calcaires contenant de la dolomite sont instables et peuvent provoquer les réactions suivantes [17] :



Le MgOH_2 étant un produit expansif, ces réactions peuvent entraîner l'autodestruction du béton.

1.4.2 Broyage des ciments au calcaire et leurs répartitions granulométriques

Les additions calcaires avec broyage instantané participent souvent à un moindre degré ou pas du tout aux réactions d'hydratation. Par conséquent, les ciments de même finesse qui contiennent des quantités significatives d'addition auront des résistances inférieures que les ciments correspondants sans addition, dû en partie à la dilution et en partie à une concentration des clinker dans les fractions des particules les plus brutes [18]. La perte de résistance peut être compensée par une augmentation de résistance résultant d'une répartition granulométrique plus large du mélange. Ceci peut être le résultat d'un broyage simultané du clinker et du calcaire, ou par un broyage global plus fin du ciment. Lors d'un broyage simultané du ciment et du calcaire, la répartition granulométrique du clinker est significativement différente que celle du mélange [19]. Le clinker étant plus difficile à broyer, sa répartition granulométrique est plus étroite. Le calcaire de son côté est plus facile à broyer, sa distribution est plus large. Le mélange obtenu aura une répartition plus large que celui du clinker. La figure 1.3 [18] montre les répartitions granulométriques d'un ciment au calcaire et de ses deux différents constituants après un broyage simultané (intergrinding) du clinker et l'ajout calcaire.

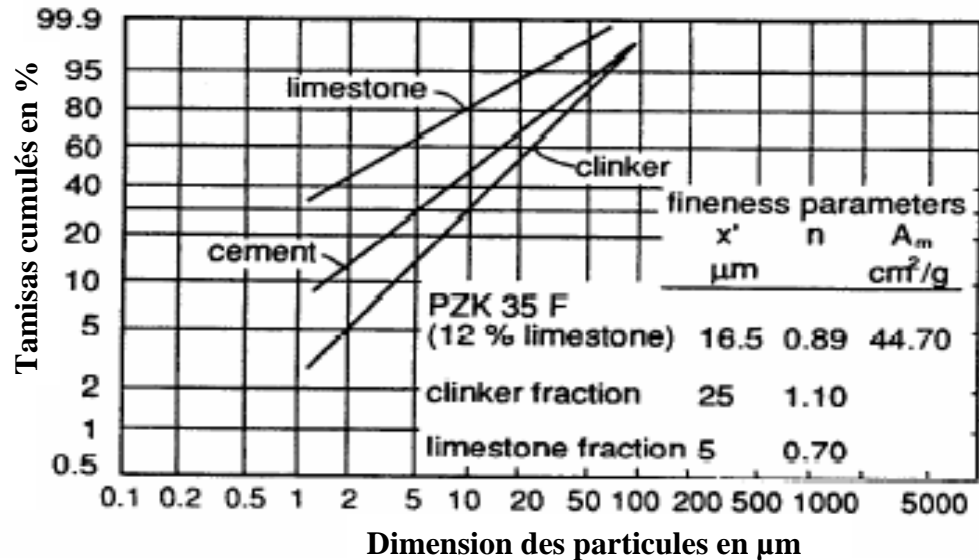


Figure. 1.3 : Répartition granulométrique d'un ciment Portland composé avec une teneur en calcaire de 12%, ainsi que celle des deux constituants du matériau après broyage simultané [18].

TSIVILIS et al [19] ont étudié l'influence de l'ajouts calcaire sur la répartition granulométrique des ciments au calcaire après un broyage simultané (intergrinding). Quatre mélanges de clinker/calcaire, contenant 10%, 20%, 30% et 40% de calcaire, ont été broyés à des finesses différentes, dans un broyeur à boule. Ils ont constaté qu'une augmentation du contenu de calcaire, mène à une répartition granulométrique plus large du mélange. Ceci se présente par une concentrée du calcaire dans les fractions ($< \mu\text{m} 8$), alors que le clinker est concentré dans les fractions les plus brutes. La figure 1.4 présente les fractions de différents diamètres du calcaire et du clinker pour un mélange d'une finesse de $3890 \text{ cm}^2/\text{g}$ et un contenu en calcaire de 20%.

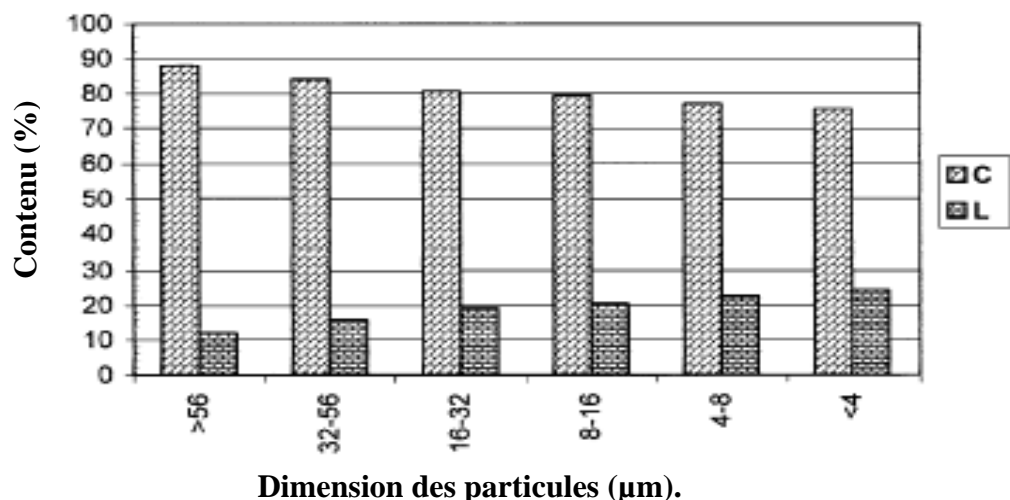


Figure 1.4 : Contenu des différents fractions de clinker (C) et calcaire (L) après intergrinding [19]

1.4.3 Influence des fillers calcaires sur le béton frais

i) L'ouvrabilité

Du fait de leurs fineses, les fines calcaires auront naturellement pour effet d'accroître la quantité d'eau de mouillage des granulats, donc, devrait conduire à un accroissement du rapport E/C à maniabilité égale [20]. Par ailleurs, le calcaire, plus facile à broyer que le clinker, a généralement une répartition granulométrique plus large qui permet aux particules de calcaire de combler les vides entre les particules de clinker. Ceci conduit à une réduction de la demande en l'eau, et ainsi à une densification de la structure de la pâte durcie de ciment. Cet effet physique, vraisemblablement, plus que compensent tous les effets extérieurs qui tendraient à augmenter la demande de l'eau liée à un matériau plus fin. SCHMIDT [18] explique l'effet bénéfique des additions de calcaire sur la rhéologie des bétons en termes d'améliorations de la répartition granulométrique : « les particules fines déplacent une partie d'eau des vides entre les particules les plus grosses, la rendant disponible comme lubrifiant interne additionnel. Ainsi le béton est moins de ferme et la conservation de l'eau est améliorée ». Les fines calcaires contribuent également au maintien de l'homogénéité des bétons en augmentant la cohésion et en s'opposant à la ségrégation [21].

L'étude conduite par LIVESE [22] montre l'influence des ajouts calcaires au ciment sur le rapport E/C des bétons à maniabilité constante (slump de 40 ± 10 mm). Les caractéristiques des ajouts utilisés ainsi que les résultats sont présentés dans le tableau (1.6).

Tableau 1.6 : Influence de l'ajout calcaire sur le rapport E/C des bétons à maniabilité constante [22].

Référence	Calcaire %	CaCO ₃ %	Finesse (m ² /kg)	Rapport E/C	Slump (mm)
A0	0	95	345	0.61	43
A5	5	95	500	0.59	40
A25	25	95	515	0.57	41
B0	0	65	345	0.58	39
B5	5	65	400	0.58	30
B25	25	65	675	0.63	37

De cette étude, on peut voir l'importance du choix des caractéristiques du calcaire (pourcentage de CaCO₃ et la finesse) sur l'ouvrabilité des bétons. Le calcaire avec un pourcentage élevé en CaCO₃ donne une meilleure ouvrabilité du béton que celui qui contient un faible taux de CaCO₃.

La rhéologie, du mortier et du béton dépend de la qualité du filler, de sa finesse, et du gypse supplémentaire. À un rapport E/C constant, une addition calcaire grossièrement broyée diminue la contrainte de cisaillement. Comme les particules fines des fillers ont une action favorable sur la cohésion [20], la proportion des gros grains doit être limitée. Quand les fillers sont finement broyés, leur action réductrice d'eau est plus grande pour un $E/C < 0,4$, mais cette propriété dépend également de la qualité du calcaire [16]. Certains d'entre eux contenant de l'argile par exemple peuvent produire l'effet opposé. C'est ce que démontre la Figure 1.5 qui représente le rapport E/C en fonction du pourcentage de l'alumine (représentant le contenu d'argile) pour béton à une ouvrabilité constante contenant 18% de calcaire finement broyé. Ainsi la nature du calcaire est aussi importante. Si la qualité de la roche calcaire est bien choisie, la rhéologie du mortier ou du béton n'est ni compromise ni sensiblement améliorée par l'addition des fillers calcaire [16].

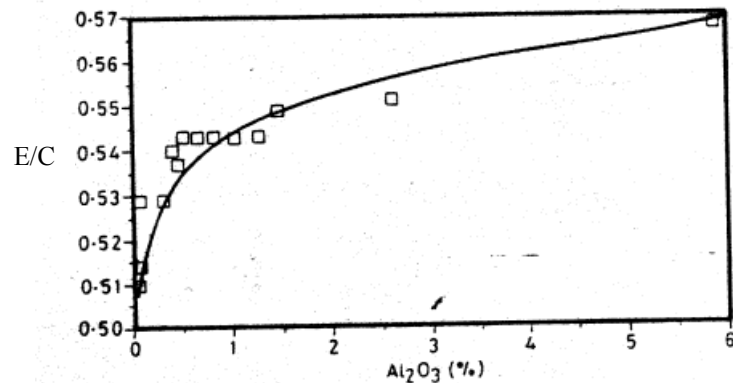


Figure 1.5 : Effet du contenu des fillers en Al_2O_3 sur le rapport E/C [16]

ii) Ressuage

L'ajout d'additions calcaires dans un béton maigre tend à augmenter significativement la surface spécifique de la phase solide du matériau frais. Le ressuage, qui intervient pendant la période dormante, est réduit d'autant. Or, ce ressuage, s'il diminue le rapport Eau/Ciment moyen, conduit à une accumulation d'eau sous les granulats, très défavorable à l'adhérence entre phases. On peut donc penser que l'effet du ressuage est globalement négatif, ce qui conduit donc à un effet bénéfique d'une incorporation d'addition calcaire [23].

1.4.4 Effet du calcaire sur les propriétés physiques

i) Le temps de prise

Le phénomène de prise, qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur plus ou moins important, est lié à de nombreux paramètres parmi eux ; le type de ciment, la finesse

de mouture ; le temps de prise est d'autant plus rapide que la finesse est grande [6]. La réaction du C_3A avec l'eau est très violente (beaucoup de chaleur) et elle doit être contrôlée par les sulfates de calcium (gypse $C\bar{S}$; H2 ou anhydrite: $C\bar{S}$). La réaction du C_3A forme des sulfoaluminates dont la forme la plus connue est l'ettringite ($3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.31H_2O$) [9]. Le rôle joué par le calcaire lors de la prise des ciments avec ajouts calcaire n'est pas encore définitivement éclairci. La théorie initialement admise était en général qu'il se comporte comme un filler inerte et que son influence est de ce fait purement physique. Cependant, récemment une réaction chimique entre le calcaire (carbonate de calcium) et le C_3A du clinker donnant naissance à du monocarboaluminate de calcium ($3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11H_2O$) a été mise en évidence [20]. Cette réaction s'établit plus ou moins de la même façon que celle du C_3A avec le sulfate de calcium. Et de même le monocarbonate de calcium peut agir d'une manière semblable que le sulfoaluminate sur la régularisation du temps de prise [16].

Afin de réduire le coût de la production, certains chercheurs ont étudié la possibilité de substituer une partie de gypse par du calcaire. L'étude de BOBROWSKI et al [24] a montrée que le temps de prise des ciments avec substitution d'une partie du gypse par du calcaire est maintenu à un niveau acceptable (Tableau 1.7). LE NEGRO [10] a aussi montré que la substitution partielle du gypse par le calcaire (jusqu'à 50%) est possible sans effets nuisibles sur le retrait et la résistance à la compression.

Tableau 1.7 : Effet de la substitution du gypse par le calcaire sur le temps de prise [24].

Calcaire (%)	Gypse (%)	Cimenterie 1		Cimenterie 2	
		Début de prise (min)	Fin de prise (min)	Début de prise (min)	Fin de prise (min)
8	0	435	480	/	/
06	02	161	530	166	255
04	04	261	451	187	297
02	06	196	454	197	302

Cette substitution dépend également de la teneur en C_3A du clinker. Pour une teneur de 9% en C_3A et de gypse, il est possible de remplacer de 25 à 50% du gypse par du calcaire. De même, avec un ciment contenant 14,5% C_3A et de gypse, seulement la substitution 25% du gypse est recommandée. La substitution est encore réduite à 10% si le contenu de gypse est

faible. L'optimal de contenu de sulfate de calcium s'élève avec l'augmentation de la finesse du ciment, puisqu'une augmentation de la surface spécifique soulève le taux de réaction, ceci implique que le taux de réaction entre C_3A et gypse est commandé par la quantité des particules les plus fines du clinker.

ii) Le retrait

Plusieurs recherches [9, 26] ont prouvé que le retrait de dessiccation du ciment Portland peut être affecté par l'addition du calcaire ou du carbonate de calcium. ADAMS et RACE [26] ont constaté que l'addition de 2 à 5% de calcaire au ciment peut de manière significative augmenter le retrait de dessiccation à 4 jours. Les valeurs trouvées à 4 jours sont supérieures à celles tolérées par le département de transport de la Californie à savoir 0.048%. Par contre, KANTRO n'a trouvé aucune augmentation du retrait de séchage à 4 jours avec l'addition de 5,3% de calcaire, mais une augmentation de 0,005% a été observée à 11, 18 et 25 jours (Tableau 1.8).

Tableau 1.8 : Effet de l'addition calcaire au ciment sur le retrait dessiccation ($\mu\text{m/m}$) [26].

Calcaire (%)	0	3,1	5,3
4 jours	430	430	430
11 jours	640	640	690
18 jours	740	740	790
25 jours	770	770	820

Le mécanisme responsable de l'effet nuisible des additions calcaires sur le retrait de dessiccation n'est pas complètement compris. Un facteur de contribution serait la finesse. Beaucoup de chercheurs [9, 26] ont observé que le retrait du ciment augmente à mesure que la surface spécifique augmente (Figure 1.6). D'autre part, les impuretés présentes dans le calcaire pourraient également contribuer à l'augmentation du retrait.

Selon RAMACHANDRAN et ZHANG [45], l'ajout de CaCO_3 au ciment peut augmenter la formation de C-S-H pendant l'hydratation et par conséquent la quantité de gel dans la pâte, donnant ainsi un retrait plus élevé.

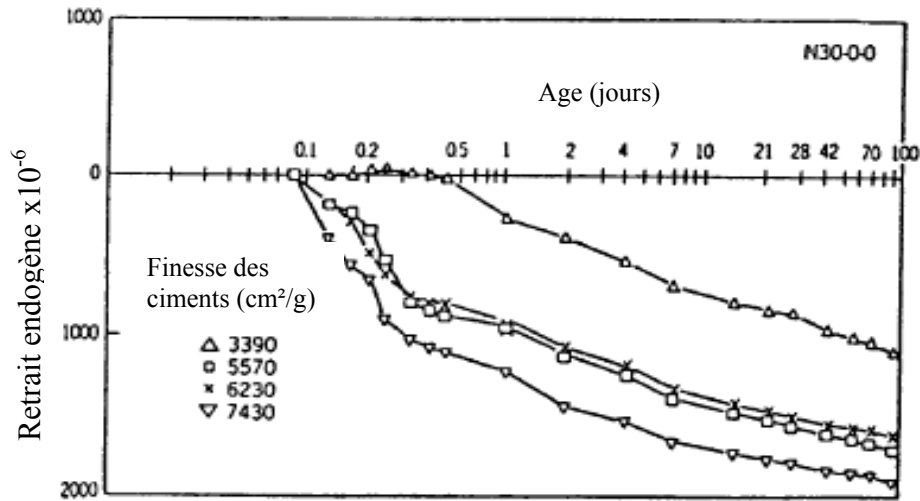


Figure 1.6 : Influence de la finesse du ciment sur le retrait endogène d'une pâte E/C=0,30) [9].

iii) Expansion à chaud

D'après BOMBLED [16] l'expansion est identique pour un ciment avec ajout calcaire et un ciment sans ajout. Ces constatations sont confirmées par HOOTON [27] qui a comparé trois ciments avec et sans calcaire. Ses données qui sont présentées dans le tableau 1.9 montrent que l'ajout calcaire n'a eu aucun effet nuisible sur l'expansion à chaud des ciments.

Tableau 1.9 Expansion à chaud (%) des ciments avec et sans calcaire [27]

Ciment	CaCO ₃ (%)	Expansion autoclave
1	0.3	0.038
1c	4.1	0.034
2	0.8	-0.010
2c	4.7	0.029
3	0.3	0.093
3c	2.6	0.026

1.4.5 Effet du calcaire sur les propriétés mécaniques

i) Résistance à la compression

La présence du calcaire comme ajout aux ciments peut modifier considérablement leurs comportements vis-à-vis des résistances mécaniques. Plusieurs études [17, 22, 28] ont montré un développement rapide de la résistance à la compression à jeunes âges des mortiers avec ciment au calcaire. Cette augmentation est due selon BORGHOLM [28] à

l'hydratation accélérée de l'alite du ciment en présence du calcaire. Par ailleurs les mêmes études rapportent des diminutions de la résistance à 28 jours. KAKALI et al [29], ont montré que la teneur en eau liée (non évaporée), déterminée par essai de thermogravimétrie est plus élevée dans les pâtes de ciment avec ajout calcaire en comparaison au ciment sans ajout calcaire. Ceci indique que le calcaire améliore la réactivité du clinker et exploite son potentiel hydraulique. D'autre part, le contenu de CaOH_2 dans la pâte de ciment au calcaire est plus élevé que dans celle sans calcaire. Cette augmentation indique une accélération d'hydratation des silicates de calcium. SCHMIDT [18] a observé que la résistance des ciments ne sont pas normalement réduits par l'addition de 5-10% de calcaire, mais l'effet de dilution est vu à des dosages plus élevés à moins que le ciment soit plus finement broyé.

Il est bien connu que la résistance du CPA augmente avec la finesse du clinker. Néanmoins, à une finesse plus grande que $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$, la résistance augmente lentement et des problèmes de l'ouvrabilité se produisent [16]. Pour atteindre la classe de résistance 45, la plupart des clinkers exigent une finesse de $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$. Ceci signifie qu'une grande fraction du ciment ne s'hydrate pas, et les problèmes rhéologiques sont susceptibles d'apparaître. Les ciments avec ajout calcaire, par rapport aux ciments Portlands exigent une augmentation de la finesse liée à une augmentation du contenu du ciment exigée pour obtenir la même résistance à 28 jours. L'étude effectuée par TSIVILIS et al [17], montre l'effet de la finesse du clinker et la composition du calcaire sur la résistance à la compression des ciments avec trois ajouts calcaires différents (Figure 1.7).

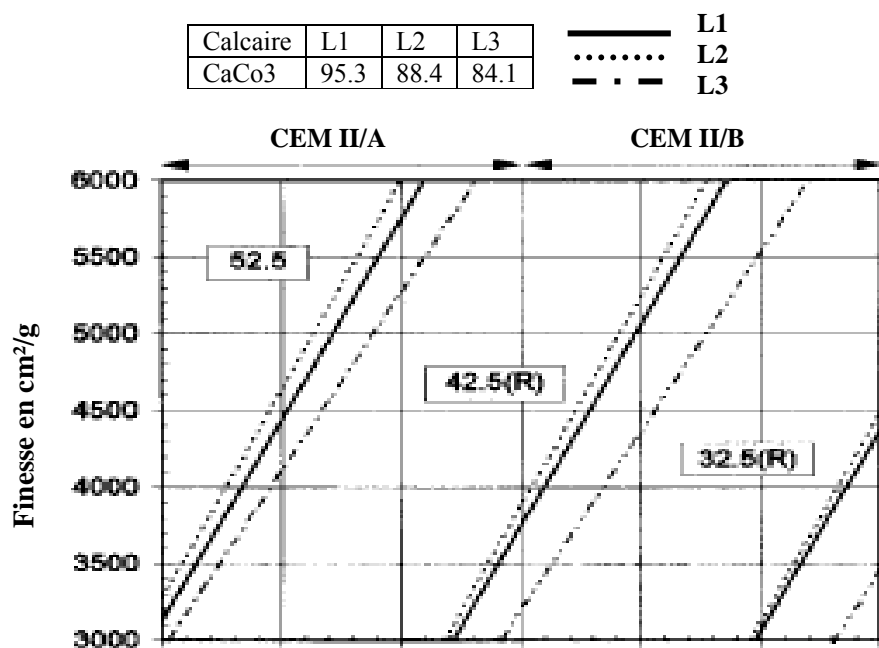


Figure. 1.7 : Classification des ciments donnant les classes de résistance de la prénorme européenne EN 197 – 1 [19].

Une autre interaction peut être susceptible d'affecter positivement la résistance à la compression ; c'est l'« effet liant » qui est constitué par la possibilité du calcaire (CaCO_3) de former au contact de la phase aluminée (C_3A , C_4AH_{13} , ...) de composés dits carboaluminates. Cet effet se manifeste à tout âge (au moins à partir de 7 jours) [23]. Il dépend bien sûr de la teneur en C_3A du ciment. BEDARD et BERGERON [10] ont trouvé que l'addition de 4,1% et 2,3% de calcaire donne une résistance à la compression à jeune âge (16 et 24h) supérieure à celle d'un ciment sans ajout calcaire avec une teneur élevée en C_3A (type ASTM III).

La figure 1.8 montre le développement de la résistance avec la finesse et le pourcentage de l'ajout calcaire. On remarque que le ciment contenant du calcaire, développe la même résistance à la compression à 28 jours que le CPA produit à partir du même clinker. Cependant, la résistance initiale à la compression est plus élevée pour le ciment avec ajout que celle du CPA de faible finesse. La diminution de la finesse du clinker mène à une diminution identique de la résistance à tous les âges. L'addition du calcaire a comme conséquence une diminution de la résistance proportionnelle à l'addition des fillers [16].

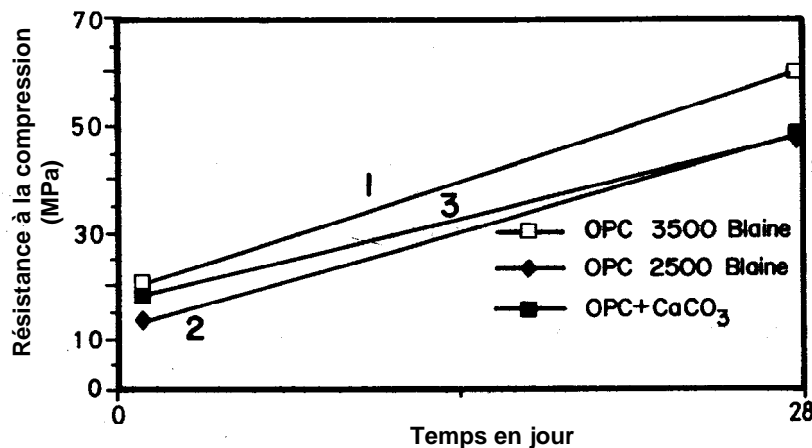
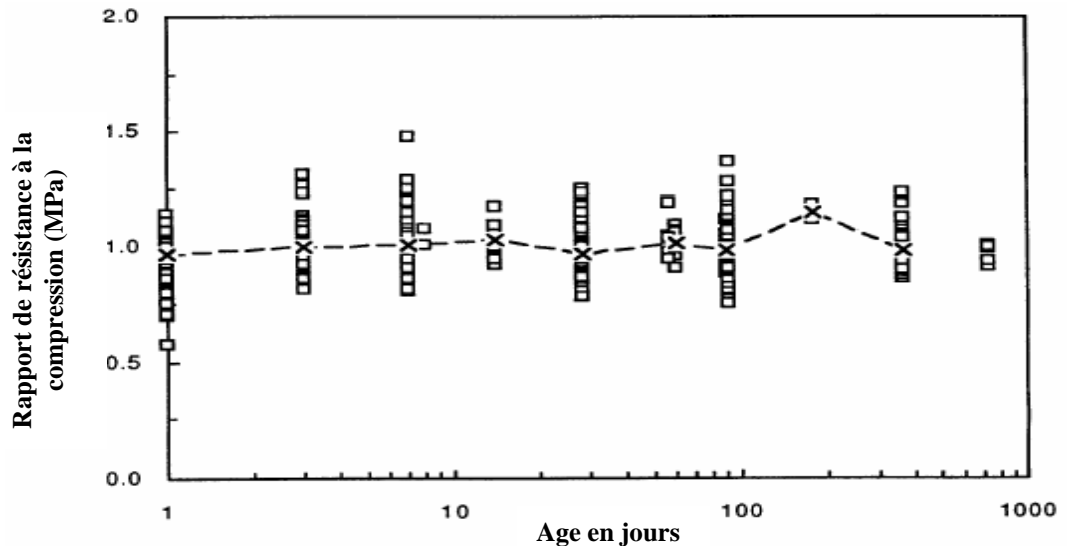


Figure 1.8 : Principe du comportement de l'ajout calcaire [16].

La figure 1.9 résume la variation de la résistance moyenne de 491 échantillons issus de 10 sources différentes (BAYLES, 1985; BEDARD et BERGERON, 1990; BOBROWSKI, et al, 1977; DETWILER, 1996; HAWKINS, 1986 ; KLIEGER, 1985; LIVESEY, 1993; MATKOVIC, et al, 1981; NEHDI, et al, 1996; et SUDERMAN, 1985), portant sur l'effet de l'ajout calcaire sur la résistance à la compression. L'ajout calcaire a

été limité à 6% en poids du ciment. Le rapport de résistance pour les échantillons fait avec ciment au calcaire et ceux sans ajout calcaire, varie entre 0,97 et 1,05 à chaque âge. Même si les ciments n'ont pas été optimisés pour la résistance, ces résultats montre que l'effet de l'ajout calcaire en faible quantité sur la résistance est négligeable.



La Figure 1.9 ; Rapport des résistances à la compression pour béton et mortier fait avec du ciment avec ajout calcaire et ceux avec un ciment Portland sans calcaire [18].

ii) Résistance à la flexion

BONAVETTI et al [30], ont observés que 10% d'ajout calcaire conduit à une légère diminution (l'ordre de 3 à 5 %) de la résistance à la traction à 28 jours. Cependant, ils n'ont constatés aucun changement à 7 jours, toutefois, une augmentation de la résistance à la traction à 1 jours a été enregistrée pour les bétons contenant du ciment avec ajout calcaire par rapport au béton de référence.

La figure 1.10 résume la variation de la résistance moyenne à la flexion de 59 ensembles d'échantillons provenant de trois sources différents (MATKOVIC et al, 1981. COMBE et BAUDOUIN 1979, LIVESEY, 1993), portant sur l'effet de l'ajout calcaire sur la résistance à la flexion. La moyenne des rapports des résistances des mortiers avec ajout calcaire et celles sans ajout calcaire varie entre 0,99 et 1,08 pour tous les âges. Ces résultats montre que l'effet de l'ajout calcaire est négligeable sur la résistance à la flexion.

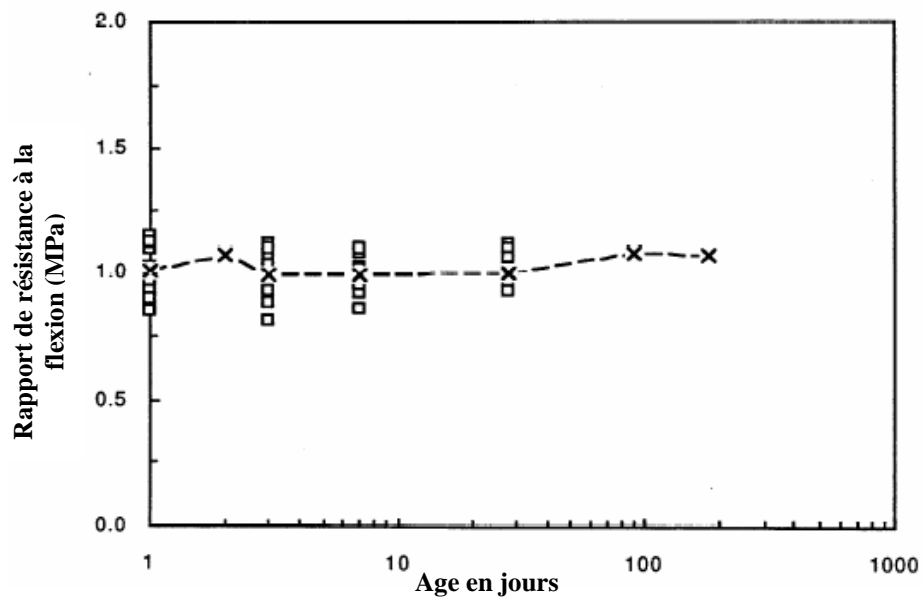


Figure 1.10 : Rapport des résistance à la flexion pour des mortiers confectionné avec des ciments au calcaire et des échantillons témoin faits avec des ciments Portland sans ajout [18].

iii) Module d'élasticité

À 28 jours, pour des ciments avec et sans ajouts calcaire, de même classe de résistance, le module d'élasticité du béton (30% de la charge finale) est marginalement affecté (filler finement broyé) ou amélioré (filler grossièrement broyé) [16].

BONAVETTI et al [30] ont étudié l'effet de cure sur les propriétés mécaniques des bétons contenant des ciment avec ajout calcaire. Les résultats concernant le module d'élasticité sont présentés dans le tableau 1.10. On remarque que la diminution ou l'augmentation du module d'élasticité ne dépasse guère 2 à 7%.

Tableau 1.10 : Module d'élasticité relatif avec la valeur du béton référence [30]

Age en jours	Cure complete			Cure humide			Cure dans l'aire		
	C0	C20	C25	C0	C20	C25	C0	C20	C25
3	1.00	1.11	1.14	-	-	-	0.95	1.08	1.09
7	1.00	1.07	1.09	-	-	-	0.88	0.94	0.97
28	1.00	0.97	0.93	0.91	0.89	0.88	0.75	0.80	0.84

1.4.6 Effet du calcaire sur la durabilité

i) Perméabilité et porosité

La perméabilité du béton est un paramètre fondamental contrôlant la durabilité. C'est surtout la perméabilité de la peau du béton qui est la plus étroitement liée à la durabilité. Tous les mécanismes de détérioration incluent l'entrée l'eau et/ou toute autre espèce nocive (de l'oxygène, d'anhydride carbonique, d'ions de chlore, d'ions de sulfate, d'acides, etc.) [18]. Les dommages de gel ne se produisent pas en béton à moins qu'ils aient atteint un niveau critique de saturation. La corrosion exige de l'eau et de l'oxygène, et peut être provoquée par des ions de chlore. La réaction d'alcali silice exige de l'eau elle aussi. Pour un béton exposé à un environnement rude, sa faible perméabilité réduit le taux de détérioration, en lui accordant une plus longue durée de vie. Aussi, la porosité du béton joue un rôle important sur la perméabilité et notamment le volume des pores les plus larges, qui ont un diamètre supérieur à 1000 Å [9].

SCHMIDT [31] montre que les coefficients de perméabilité pour les bétons avec ciment au calcaire sont légèrement inférieurs à celles des bétons avec ciment Portland (figure 1.11).

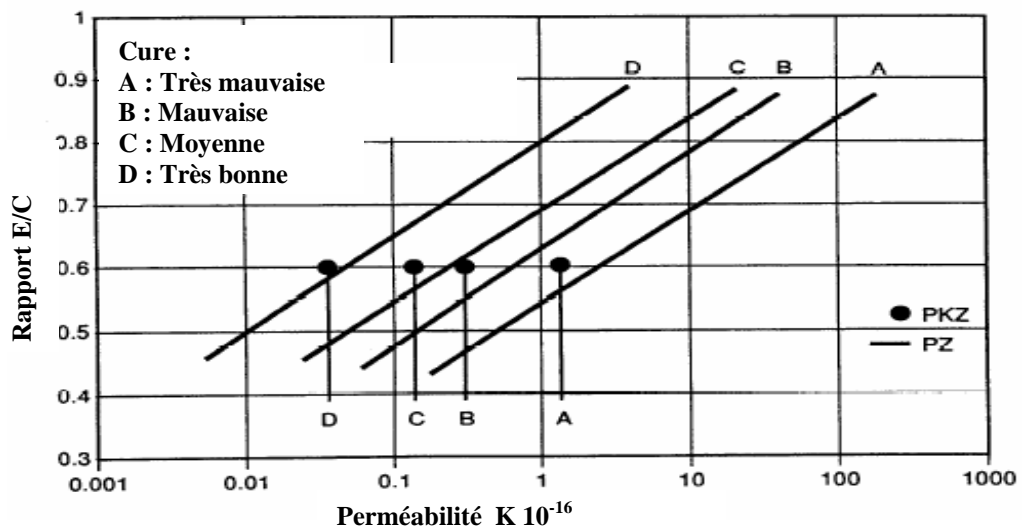


Figure 1.11 : Coefficient de perméabilité des bétons faits avec le ciment Portland sans (PZ) et avec 13-17% d'ajout calcaire (PKZ) et soumis à différents modes de cure [31].

La bonne performance semble être due, soit au broyage plus fin et/ou à une amélioration de la microstructure due à l'ajout calcaire. Cependant, il est clair que les ciments au calcaire

ont des performances au moins aussi bien que les ciments Portland, même sans tirer profit de la demande inférieure en eau pour réduire le rapport E/C.

TSIVILIS et al [19] ont montré l'effet positif de l'ajout calcaire sur la perméabilité à l'eau et l'effet négatif sur l'absorption capillaire et la porosité des bétons pour un pourcentage d'ajout excédant les 15% (Tableau 1.11 et figure 1.12). l'effet négatif de l'ajout calcaire sur l'absorption capillaire semble être lié à la nature du coefficient d'absorption, qui évalue seulement les grands pores capillaires et aussi en raison du rapport E/C élevé (0.67) des bétons étudiés.

Tableau 1.11 : Caractéristiques des ciments utilisés dans l'étude de la perméabilité [19]

Ciment	% d'ajout	Classe de résistance
LPC1	0	42.5R
LPC2	10	
LPC3	15	
LPC4	20	
LPC5	20	32.5R
LPC6	25	
LPC7	35	

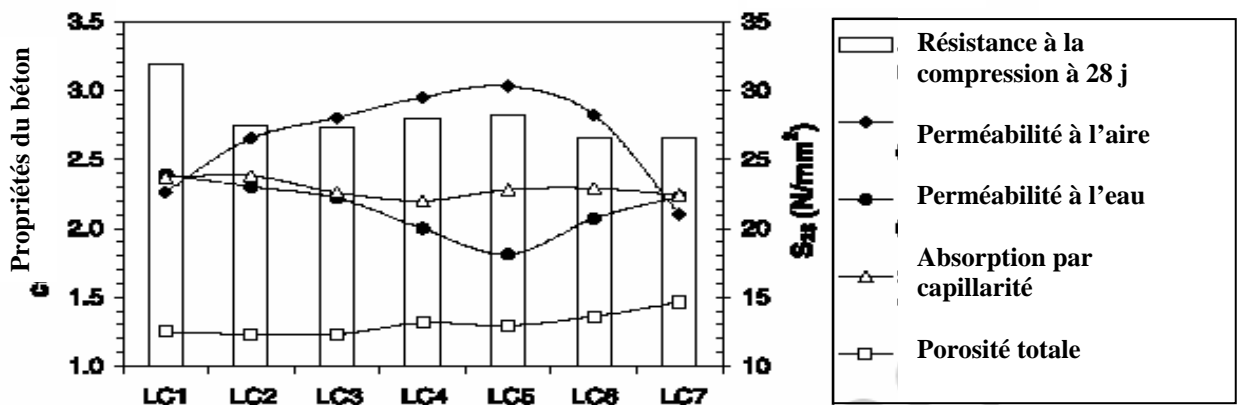


Figure 1.12 : Effet d'ajout calcaire sur la perméabilité et la porosité du béton [19].

ii) Résistance aux sulfates

a) Mécanisme d'attaque

Les sulfates peuvent se trouver dans plusieurs milieux comme l'eau de mer, les eaux souterraines, les eaux usées industrielles et dans certains sous-produits industriels [9]. L'action des sulfates peut prendre la forme d'une expansion du béton suite à la formation de

produits expansifs et/ou la perte des propriétés liantes des CSH du ciment. Les expansions peuvent causer des dommages structuraux considérables dans un laps de temps relativement court (10 à 15 ans). Lorsque le béton se fissure, la perméabilité augmente et l'eau agressive peut pénétrer plus facilement, ce qui accélère le rythme de destruction. L'action des sulfates peut aussi engendrer une perte de résistance et une perte de masse du béton en surface [9]. Les expansions peuvent résulter de la formation d'ettringite secondaire ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$) :

i) Formation de gypse secondaire (substitution ionique entre la portlandite et les sulfates).

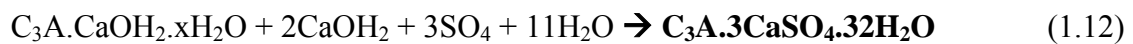
Elle s'établit dans le cas du sulfate de sodium selon la réaction suivante :



ii) formation d'ettringite secondaire à partir du C_3A résiduel :



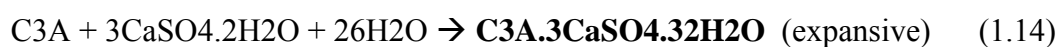
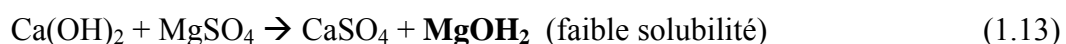
Ou à partir des aluminates hydratés:



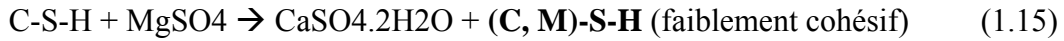
Ces réactions dépendent de la composition de la solution interstitielle, particulièrement de la concentration en portlandite. La précipitation rapide de l'ettringite conduit à la formation de cristaux très fins (ettringite non fibreuse de nature colloïdale) dont le volume molaire est de 3 à 8 fois supérieur (suivant qu'il s'agit du C_3A ou du C_4AH_{13}) au volume du solide initial.

Le sulfate de magnésium est très agressif car il donne une double action, de formation d'ettringite et de substitution des ions Ca^{++} en Mg^{++} .

i) Formation de produit expansif



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



b) Influence de l'ajout calcaire dans l'attaque des sulfates

L'attaque des sulfates semble être régie par le contenu du ciment en C_3A et ce quel que soit le type du filler ou la résistance du ciment. KARPINSKI [32] a trouvé que l'addition des fines calcaires a eu comme conséquence un béton de résistance aux sulfates améliorée. Il suggère que cette amélioration est due à la diminution de la perméabilité du béton provoqué par l'utilisation des fillers calcaires. CHATTERJI et JEFFER [32] ont suggéré que bien que l'addition du CaCO_3 n'affecte pas la formation de l'ettringite, elle diminue la quantité de monosulfate, réduisant ainsi l'expansion du ciment Portland.

SOROKA [51] a montré qu'un ciment avec filler CaCO_3 saturé dans une solution contenant 5% Na_2SO_4 commence à se fissurer après 10 -16 semaines au lieu de 6 jours pour un filler à base de fluorure de calcium. Après 150 jours d'immersion, la fissuration est restée très fine et à peine évidente, alors que le mortier de référence atteignait une étape avancée de détérioration.

GONZALEZ [33] a analysé l'effet de variation du type du ciment et en particulier la composition chimique du clinker (C_3S et C_3A) et le pourcentage de calcaire sur l'expansion et la résistance mécanique, dans une solution de 5% de Na_2SO_4 (Figures 1.13 et 1.14).

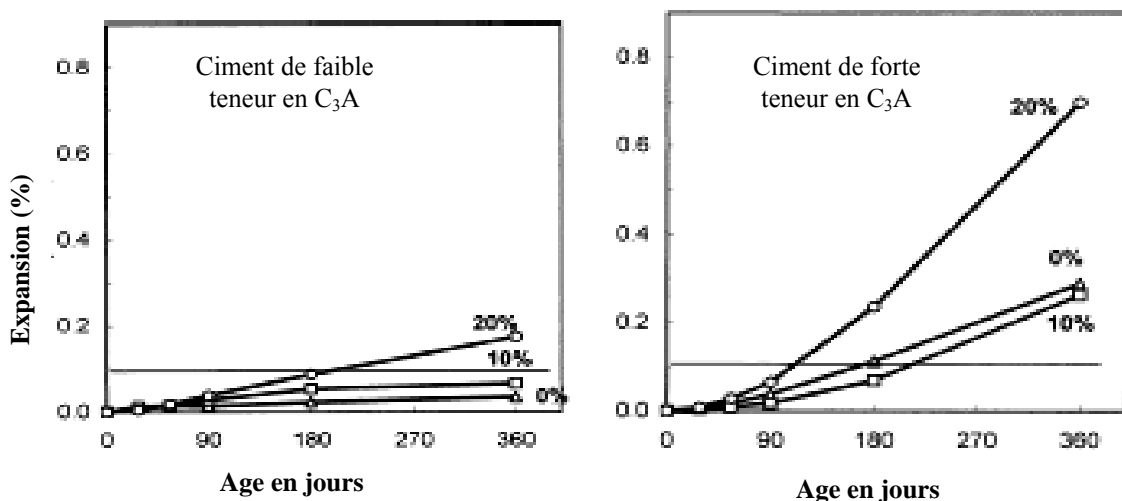


Figure 1.13 : Expansion des mortiers après 360 jours d'immersion dans une solution de sulfate de sodium [33]

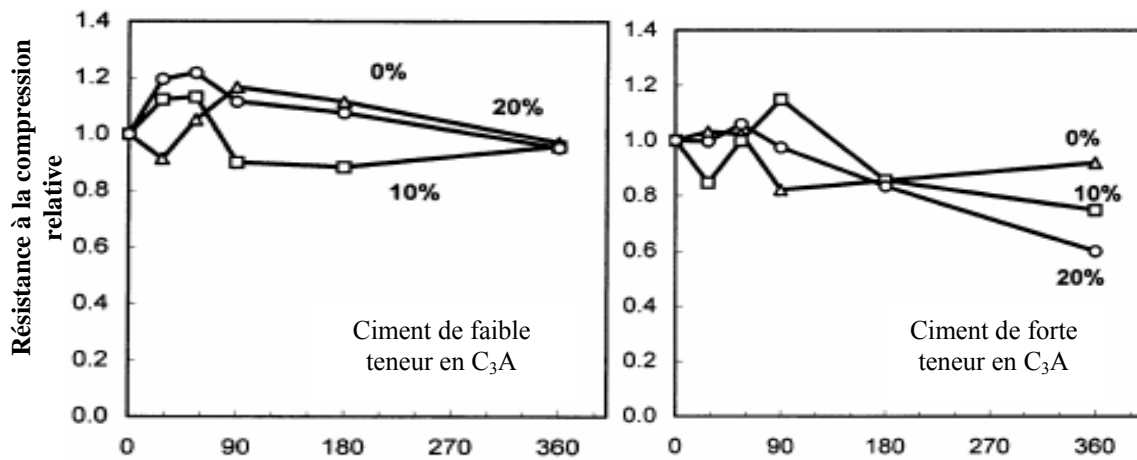


Figure 1.14 : Résistance à la compression des éprouvettes dans la solution de sulfate par rapport à celles des éprouvettes conservées dans l'eau [33].

Ces résultats montrent que l'ajout de 10% de calcaire conduit à une amélioration de la performance des ciments à l'attaque des sulfates. Tandis que 20% d'ajout calcaire cause des effets néfastes sur la résistance aux sulfates. Ce comportement peut être expliqué par les changements du degré d'hydratation, de la porosité capillaire, et du type de produits d'hydratation produits en présence du calcaire

La température de conservation des mortiers pourrait influencé le mécanisme d'attaque des sulfates. BARKER [34] a montré qu'un ciment Portland de type II et un ciment avec 15% d'ajout calcaire ont la même vulnérabilité à l'attaque des sulfates à 5°C. Néanmoins le mode d'attaque était différent. En effet des quantités substantielles de thaumasite, ainsi que d'ettringite était présent dans les couches extérieures des mortiers avec le ciment au calcaire détériorés, tandis que la détérioration des mortiers au ciment Portland était due seulement à la présence d'ettringite.

Bien que la formation de thaumasite dans l'attaque de sulfate des mortiers et bétons avec ciment Portland ait été rapportée par discontinuité pendant plus de 30 années, c'est tout récemment qu'on a suspecté son occurrence pour être répandue, particulièrement en conditions humides et fraîches [35].

La Thaumasite est un silicate-sulfate-carbonate de calcium hydraté ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) qui peut se former en béton par la réaction des silicate de

calcium hydratée (C-S-H) avec les sulfates en présence des ions de carbonate. Le processus se produit seulement dans des environnements très humides ou à de basses températures [36]. La conversion de CSH en thaumasite a comme conséquence une perte de masse obligatoire et par conséquent la perte de l'intégrité du béton. Des travaux plus récents ont montré que les ciments au calcaire (contenant plus de 5% de calcaire) sont des ciment de faible résistance à l'attaque de la thaumasite [37-40].

iii) Diffusion des ions chlores

La pénétration des ions chlores dépend principalement de la résistance du béton et à sa perméabilité. La microfissuration et les pores ouverts sont les chemins préférés pour la migration des ions chlores. Pour un béton peu perméable, avec une compacité élevée, les réactions chimiques entre les ions chlore et la pâte de ciment sont négligeables [16].

La présence des fillers calcaire dans le béton n'a que très peu d'influence sur le coefficient de diffusion des ions chlores [16, 20, 41]. Néanmoins, BONAVETTI et al [30] ont montré que la profondeur de la pénétration des ions chlores augmente avec l'augmentation du pourcentage de calcaire (Figure 1.15). Selon eux, cette augmentation est due à la prépondérance de l'effet de dilution sur l'accélération d'hydratation du à la présence des fillers calcaires.

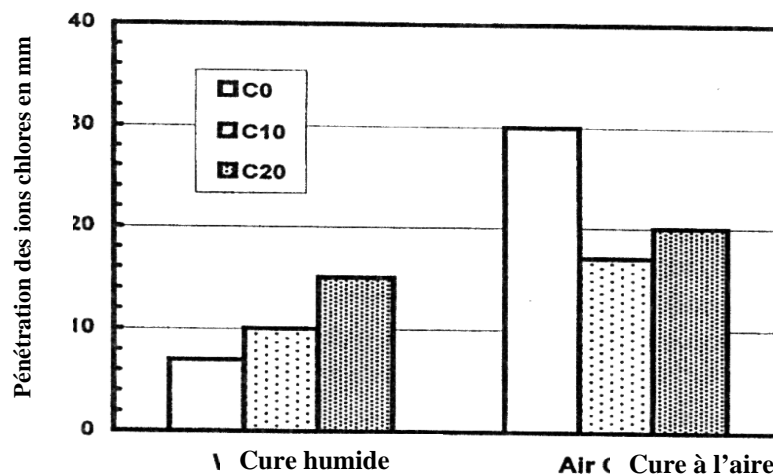


Figure 1.15 : Pénétration des ions chlores des béton après 45 jours d'immersion dans une solution avec 3% de Na Cl [41].

iv) Profondeur de carbonatation

La progression de la profondeur de carbonatation est un facteur critique et déterminant de la durée de vie du béton armé. Dans des atmosphères humides, la

carbonatation s'arrête au niveau de la surface, et la porosité de la surface devient faible pour tous les types de ciment. Par contre dans une atmosphère sèche la profondeur de carbonatation dépend seulement de la porosité de la pâte.

Selon KRELL [16], la profondeur de carbonatation augmente de manière significative pour les ciments composés au calcaire. Par contre, BARON et al [16], affirment que la présence du calcaire dans le ciment ne produit aucun effet sur la profondeur de carbonatation. TEZUKA et al [18] ont trouvé que la profondeur de carbonatation pour des mortiers contenant jusqu'à 10% de calcaire est comparables à ceux des mortiers avec ciment Portland.

La figure 1.16 montre la profondeur de la carbonatation pour des bétons fabriqués avec un rapport E/C d'environ 0.60 et conservés à l'eau pendant 6 jours suivie d'une exposition à une H.R de 65% et à 20 °C pendant trois années.

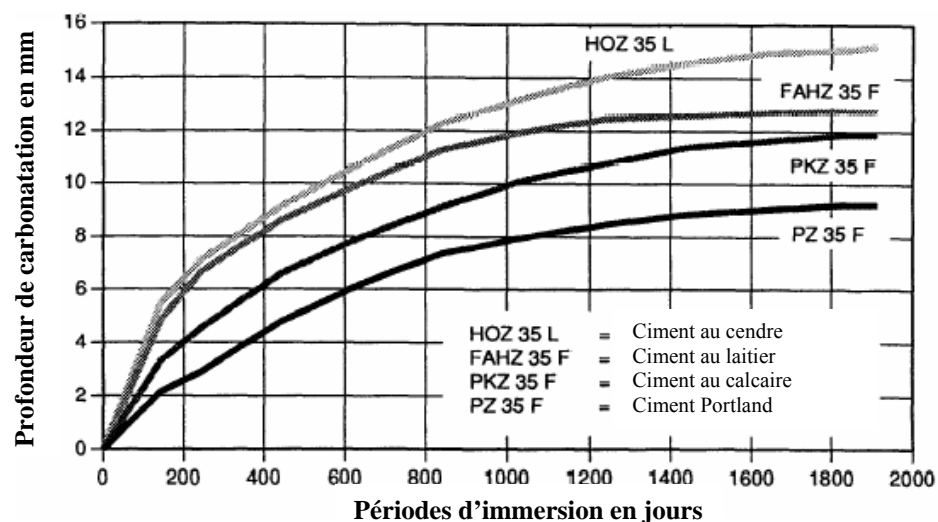


Figure 1.16 : Profondeur de carbonatation des bétons faits à partir de différents ciments, et conservés à 20 °C et 65% d'H.R pendant trois années. Le ciment PKZ35 contient entre 13 et 17% de calcaire [18].

Ces résultats montrent l'effet négatif du ciment avec 13-17% de calcaire sur la profondeur de carbonatation par rapport à un ciment sans ajout.

v) Le gel dégel

La résistance au gel dégel n'est pas en particulier affectée à moins que quand la teneur en filler soit au-dessus de 15% [16]. Si le rapport E/C demeure constant, la présence des fillers calcaire est avantageuse si le facteur d'espacement de bulles d'air entraînées

diminue. Dans la pratique, l'utilisation d'un faible rapport Eau/Liant dans un environnement agressif présente une durabilité comparable aux mélanges conventionnels de même résistance.

Maihotra [16] a trouvé que si on fournit une correcte quantité d'air entraîné (adjuvant entraîneur d'air) aux bétons, les ciments avec ajouts se comportent comme ceux sans ajouts. La protection contre les cycles gel-dégel doit, dans tous les cas, être réalisée en employant un réseau des bulles d'air".

1.5 Conclusion

L'étude bibliographique a montré que le calcaire offre une répartition granulométrique plus large des ciments au calcaire et par conséquent améliore l'ouvrabilité et diminue le ressuage des mortiers et bétons à base de ciment au calcaire. Les additions calcaire ne sont pas des additifs inertes: le CaCO_3 réagit avec le C_3A du ciment en formant du monocarboaluminate. Cependant, l'effet pratique de l'ajout calcaire est plus physique, en améliorant l'empilement des grains du ciment, fournissant ainsi un site de nucléation pour les produits d'hydratation du clinker. La durabilité des ciments avec ajout calcaire semble peu étudiée et les avis divergent sur l'effet calcaire sur la résistance des ciments aux différents agents agressifs.

CHAPITRE 3

ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, les résultats des essais expérimentaux, réalisés sur des mortiers à base de ciment avec et sans ajout calcaire sont présentés. Une analyse sommaire et des tentatives d'interprétation et d'explication des ces résultats sont donnés.

3.2 Essais physiques

3.2.1 Consistance normale

Les mesures de la consistance normale sur pâtes de ciment sont regroupées dans la Figure 3.1.

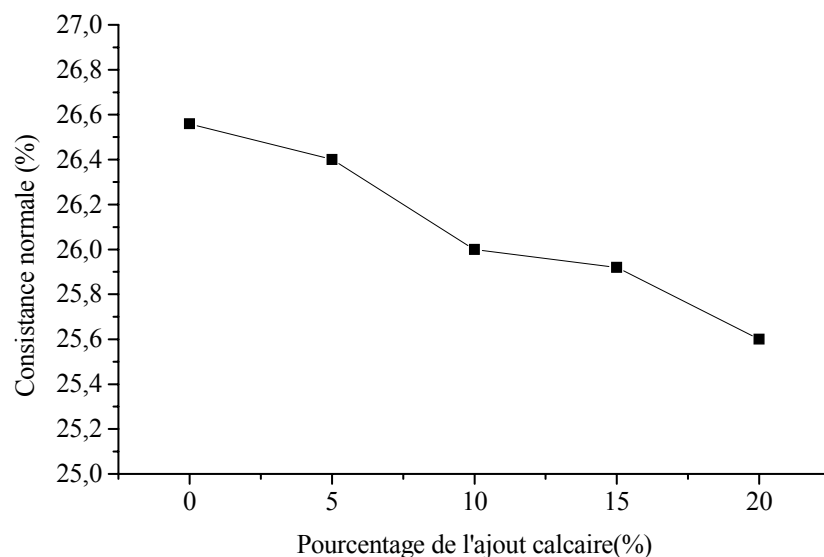


Figure 3.1 : Evolution de la consistance normale en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire.

Du fait de leurs finesses supérieures à celles des ciments sans ajout, les ciments avec ajout calcaire auront tendance d'accroître la quantité d'eau de mouillage des particules, donc, devrait conduire à un accroissement de la demande en eau. Cependant, au regard de la figure 3.1, on observe l'effet inverse. En effet, la quantité d'eau, nécessaire pour l'obtention d'une consistance normale d'un ciment avec ajout calcaire est inférieure à celle nécessaire pour un ciment sans ajout. Cette réduction de la demande en eau est d'autant plus importante que le pourcentage d'ajout calcaire augmente. Ainsi, on enregistre une réduction de 2.11 et 3.61% pour 10 et 20% d'ajout calcaire par rapport à un ciment

sans ajout. Ce comportement, des ciments avec ajout calcaire vis-à-vis de la consistance normale, peut être interprété comme suit :

L'incorporation des fines calcaires ($4100 \text{ cm}^2/\text{g}$) tend à élargir la répartition granulométrique du ciment avec ajout calcaire. De ce fait, les particules fines déplaceront une partie d'eau des vides entre les particules les plus brutes du ciment, la rendant disponible comme " lubrifiant interne additionnel " [18]. Ainsi la demande en eau sera diminuée avec l'augmentation de l'ajout calcaire. Donc, cet effet physique, compense d'une part l'accroissement de la demande en eau, due à l'augmentation de la finesse, et génère d'autre part une réduction de cette demande en eau. Ce résultat concorde avec ceux de KENAI et al [44], qui ont trouvé une réduction de la demande en eau de 0.74% pour un ciment avec 20% d'ajout calcaire par rapport au ciment témoin.

3.2.2 Temps de prise

La figure 3.2 présente le début et fin de prise des pâtes de ciment avec et sans ajout calcaire

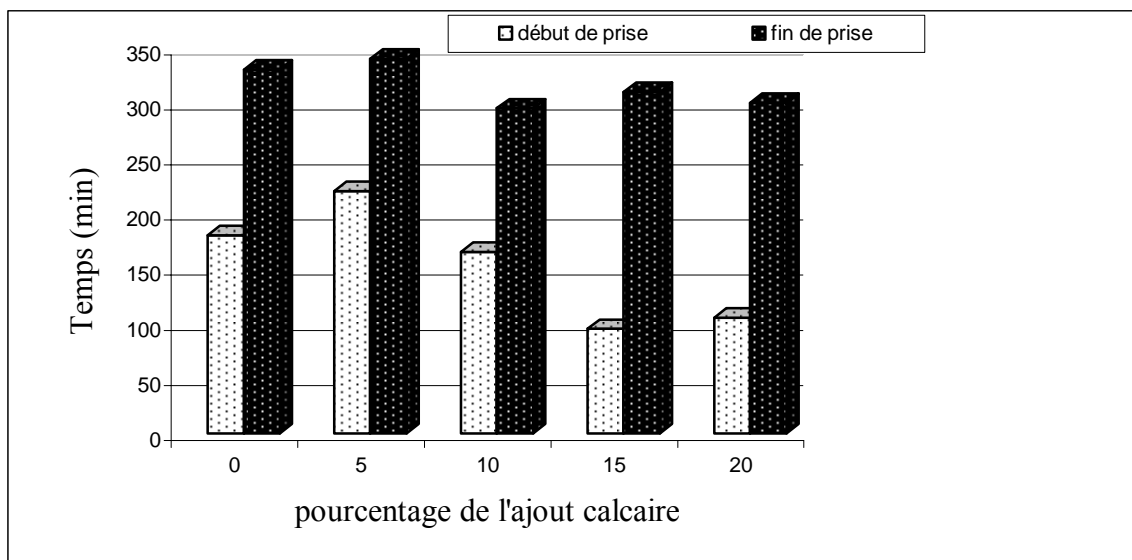


Figure 3.2 : Evolution du temps de prise en fonction du pourcentage de l'ajouts calcaire.

D'après la figure 3.2, on constate qu'à partir de 10% d'ajout calcaire, le début de prise des ciments avec ajout est nettement inférieur à celui du ciment sans ajout. Cette diminution est probablement due à la réaction entre le CaCO_3 du calcaire et les C_3A du ciment qui donne un effet d'accélération de la prise. Cependant, pour tous les ciments utilisés, on peut voir que le temps de début de prise reste conforme aux normes qui exigent un minimum de 60 minutes pour les ciments de classes de résistance de 42.5 et

52.5 [8]. KENAI et al [44], ont constaté une faible variation du temps de prise avec le changement du pourcentage d'ajout calcaire. Tandis que, RAMACHANDRAN et ZHANG [45], ont observé une accélération de la prise du ciment en présence d'ajout calcaire.

3.3 Evolution de la densité en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire

Les résultats présentés dans la figure 4.3 montrent l'évolution de la densité apparente des éprouvettes avec et sans ajout calcaire et cela après 28 et 90j de conservation dans l'eau à 20 °C.

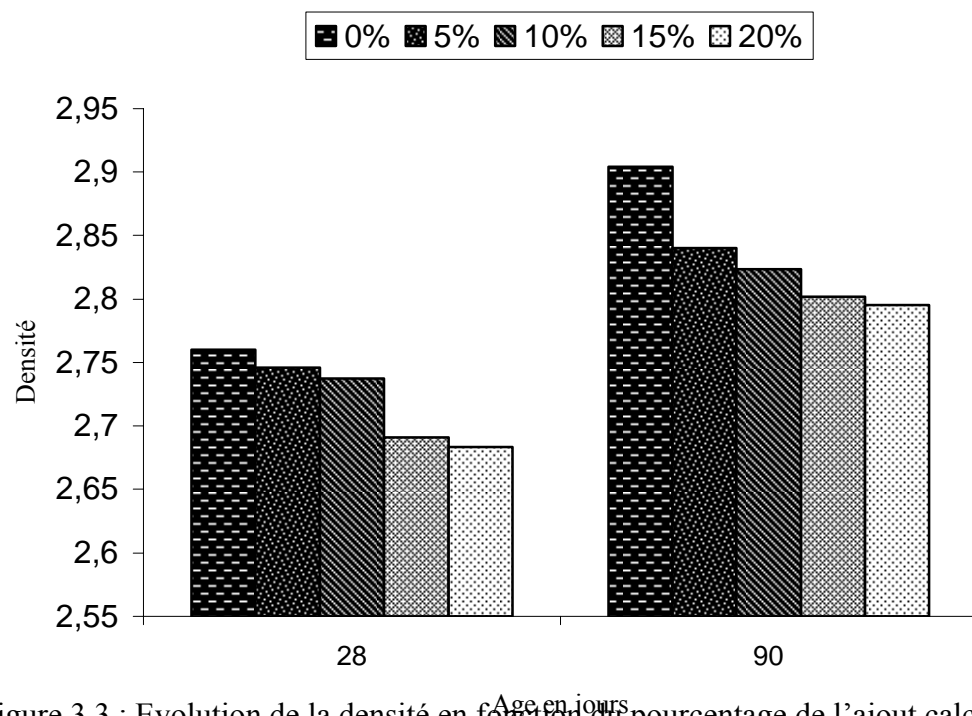


Figure 3.3 : Evolution de la densité en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire

D'après la figure 3.3 on remarque que la densité des mortiers par rapport au mortier témoin diminue au fur et à mesure que le pourcentage d'ajouts augmente. Néanmoins, le taux de diminution qui est de l'ordre de 3% pour 20% d'ajouts calcaire à 90 jours de conservation est faible. Par conséquent l'influence de l'ajout calcaire peut être considéré comme négligeable sur la densité des mortiers.

3.4 Essais mécaniques

3.4.1 Résistance à la compression

a) Développement en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire

Les résultats de la résistance à la compression des éprouvettes conservées dans l'eau à l'intérieur du laboratoire (100 % H.R, 20°C) en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire, sont regroupés dans le tableau 3.1 et représentés dans les figures 3.4 et 3.5. A l'issu de ces résultats, on peut observé que la résistance à la compression augmente avec l'âge (Figure. 3.4) et cela pour les ciments avec et sans ajout calcaire. Cette augmentation est due au développement de l'hydratation en fonction du temps.

L'influence du pourcentage de l'ajout calcaire sur la résistance à la compression (Figure 3.5) reflète des aspects intéressants et notamment à jeune âge. A deux jours de conservation, la résistance à la compression diminue avec l'augmentation de l'ajout calcaire par rapport au ciment témoin. Cette diminution est de l'ordre de 15% et 24% pour 5 et 10% d'ajout et devient plus importante pour 15 et 20 % d'ajout. Après 7 jours de conservation, l'effet d'ajout calcaire semble être positif et cela pour 5% d'ajout (une augmentation d'environ 4% est constatée). Par ailleurs, on enregistre des diminutions de la résistance à la compression de 4, 20 et 27% pour 10, 15 et 20% d'ajout. Toutefois, ces diminutions sont moins importantes que celles obtenus à 2 jours de conservation. A long terme (28 et 90 jours), une diminution de la résistance à la compression avec l'augmentation du pourcentage de l'ajout calcaire est aussi observée. Cependant, en quantifiant les rapports R_{2j}/R_{7j} et R_{7j}/R_{28j} (Tableau 3.2), on peut constater que le développement de la résistance à 7 jours est plus rapide pour les ciments avec ajout calcaire. A 28 jours, la résistance à la compression se développe moins rapidement à mesure que le pourcentage d'ajout augmente.

Tableau 3.2 : Variation des rapports R_{2j}/R_{28j} et R_{7j}/R_{28j} en fonction de l'ajout calcaire.

% d'ajout	0	5	10	15	20
R_{2j}/R_{7j}	0.51	0.42	0.40	0.39	0.38
R_{7j}/R_{28j}	0.63	0.70	0.73	0.68	0.63

Tableau 3.1 : Résistance à la compression des éprouvettes curées à 100% d'H.R et 20°C (MPa).

% d'ajout	2 jours	7 jours	28 jours	90 jours
0	11,31 12,12 12,93 12,00 12,62 12,25	23,43 22,43 25,31 23,56 24,75 22,12	36,81 38,37 37,93 36,93 37,12 36,68	51,06 50,18 49,75 48,93 50,06 49,62
	$\bar{X} = 12,21$ $\sigma = 0,55$	$X = 23,60$ $\sigma = 1,25$	$X = 37,31$ $\sigma = 0,68$	$X = 49,93$ $\sigma = 0,70$
5	9,25 10,83 10,43 10,37 11,25 9,87	25,43 22,62 24,68 - 24,75 24,87	33,62 34,87 33,81 35,12 34,75 34,87	46,12 41,12 41,81 43,81 48,68 45,62
	$\bar{X} = 10,33$ $\sigma = 0,70$	$X = 24,48$ $\sigma = 1,07$	$X = 34,51$ $\sigma = 0,62$	$X = 44,53$ $\sigma = 2,84$
10	10,00 9,31 9,68 9,25 8,31 8,68	22,62 24,75 21,68 21,50 23,12 22,50	29,31 32,43 29,43 29,56 30,62 33,56	39,62 38,12 41,75 39,50 38,81 38,50
	$\bar{X} = 9,21$ $\sigma = 0,62$	$X = 22,67$ $\sigma = 1,17$	$X = 30,82$ $\sigma = 1,79$	$X = 39,385$ $\sigma = 1,29$
15	7,93 7,12 8,50 6,56 6,87 7,06	19,687 18,187 19,187 19,312 18,750	27,43 27,68 27,56 27,68 27,12 28,31	38,75 38,56 37,37 39,06 40,18 38,06
	$\bar{X} = 7,34$ $\sigma = 0,72$	$X = 18,89$ $\sigma = 0,50$	$X = 27,64$ $\sigma = 0,39$	$X = 38,66$ $\sigma = 0,95$
20	6,93 7,18 6,12 7,31 6,25 5,93	16,31 18,50 17,50 16,75 - -	27,75 27,00 26,62 27,62 27,25 27,31	34,56 34,50 34,00 32,68 33,00 35,37
	$\bar{X} = 6,62$ $\sigma = 0,59$	$X = 17,26$ $\sigma = 0,95$	$X = 27,26$ $\sigma = 0,41$	$X = 34,02$ $\sigma = 1,02$

\bar{X} : Moyenne,
 σ : Ecart type

Ces résultats sont en concordance avec plusieurs études [17, 22, 28] lesquelles, ont montré un développement rapide de la résistance à la compression des ciments aux calcaires, à jeune âge et des diminutions de résistance à 28 jours.

L'augmentation de la résistance à jeune âge est due selon BORGHOLM [28] à l'hydratation accélérée de l'alite du ciment en présence du calcaire. En effet, il est montré par calorimétrie, que l'hydratation du silicate tricalcique (C_3S) est plus rapide en présence du calcaire [21]. Dans un tel cas, le calcaire n'entre dans aucune réaction chimique. L'accélération de l'hydratation du silicate tricalcique est due à un effet physique dit de «Nucléation hétérogène» où la germination du silicate de calcium hydraté (C-S-H) se produit plus facilement au contact des grains de calcaire. Cette germination entraîne une précipitation plus rapide des C-S-H et donc, aussi de la portlandite $Ca(OH)_2$ et par conséquent une augmentation de la résistance. D'autre part, une autre interaction peut être susceptible d'affecter positivement la résistance à la compression ; c'est l'effet liant qui est constitué par la possibilité du calcaire ($CaCO_3$) de former au contact de la phase aluminates (C_3A , C_4AH_{13} , ...) de composés dits carboaluminates. Ces composés contribueraient à la résistance mécanique. Cet effet se manifeste à tout âge (au moins à partir de 7 jours) [23] et dépend bien sûr de la teneur de C_3A du ciment.

La diminution de la résistance à long terme avec l'augmentation de l'ajout est due principalement à la diminution de la quantité du clinker dans le ciment. Un autre effet *négatif* du à la présence du calcaire, peut aussi expliquer cette diminution à savoir « l'effet de dilution ». Dans ce cas, ces deux effets négatifs sur la résistance à la compression semblent prendre le dessus sur les effets positifs dus à la présence du calcaire à savoir ; l'effet d'accélération et l'effet liant. Bien entendu quelle que soit la contribution à la résistance apportée par la réaction du calcaire avec la phase aluminates du ciment, la perte de la résistance due à la diminution de la quantité du clinker ne peut être totalement compensée. Notons qu'un broyage plus fin du ciment peut compenser les pertes de résistances dues à la dilution provoquée par la présence du calcaire [18].

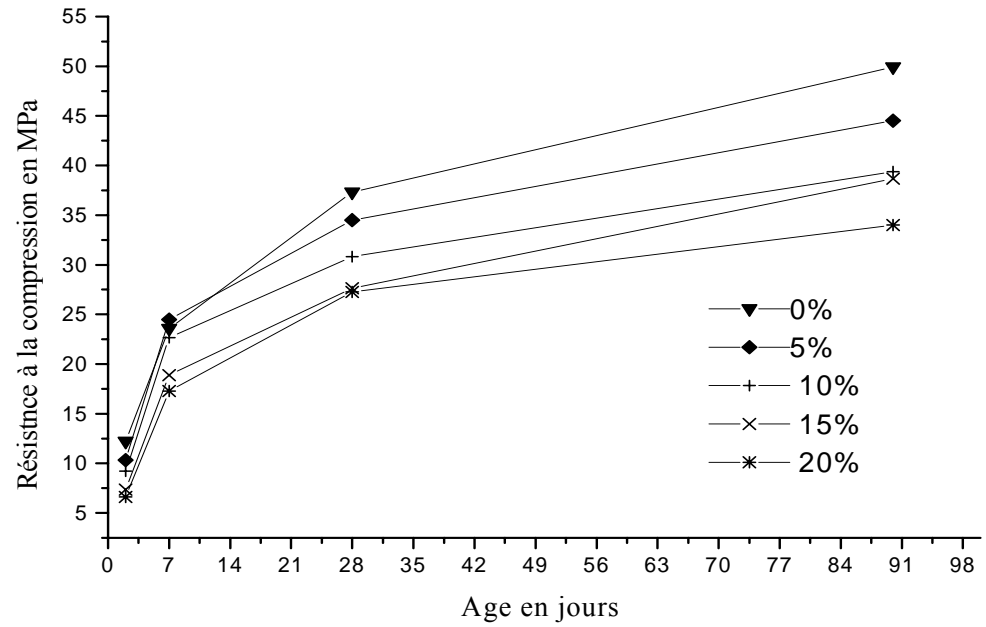


Figure 3.4 : Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge.

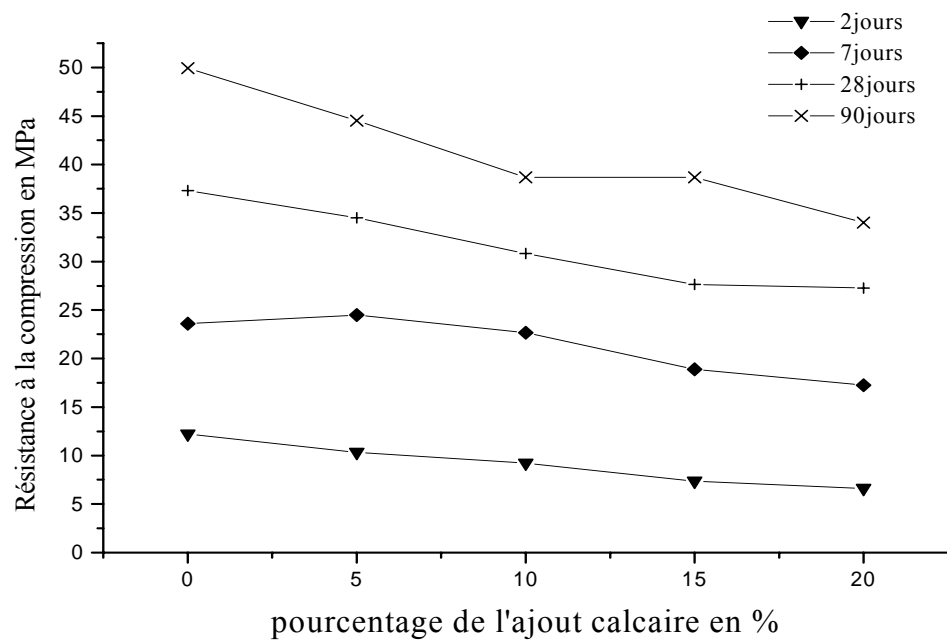


Figure 3.5 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire (100% H.R, 20°C).

b) Effet du climat chaud

Les résultats de la résistance à la compression des éprouvettes conservées à l'air libre sur le toit du laboratoire en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire sont consignés dans le tableau 3.3 et représentés dans la figure 3.6.

Tableau 3.3 : Résistance à la compression des éprouvettes conservées au toit du laboratoire (MPa).

% d'ajout	2 jours	7 jours	28 jours
0	21,75	26,12	29,00
	20,43	23,06	34,06
	22,81	21,25	28,56
	20,50	26,37	30,62
	20,62	25,62	38,56
	20,31	26,12	35,43
	$\bar{X} = 21,07$ $\sigma = 1,00$	$X = 24,76$ $\sigma = 2,11$	$X = 31,53$ $\Sigma = 3,07$
5	19,62	22,25	29,12
	19,31	19,93	25,93
	17,75	19,50	26,68
	18,06	19,50	30,31
	19,31	19,93	27,93
	18,75	23,18	28,37
	$\bar{X} = 18,80$ $\sigma = 0,75$	$X = 20,72$ $\sigma = 1,58$	$X = 28,06$ $\sigma = 1,59$
10	16,81	19,62	28,18
	18,50	21,62	26,93
	16,56	19,62	25,81
	17,81	16,56	25,62
	17,93	20,62	30,31
	-	18,68	30,00
	$\bar{X} = 17,52$ $\sigma = 0,81$	$X = 19,61$ $\sigma = 1,89$	$X = 27,81$ $\sigma = 2,03$

\bar{X} : Moyenne

σ : Ecart type

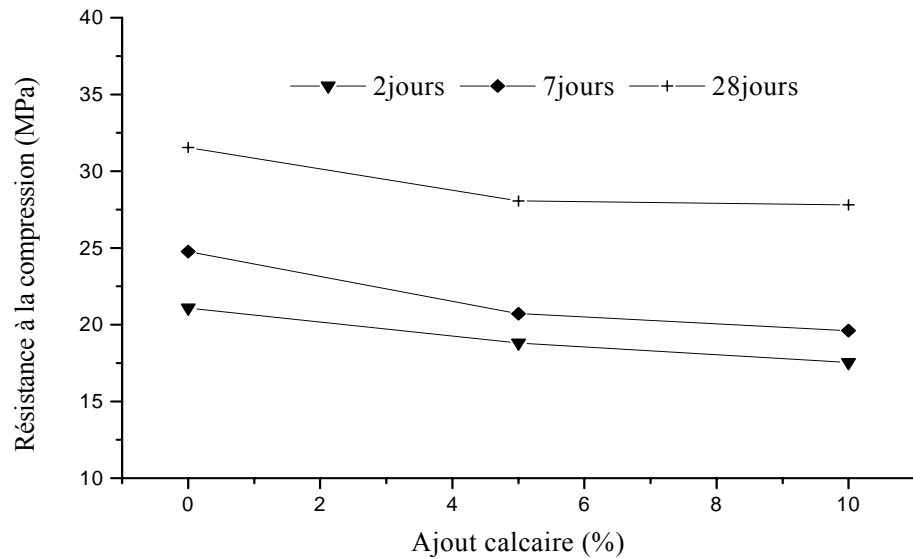


Figure 3.6 : Evolution de la résistance à la compression des éprouvettes conservées sur le toit du laboratoire en été.

On constate que pour tous les ciments, la résistance à la compression, après 7 et 28 jours de conservation en climat chaud est nettement inférieure à celle des mortiers conservés à l'eau à 20°C. Cependant, à 2 jours de conservation à l'air libre, la résistance à la compression qui varie entre 17 et 23 MPa, est supérieure à celle des éprouvettes conservées à l'eau à 20°C (6 à 12,50 MPa). Ces résultats reflètent le comportement typique de l'hydratation du ciment en forte température (32 à 40°C). En effet, cette température élevée favorise et accélère l'hydratation du ciment à très jeune âge. Les faibles résistances obtenues à long terme (28 jours) sont probablement dues à l'absence de cure humide et par conséquent, le processus d'hydratation est ralenti avant que les pores ne soient remplis par les produits d'hydratation [46].

On remarque que la diminution de la résistance à la compression, due à la présence du calcaire est plus faible que celle constatée dans les éprouvettes curées dans l'eau. A titre indicatif ; en climat chaud, après 28 jours de conservation on a une diminution de résistance par rapport au ciment sans ajout de 11,80% pour 10% d'ajouts calcaire. Par contre la diminution de résistances des éprouvettes conservées à l'eau pour la même quantité d'ajout est de l'ordre de 17,40%. Cet effet s'explique par le fait que pour tous les ciments étudiés en climat chaud, le potentiel hydraulique du clinker n'est pas exploité à son maximum. Cela a pour cause, le faible taux d'humidité relative, due à l'absence de cure.

3.4.2 Résistance à la flexion

a) Développement en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire

Les résultats de la résistance à la flexion des éprouvettes conservées dans l'eau à l'intérieur du laboratoire (100 % H.R, 20°C) en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire, sont regroupés dans le tableau 3.4 et les figures 3.7 et 3.8.

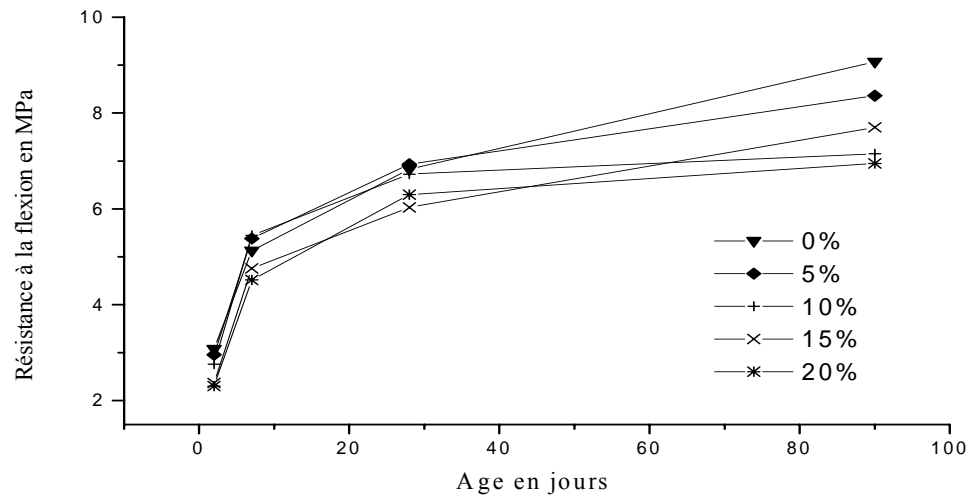


Figure 3.7 : Evolution de la résistance à la flexion des éprouvettes conservées à l'eau à 20°C.

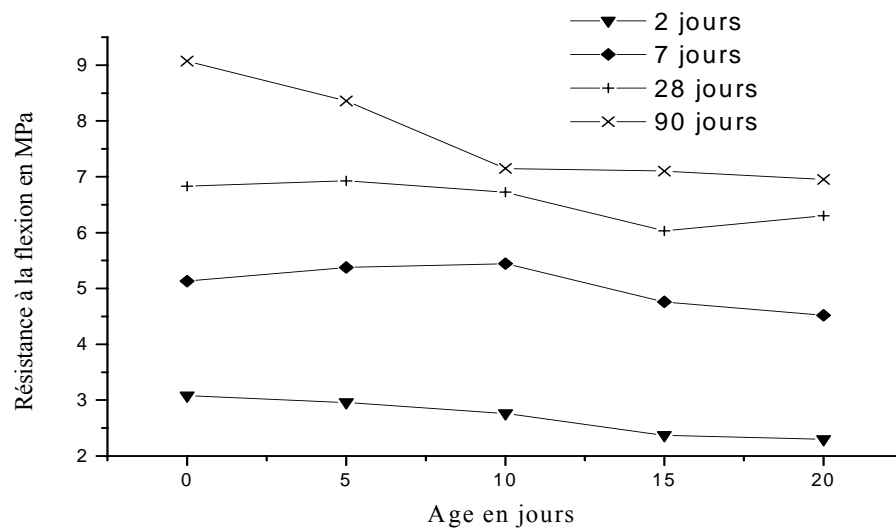


Figure 3.8 : Effet du calcaire sur la résistance à la flexion des éprouvettes conservées dans l'eau à 20°C.

Tableau 3.4 : Résistance à la flexion pour des éprouvettes curées dans l'eau à 20°C (MPa).

% d'ajout	Age de l'essai en jours			
	2	7	28	90
0	3,00	4,68	6,85	9,20
	3,25	5,37	6,90	9,20
	3,00	5,32	6,72	8,81
	$\bar{X} = 3,080$ $\sigma = 0,144$	$\bar{X} = 5,129$ $\sigma = 0,383$	$\bar{X} = 6,83$ $\sigma = 0,090$	$\bar{X} = 9,07$ $\sigma = 0,225$
5	3,00	5,80	6,72	6,75
	3,00	4,81	7,02	8,60
	2,87	5,525	7,05	7,62
	$\bar{X} = 2,958$ $\sigma = 0,072$	$\bar{X} = 5,379$ $\sigma = 0,909$	$\bar{X} = 6,930$ $\sigma = 0,181$	$\bar{X} = 8,36$ $\sigma = 0,980$
10	2,95	5,65	6,75	6,90
	2,85	5,06	6,42	7,81
	2,50	5,62	7,00	6,75
	$\bar{X} = 2,760$ $\sigma = 0,230$	$\bar{X} = 5,446$ $\sigma = 0,331$	$\bar{X} = 6,725$ $\sigma = 0,288$	$\bar{X} = 7,15$ $\sigma = 0,573$
15	2,31	5,05	6,42	7,81
	2,50	5,00	6,10	7,37
	2,31	4,25	5,57	7,93
	$\bar{X} = 2,370$ $\sigma = 0,110$	$\bar{X} = 4,760$ $\sigma = 0,448$	$\bar{X} = 6,030$ $\sigma = 0,429$	$\bar{X} = 7,10$ $\sigma = 0,294$
20	2,20	4,37	6,45	7,15
	2,35	4,87	5,95	-
	2,35	4,31	6,50	6,75
	$\bar{X} = 2,30$ $\sigma = 0,087$	$\bar{X} = 4,52$ $\sigma = 0,308$	$\bar{X} = 6,300$ $\sigma = 0,304$	$\bar{X} = 6,95$ $\sigma = 0,283$

Les résultats de la résistance à la flexion montrent un développement en fonction de l'âge similaire que celle observée avec la résistance à la compression. Ceci est dû à l'évolution de l'hydratation avec le temps.

Jusqu'à 28 jours, la résistance à la flexion ne semble pas subir de grands changements dus à la présence du calcaire. En effet, la diminution par rapport au ciment témoin à 2 jours est de l'ordre de 5 et 10% pour 5 et 10 % d'ajouts respectivement. A 7 jours, des augmentations de résistance de l'ordre de 5% et 6% pour 5 et 10% d'ajouts calcaires sont observées. Cependant, une diminution de 7% et 12% est observée pour 15% et 20% d'ajouts. Après 90 jours de conservation on constate une diminution de la résistance à la flexion avec l'augmentation de l'ajout. Cette diminution est assez

importante (21 et 28% pour 10 et 15% de calcaire). L'augmentation de la résistance à la flexion à 2 et 7 jours pour les ciments avec ajout calcaire est probablement due à l'hydratation accélérée du ciment en présence du calcaire «Nucléation hétérogène» [28]. La possibilité du calcaire de réagir avec la phase aluminatée du ciment, peut être aussi, susceptible d'améliorer la résistance à la flexion [23]. A jeune âge, ces deux interactions, semblent prendre le dessus sur la diminution de la quantité du clinker et l'effet de dilution, provoqués par l'ajout calcaire. A long terme, la diminution de la quantité du clinker dans les ciments avec ajout calcaire et l'effet de dilution sont probablement, les causes principales de la diminution de la résistance à la flexion. BONAVENTTI et al [30] ont constaté qu'un ciment avec 20% d'ajout calcaire a une résistance à la flexion à 28 jours plus faible que celle d'un ciment sans ajout. KENAI et al [44], ont observé une diminution à tout âge de la résistance à la flexion avec l'augmentation de l'ajout calcaire.

b) Effet du climat chaud

Les résultats de la résistance à la flexion des éprouvettes conservées à l'air libre sur le toit du laboratoire en fonction du pourcentage de l'ajout calcaire, sont regroupés dans le tableau 3.5 et présentés dans la figure 3.9.

Tableau 3.5 : Résistance à la flexion des éprouvettes conservées en climat chaud (MPa).

% d'ajout	2 jours	7 jours	28 jours
0	3,18 3,97 4,21	6,08 5,38 6,08	235 260 285
	$\bar{X} = 3,79$ $\sigma = 0,540$	$X = 5,85$ $\sigma = 0,405$	$X = 6,08$ $\sigma = 0,585$
5	4,09 3,97 3,62	5,33 3,74 5,35	5,14 5,85 4,91
	$\bar{X} = 3,90$ $\sigma = 0,244$	$X = 4,81$ $\sigma = 0,926$	$X = 5,30$ $\sigma = 0,487$
10	3,97 3,86 3,62	4,68 4,91 4,79	5,03 4,79 5,03
	$\bar{X} = 3,82$ $\sigma = 0,178$	$X = 4,79$ $\sigma = 0,117$	$X = 4,95$ $\sigma = 0,135$

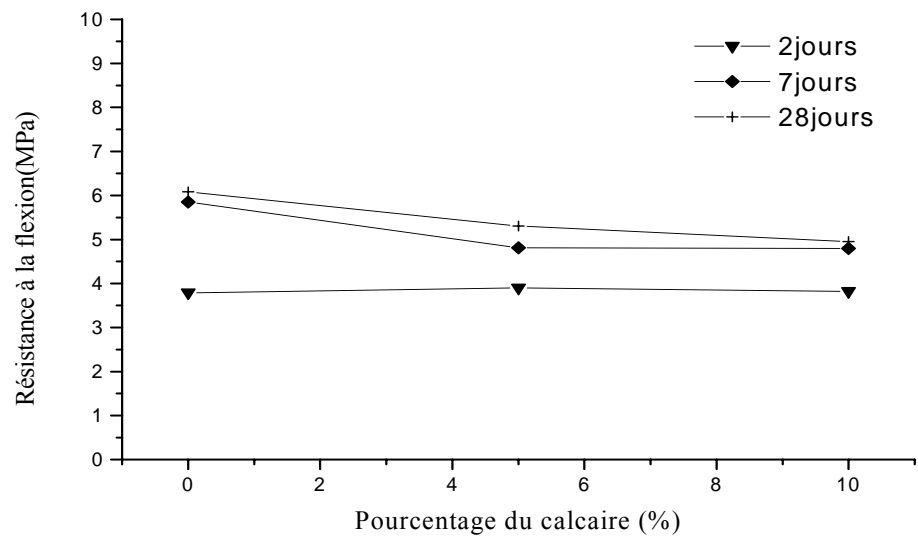


Figure 3.9. Evolution de la résistance à la flexion des éprouvettes conservées sur le toit du laboratoire (climat chaud).

Ces résultats montrent l'effet négatif du climat chaud sur la résistance à la flexion où son développement s'arrête pratiquement à l'âge de 7 jours. En effet l'augmentation de la résistance, entre 7 et 28 jours, pour les ciments étudiés est inférieure à 9%. Notons qu'il existe une faible diminution de la résistance à la flexion des ciments avec ajout calcaire par rapport à celle des ciments sans ajout. Ceci confirme les résultats d'autres chercheurs [46, 47]. La température élevée sur le toit du laboratoire, favorise et accélère l'hydratation du ciment à très jeune âge. La diminution du développement de la résistance à la flexion, après 7 jours est due au ralentissement du processus d'hydratation par la diminution d'humidité relative à moins de 80% [46].

3.4.3 Corrélation entre la résistance à compression et la résistance à la flexion

On se propose d'établir une corrélation entre la résistance à la compression et la résistance à la flexion des mortiers, confectionnés avec ou sans ajouts calcaire, pour les éprouvettes conservées dans les deux environnements de cure (Tableau 3.6).

Tableau 3.6 : Corrélation entre la résistance à la flexion et à la compression pour les deux environnements de cure.

Environnement de cure	Modèle	Equation	Coefficients	coefficient de corrélation
100 HR, 20°C	<i>Puissance.</i>	$R_c = aR_t^b$	a = 0.619 b = 0.680	R = 0.994
Climat chaud	<i>Puissance</i>	$R_c = aR_t^b$	a = 0.439 b = 0.755	R = 0.805

De nombreuses relations entre la résistance à la traction par flexion et la résistance à la compression ont été proposées par différents règlements :

- Le règlement Américain ACI propose la relation suivante :

$$R_t = 0,56R_c^{1/2} \quad (3.1)$$

- Le Règlement Français BEAL 83, propose une relation sous forme linéaire :

$$R_t = 0,6 + 0,06R_c \quad (3.2)$$

La courbe 3.10 illustre les courbes représentant les modèle proposés pour les ciment étudiés en comparaison avec les relations proposés par les règlements ACI et BAEL.

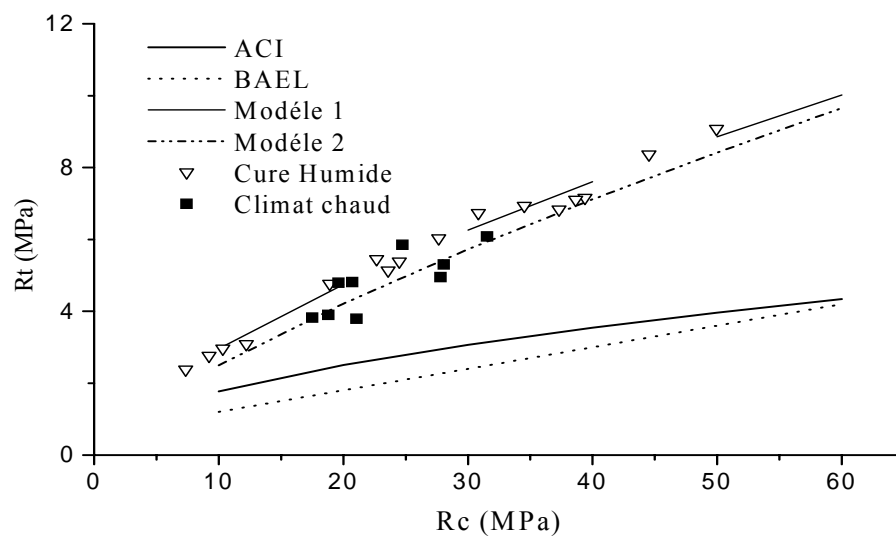


Figure 3.10 : Relation entre la résistance à la traction et la résistance à la compression.

De ces résultats, on constate que pour les deux environnements de cure, la résistance à la traction des ciments avec ajout calcaire est sous-estimée par les règlements ACI et BAEL.

3.4.4 Corrélation entre la résistance à la compression et la densité

Une corrélation entre la densité apparente 'D' et la résistance à la compression 'Rc' des mortiers avec et sans ajout calcaire est proposée par le modèle linéaire suivant :

$$R_c = -344.51 + 100.79 D \quad (3.3)$$

La courbe 3.11, représentant l'équation 3.3, montre que la résistance à la compression augmente avec l'augmentation de la densité pour tous les ciments étudiés et peut être estimée d'une façon satisfaisante par la relation linéaire proposée.

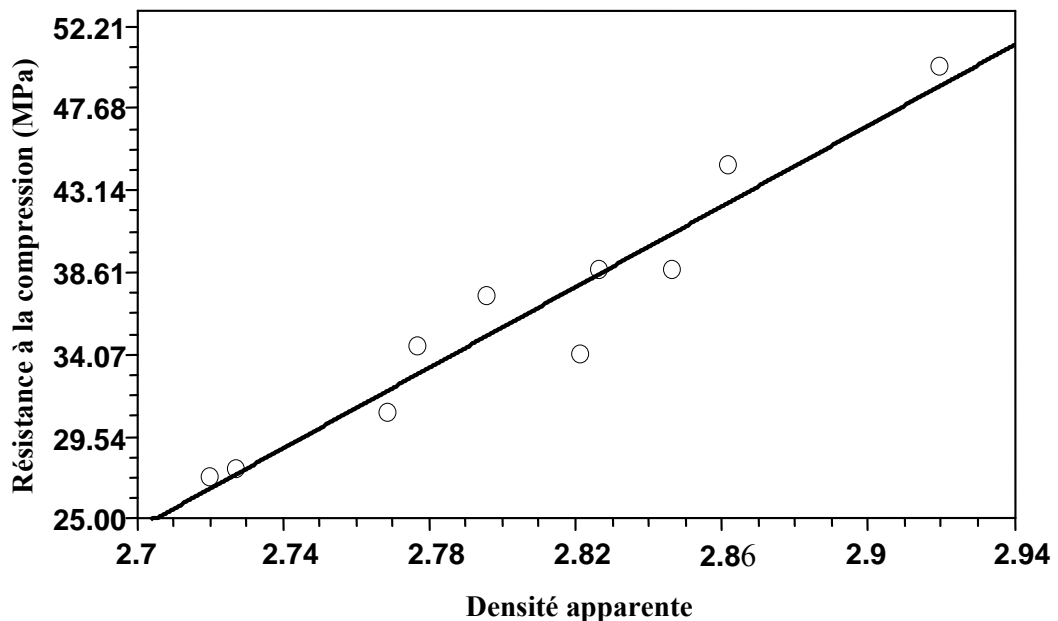


Figure 3.11 : Corrélation entre la résistance à la compression et la densité (Modèle linéaire) ; Coefficient de corrélation R= 0,962.

3.5 Absorption d'eau par immersion (porosité totale)

Les résultats concernant la capacité d'absorption d'eau massique sont présentés dans la figure 3.12. Cet essai permet d'avoir une idée approximative sur la porosité de mortiers confectionnés à partir des ciments avec et sans ajout calcaire.

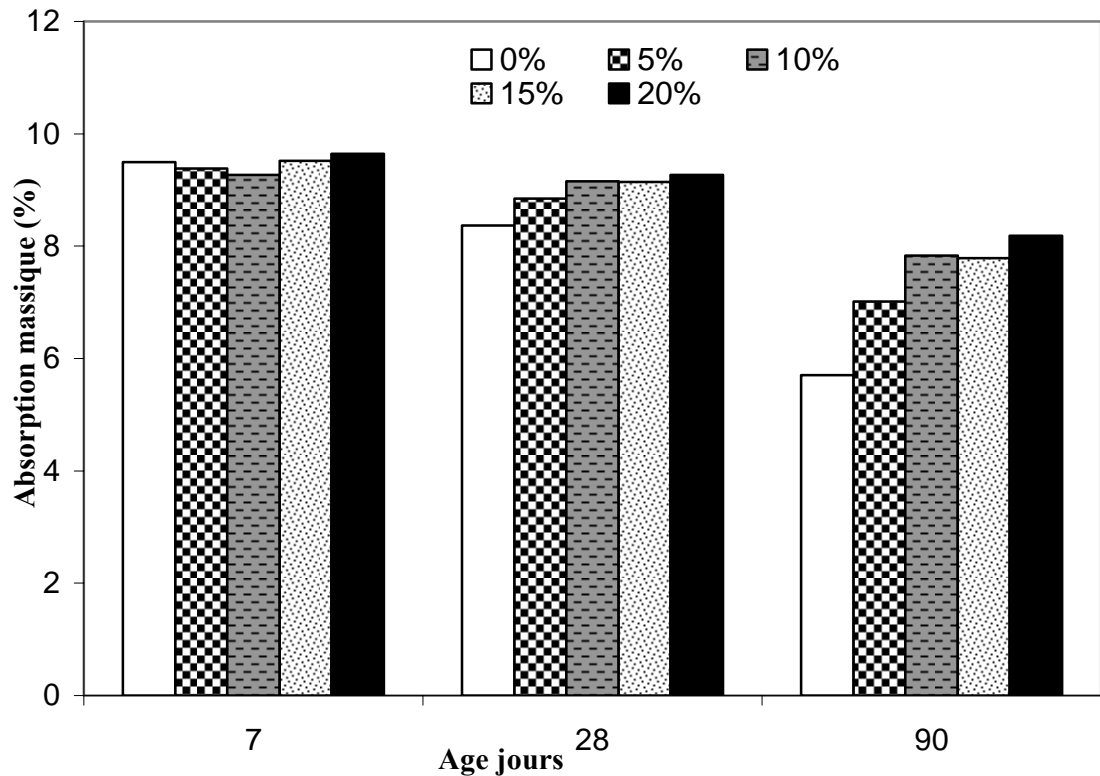


Figure 3.12 : Evolution de la porosité totale des éprouvettes conservées dans l'eau à 20°C.

Au vu de ces résultats, on peut constater que quel que soit le pourcentage d'ajout calcaire, la porosité diminue avec l'augmentation de l'âge des éprouvettes. Cette diminution est liée directement au remplissage des pores par les produits d'hydratation du ciment, qui s'établit progressivement avec l'âge.

A 7 jours, on peut voir que l'influence du pourcentage d'ajout calcaire sur la porosité est négligeable. En revanche, à long terme, une augmentation de la porosité est observée avec l'accroissement de la quantité de l'ajout calcaire. Cette augmentation est en relation directe avec les pertes de résistances mécaniques observées à long terme. En effet la porosité gouverne plusieurs propriétés des mortiers et notamment les résistances mécaniques [9].

TSIVILIS et al [35] ont montré que les bétons avec 15% d'addition calcaire ont une porosité plus élevée que celle des bétons sans addition. Par contre, un effet positif de l'addition calcaire sur la perméabilité à l'eau a été constaté. Ces variations sont dues à l'effet de dilution qui influence la distribution et le volume des pores.

3.5.1 Corrélation entre la résistance à la compression et la porosité

La résistance à la compression augmente avec l'âge en fonction que le volume de produit d'hydratation augmente, et donc à mesure que la porosité diminue. Pour cela, on peut dire que la porosité est une fonction inverse de la résistance à la compression. Cependant, il faut noter que FOLLIOT et BUIL [48] ont montré que la résistance à la compression est une fonction exponentielle de la porosité capillaire.

Dans notre étude, une corrélation linéaire est proposée entre la porosité (P) et la résistance à la compression (Rc) des mortiers avec et sans ajout calcaire. Cette relation est de forme :

$$P = a + b R_C \quad (3.4)$$

Avec a, b des constantes qui sont dans notre cas 12,03 et -0,11 respectivement

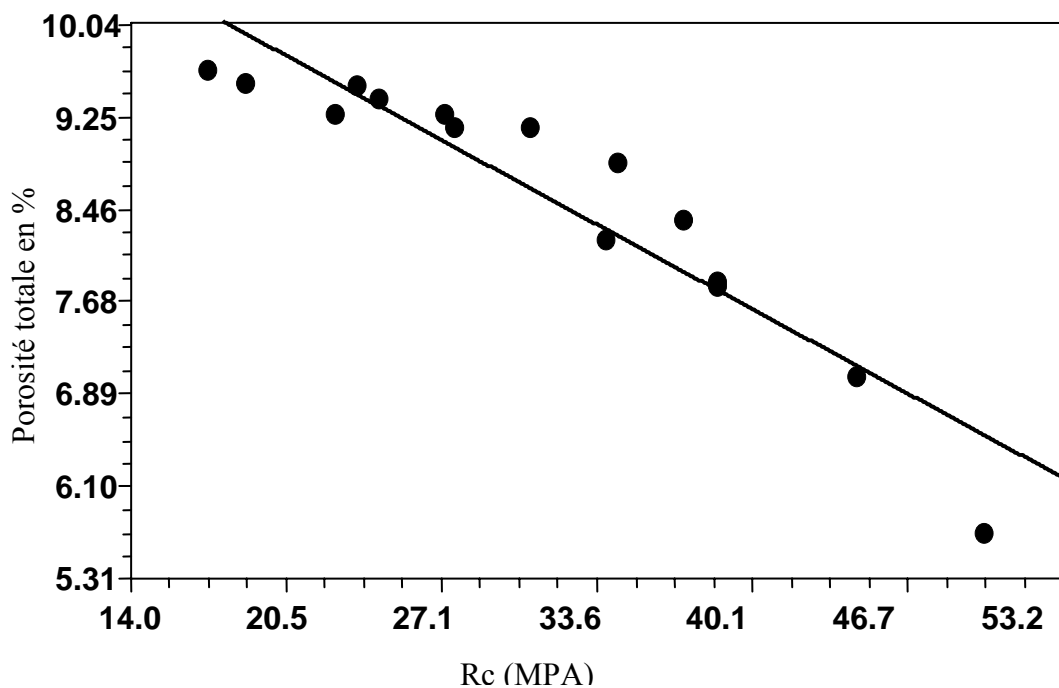


Figure 3.13 : Corrélation entre la résistance à la compression et la porosité (Modèle linéaire) ; R=0.936.

3.6 Résistance aux sulfates

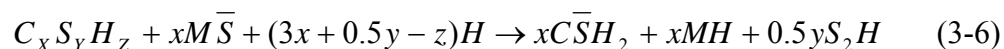
3.6.1 Expansion

Les résultats de l'essai d'expansion des éprouvettes immergées dans les solutions contenant 5% de sulfate de magnésium $MgSO_4$ et 5% de sulfates de sodium (Na_2SO_4) sont présentés dans les figures 3.14 et 3.15. Ces résultats montrent une expansion plus élevée des mortiers conservés dans la solution contenant le sulfate de sodium, comparée à ceux conservés dans la solution de sulfate de magnésium. En effet, pour un ciment sans ajout, l'expansion après 180 jours d'immersion est de 0,110 % pour les éprouvettes placées dans la solution de Na_2SO_4 comparée à 0,0535 % pour le mortier immergé dans la solution de $MgSO_4$.

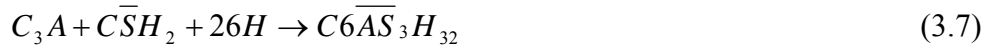
Pour les éprouvettes immergées dans la solution de sulfate de magnésium (5% $MgSO_4$), l'expansion des mortiers avec ajouts calcaire (5, 10, 15 et 20%), après 6 mois d'immersion est moins importante que celle des mortiers témoins (sans ajout). En effet, l'incorporation d'ajout calcaire a conduit à une diminution d'expansion de l'ordre de 50% pour 5 et 20% d'ajout et de 14 et 21% pour 10 et 15% d'ajout respectivement.

Dans les solutions de sulfate de sodium (5% Na_2SO_4), après 180 jours de conservation, l'ajout de 5, 10 et 15% de calcaire a conduit à une réduction d'expansion de 59 %, 30 % et 45 % respectivement, à l'inverse du mortier contenant 20% d'ajout, où une augmentation de 5% par rapport au mortier témoins a été enregistrée. GONZALEZ et IRASSAR [33] ont trouvé, après 6 mois d'immersion dans 5% de Na_2SO_4 , une réduction d'expansion de 30% en utilisant 10% d'ajout calcaire.

La variabilité de la détérioration des éprouvettes entre les deux solutions (5% $N\bar{S}$) et (5% $M\bar{S}$) indique que le mécanisme d'attaque des deux sulfates n'est pas identique. En effet, la détérioration du ciment par les sulfates de magnésium est contrôlée par l'attaque de magnésium - gypse sur le gel de silicate de calcium hydraté (CSH). La formation du gypse et de la brucite (MH) est due aux réactions entre $M\bar{S}$ et CH, CSH (Equation 3-5 et 3-6) [49].



La formation de MH dans les équations 3-5 et 3-6 occasionne des réactions continues d'une façon répétée avec plus de \overline{CHS}_2 qui s'accumule dans les pores et facilite l'induction des ions de sulfate dans la matrice voisine de CSH [49]. Le gypse formé réagit avec l'aluminate du ciment selon l'équation suivant :



Cependant, La brucite étant insoluble et ayant un bas pH de 10,5, elle tend à déstabiliser l'ettringite formé par l'équation (3.7) [50], ce qui explique la faible expansion des mortiers dans la solution de \overline{MS} par rapport à \overline{NS} .

L'expansion élevée dans les ciments immergés dans la solution de sulfate de sodium peut être attribuée à la formation d'ettringite secondaire. L'attaque des sulfates de sodium dépend de la teneur en C_3A du ciment et de la quantité de CH issue de l'hydratation. Le CH réagit en premier temps avec le \overline{NS} , comme le montre l'équation suivante [49] :



Ainsi le gypse produit, réagirait avec l'aluminate hydraté, le monosulfate ou C_3A anhydre du ciment pour produire l'ettringite secondaire, qui cause une expansion et une fissuration. Cependant, durant l'hydratation de ciment, les ions de carbonate, provenant de l'ajout calcaire, concurrencent les ions de sulfate du gypse pour réagir avec des ions d'aluminate du C_3A , menant à la modification des produits d'hydratation. Les produits issues des réactions de la phase de C_3A du ciment Portland, en présence du calcaire sont monocarboaluminate, monosulfoaluminate, et ettringite [33]. Ceci est probablement la raison pour la quelle les ciments avec 5, 10 et 15 d'ajout calcaire ont une expansion moins importante que celle du ciment sans ajout. L'expansion élevée du ciment avec 20% d'ajout calcaire peut être attribuée au faible développement de la résistance et à la porosité élevée observée à long terme. En effet, l'augmentation de porosité implique un grand espace dans la pâte pour la formation d'hydroxyde de calcium (CH), qui réagit avec des ions de sulfate pour former le gypse nécessaire pour la formation d'ettringite expansible [33].

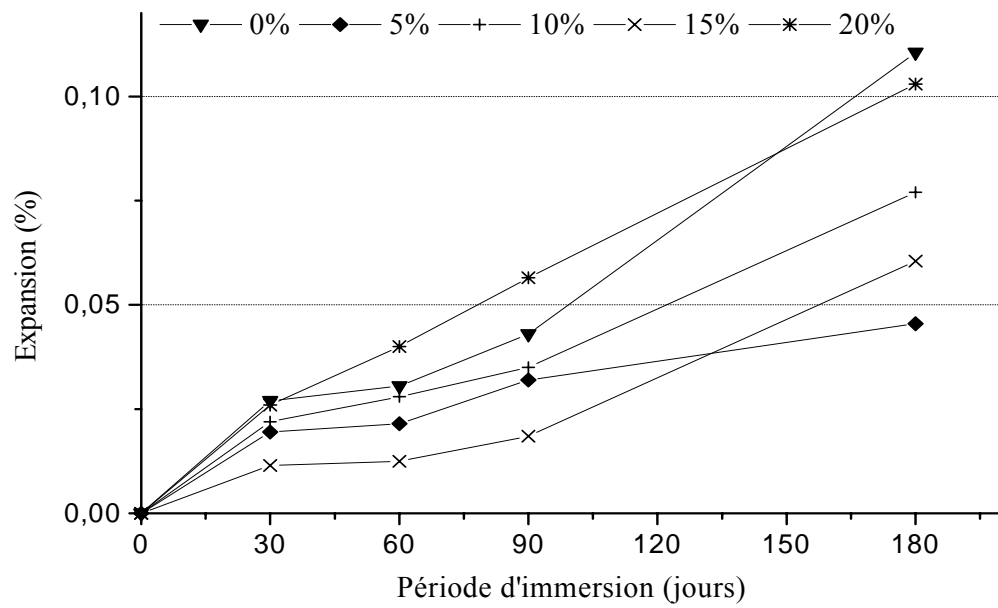


Figure 3.14 : Expansion des éprouvettes immergées dans la solution contenant 5% de sulfate de sodium (Na_2SO_4).

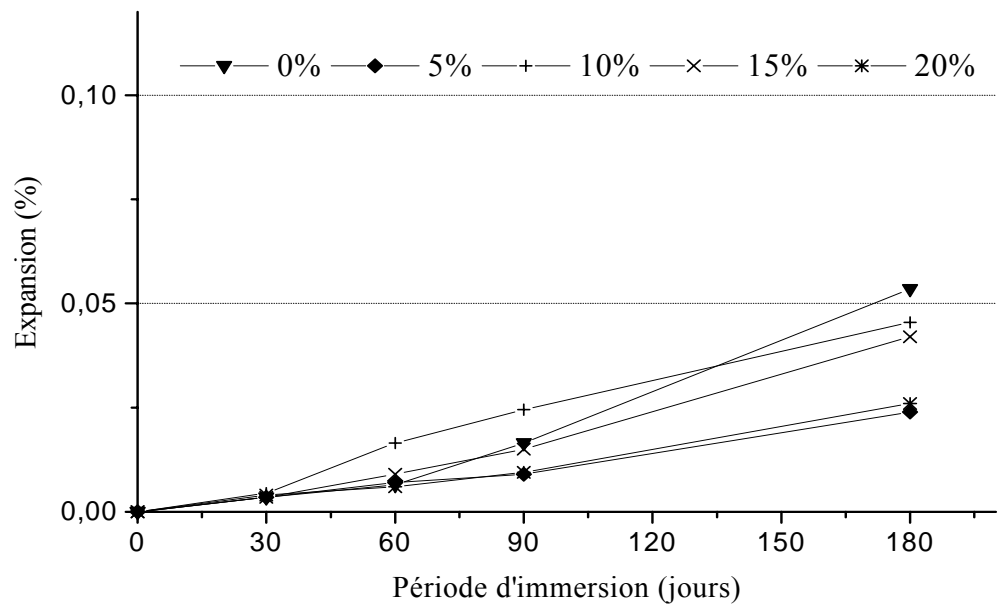


Figure 3.15 : Expansion des éprouvettes immergées dans la solution contenant 5% de sulfate de sodium (MgSO_4).

3.6.2 Résistances mécaniques

a) Résistance à la compression

Les figures 3.16 et 3.17, présentent les résultats relatifs des résistances à la compression, des éprouvettes immergées dans les solutions de sulfate de sodium et de sulfates de magnésium, par rapport aux résistances à la compression des éprouvettes conservées 3 mois dans l'eau à 20°C.

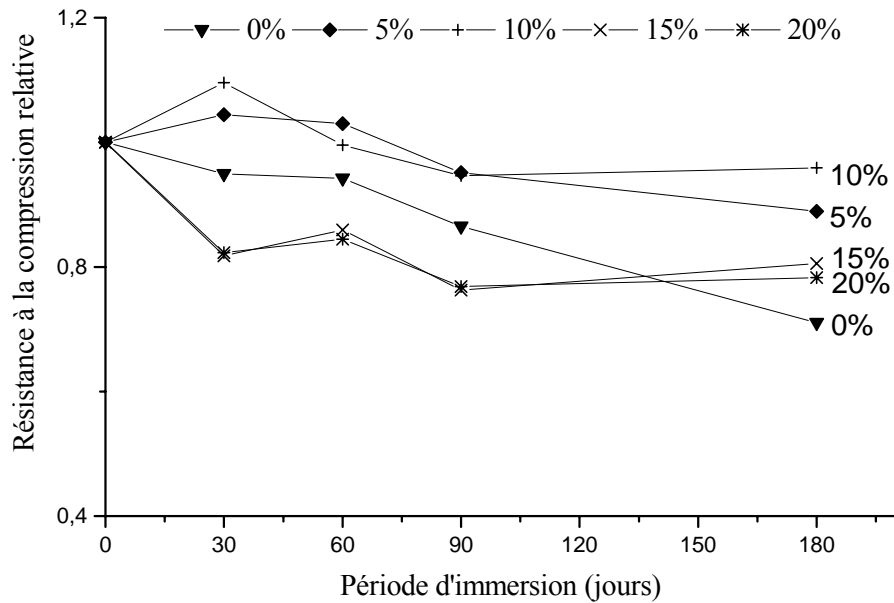


Figure 3.16 : Résistance à la compression relative des éprouvettes immergée dans les sulfates de sodium (5% Na₂SO₄).

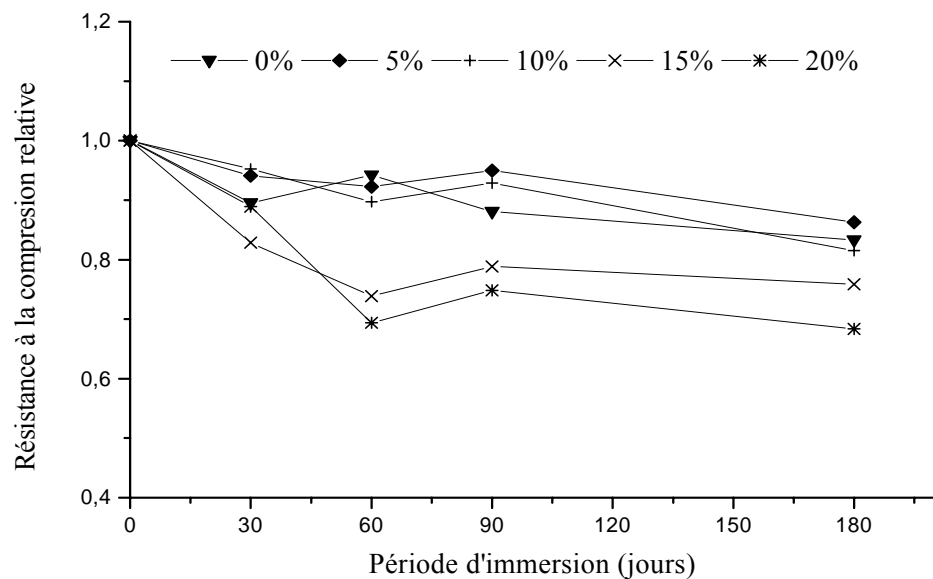


Figure 3.17 : Résistance à la compression relative des éprouvettes immergée dans les sulfates de magnésium (5% MgSO₄).

Au regard de ces résultats, on constate que pour les éprouvettes immergées dans la solution de sulfate de sodium (5% Na₂SO₄), les ciments avec 0, 15 et 20% d'ajout calcaire ont accusés une perte de résistance à la compression, à tout âge. Cependant, pour les ciments avec 5 et 10% d'ajout, on enregistre une légère augmentation jusqu'à deux mois de conservation et une diminution de la résistance à la compression aux âges postérieurs. Néanmoins, après 180 jours d'immersion, les ciments avec 5 et 10% d'ajout présentent une perte de résistance de 11 et 4%. Cette diminution est moins importante que celle constatée pour les ciments avec 0, 15 et 20% d'ajout, qui est de 29, 20 et 22% respectivement. GONZALEZ et IRASSAR [33] ont trouvé, qu'après 6 mois d'immersion dans 5% de Na₂SO₄, une réduction de la résistance à la compression de 20% pour les ciments avec 0 et 20% d'ajout calcaire.

Quant aux éprouvettes conservées dans la solution de sulfate de magnésium, tous les mortiers ont subi une perte de la résistance à la compression. Cependant, à 180 jours d'immersion, la diminution de la résistance à la compression pour les ciments avec 0, 5 et 10% d'ajout (14 à 19%) est moins importante que celle constatée pour les ciments avec 15 et 20% d'ajout, qui est de 25 et 32%. Toutefois, il faut noter que la perte de la résistance à la compression des éprouvettes conservées dans 5% MgSO₄ est plus importante que celle des éprouvettes immergées dans solution de 5% Na₂SO₄. Cette variation a été constatée par plusieurs chercheurs [49, 50] et s'explique par l'attaque préjudiciable des sulfates de magnésium. En effet, lors de l'attaque des sulfates de magnésium, mise à part de la formation d'ettringite expansible, une autre action nuisible ait lieu dans la pâte de ciment, qui se résume comme suit :

La réaction entre $M\bar{S}$ et CH du ciment conduit à la formation de la brucite (équation 3.5), qui elle-même réagit avec le gel de silicates (S₂H), produit par la réaction de MS et CSH (équation 3.6), produisant de ce fait des silicates de magnésium hydratés (M-S-H), comme le montre l'équation 3.9 [49] :



Les M-S-H étant faiblement cohésif, conduisent à la détérioration des couches superficielles de la pâte durcie de ciment et par conséquent à la perte de résistance [50].

b) Résistance à la flexion

Les figures 3.18 et 3.19, présentent les résultats relatifs des résistances à la flexion, des éprouvettes immergées dans les solutions de sulfate de sodium et de sulfates de magnésium, par rapport aux résistances à la flexion des éprouvettes après 3 mois de conservation dans l'eau à 20°C.

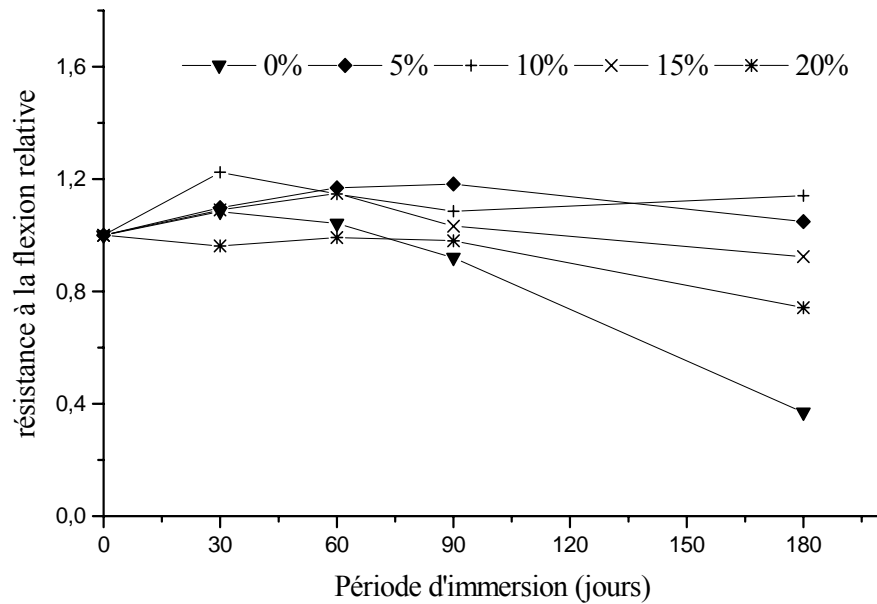


Figure 3.18 : Résistance à la flexion relative des éprouvettes immergées dans la solution 5% Na₂SO₄ par rapport à la résistance à la flexion des éprouvettes dans l'eau.

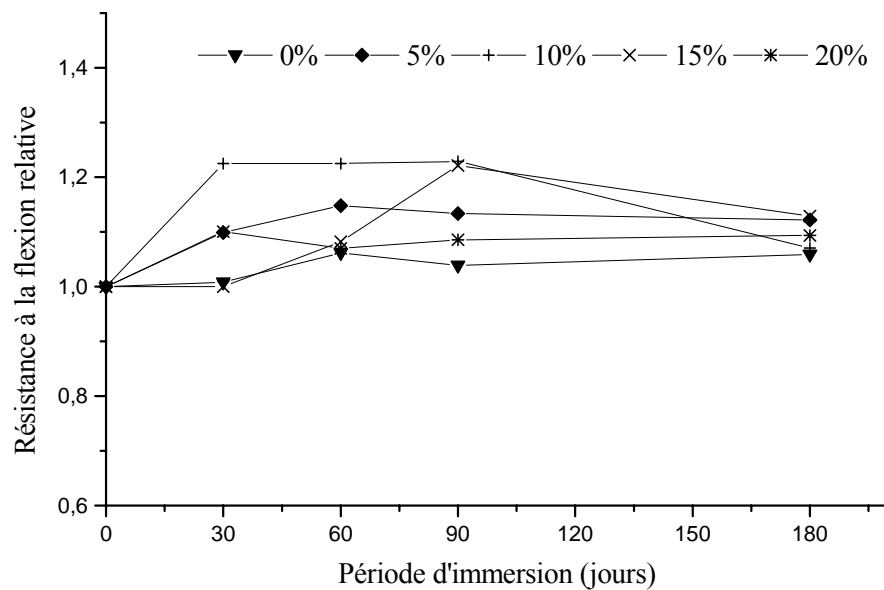


Figure 3.19 : Résistance à la flexion relative des éprouvettes immergées dans la solution 5% MgSO₄ par rapport à la résistance à la flexion des éprouvettes dans l'eau.

Pour les éprouvettes immergées dans la solution de Na_2SO_4 , la résistance à la flexion montre un comportement typique dans un environnement de sulfate de sodium. En premier temps, la résistance à la flexion est plus élevée dans la solution de sulfate que celle dans l'eau. Cela est dû aux remplissages des pores par les produits de réaction des sulfates avec les hydrates du ciment [33]. Puis la résistance est maintenue ou diminue en raison de la microfissuration produite par les composés expansibles de l'attaque. En effet, les mortiers avec 0, 15 et 20% d'ajout calcaire, après 180 jours d'immersion, subissent une perte de résistance à la flexion de 65, 10 et 25% par rapport aux mortiers conservés dans l'eau. Par contre, la résistance à la flexion des ciments avec 5 et 10% de calcaire présente des augmentations de l'ordre de 1 et 14% après 6 mois de conservation dans les sulfates de sodium.

Dans la solution de sulfates de magnésium, la résistance à la flexion relative des mortiers avec et sans ajouts calcaires donne des améliorations jusqu'à 90 jours de conservation. A long terme, une diminution est constatée. Néanmoins, la résistance à la flexion des éprouvettes avec et sans ajouts calcaires après 180 jours d'immersion, reste plus élevée que celle des éprouvettes conservées dans l'eau. Cette augmentation de la résistance à la flexion peut être attribuée au remplissage des pores, dû aux réactions des sulfates avec les hydrates du ciment [33]. Cependant il faut noter que la période d'immersion étudiée (180 jours), n'est pas suffisante pour évaluer le comportement des ciments dans un environnement de sulfate de magnésium. AL-AMOUDI et al [49] ont constaté, après une année d'immersion dans MgSO_4 , une perte de résistance à la flexion des mortiers à base de différents ajouts.

3.6.3 Aspect visuel

a) Eprouvettes conservées dans les sulfates de sodium

Les figures ci-dessous montrent l'état des éprouvettes de mortier avec et sans ajout calcaire, après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4 .



Figure 3.20 : Epreuve de mortier sans ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4 . montrant l'état de



Figure 3.21 : Epreuve de mortier avec 5% ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4 .



Figure 3.22 : Epreuve de mortier avec 10 d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4 .



Figure 3.23 : Epreuve de mortier avec 15% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% Na_2SO_4 .

On constate que les éprouvettes avec 0 et 20% d'ajout calcaire ont subi des désordres importants qui se traduisent par l'apparition de fissures sur la surface d'éprouvette et un gonflement et éclatement du mortier sur tous les coins de éprouvette (Figure 3.20). Cet état de fissuration est probablement dû à l'expansion élevée observée dans les mortiers sans et avec 20% d'ajout. Pour 5% d'ajout calcaire, on voit une apparition de fissures longitudinales tout au long de la face latérale. Néanmoins, ces fissures (Figure 3.21) sont moins importantes que celle apparues dans les mortiers sans ajout calcaire. Cependant, les éprouvettes avec 10 et 15% d'ajout ne montrent aucun signe de dégradation considérable, la fissuration reste très fine et à peine évidente sur les surfaces des éprouvettes (Figures 3.22-3.23).

La nature des fissures apparues dans les éprouvettes avec 0 et 20% d'ajout calcaire est représentative de l'attaque des sulfates de sodium qui se traduit par la formation d'ettringite expansible [9].

SOROKA [51] a montré qu'un mortier avec filler CaCO_3 , immergé dans une solution contenant 5% Na_2SO_4 , commence à se fissurer après 10 -16 semaines au lieu de 6 jours pour le ciment de référence.

b) Eprouvettes conservées dans les sulfates de magnésium

L'état des échantillons de mortier avec et sans ajout calcaire, après 180 jours d'immersion dans 5% $MgSO_4$ est présenté dans les figures ci-dessous.



Figure 3.24 : Echantillon de mortier sans ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% $MgSO_4$.



Figure 3.25 : Echantillon de mortier avec 5% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% $MgSO_4$.



Figure 3.26 : Echantillon de mortier avec 10% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% $MgSO_4$.

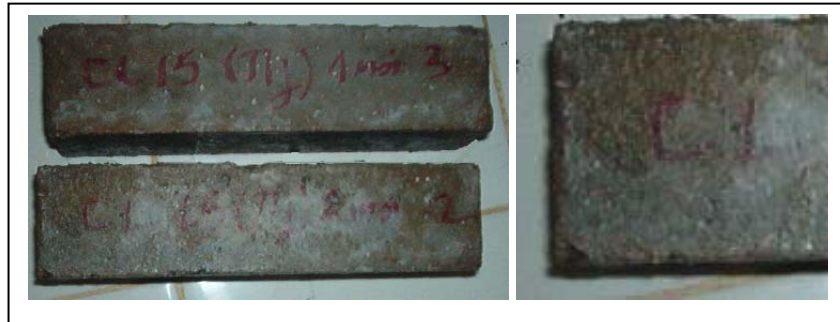


Figure 3.27 : Epreuve de mortier avec 15% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% $MgSO_4$.

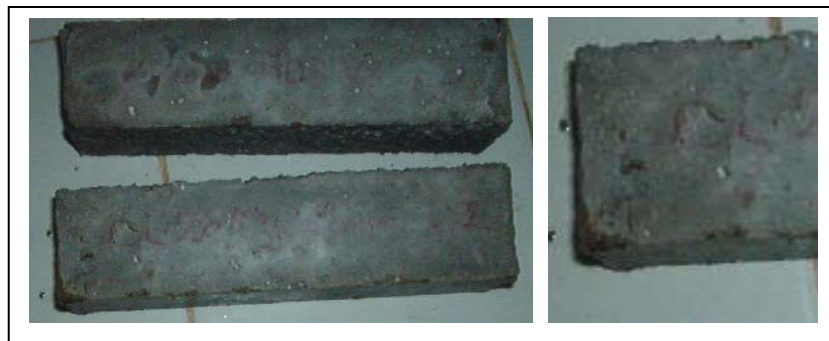


Figure 3.28 : Epreuve de mortier avec 20% d'ajout calcaire après 180 jours d'immersion dans 5% $MgSO_4$.

On remarque qu'après 180 jours d'immersion dans la solution de 5% $MgSO_4$, les mortiers avec 0, 5, 10, 15 et 20% d'ajout calcaire ont subi, plus ou moins les mêmes désordres (Figures 3.24-3.28). En effet, pour toutes les éprouvettes, on constate une apparition de microfissures locales qui se traduisent par un décollement de petites parcelles de mortier non cohésives à la surface de l'éprouvette et notamment au niveau des arrêtes et coins de l'éprouvette. Ce genre de désordre est la conséquence directe de l'attaque des sulfates de magnésium. En effet, les silicates de magnésium hydratés (M-S-H), provenant de la conversion des C-S-H n'ont pas de propriété liante, conduisant ainsi à une dégradation successive des couches de surface de la pâte du ciment durcie [50].

3.7 Conclusion

Les résultats des essais de l'attaque de sulfate ont montré que l'utilisation d'ajout calcaire peut de manière significative améliorer la résistance aux sulfates du ciment avec ajout calcaire.

L'incorporation de 10 et 15% d'ajout, conduit à une diminution de l'expansion et à aucune réduction de la résistance à la compression des éprouvettes immergées pendant 180 jours dans 5% de sulfate de sodium. Tandis que les ciments sans ajout calcaire et avec 20% d'ajout ont montré une faible résistance aux sulfates de sodium qui s'est traduit par une expansion élevée et une perte résistance à la compression.

Les ciments avec 5 et 10% d'ajout, face un environnement de sulfate de magnésium, ont montré une performance comparable ou meilleure que celle des ciment sans ajout. Cependant, l'incorporation de 15 et 20% d'ajout conduit à une faible résistance aux sulfates de magnésium, qui s'est traduit par une perte considérable de résistance à la compression après 180 jours d'immersion.

CONCLUSION

L'ajout calcaire présente une large utilisation dans le domaine cimentier, pour ses propriétés avantageuses qui incluent la réduction du coût de fabrication et la préservation de l'environnement. Néanmoins l'intérêt de l'utilisation de cet ajout ne sera totalement avantageux que si le liant obtenu présente de bonnes caractéristiques physico-chimiques et mécaniques d'une part, et permet l'élaboration de mortiers et bétons durables et performant vis-à-vis des milieux agressifs tels que les sulfates.

Dans notre travail, une étude expérimentale a été élaborée pour analyser les caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers avec ciments au calcaire, ainsi que leurs performances vis-à-vis de l'attaque des sulfates de sodium et de magnésium.

Les résultats de cette recherche peuvent mener aux conclusions suivantes :

- L'incorporation d'ajout calcaire tend à diminuer la demande en eau des ciments avec ajout calcaire.
- Le temps de prise pour les ciments avec 10, 15 et 20% d'ajout calcaire est nettement inférieur à celui des ciments sans ajout. Néanmoins, pour tous les pourcentages d'ajout étudiés, le temps de prise reste conforme aux normes en vigueur (≥ 60 minutes)
- L'ajout calcaire conduit à une diminution de la densité des mortiers, mais la variation reste faible et peut être considérée comme négligeable.
- La résistance à la compression des ciments avec ajout calcaire, en cure humide, reflète des aspects intéressants et notamment à jeune âge où 5 et 10% d'ajout conduisent à un développement rapide de la résistance à la compression par rapport au ciment sans ajout. A long terme, l'augmentation du pourcentage d'ajout calcaire conduit à une diminution de la résistance à la compression.
- L'absence d'une cure humide en climat chaud, conduit à un développement rapide de la résistance à la compression des ciments avec et sans ajout calcaire à court terme. Cependant, à long terme le développement est plus faible.

- Pour les deux environnements de cure étudiés, la résistance à la traction des ciment avec ajout calcaire reste sous estimée par les relations entre R_C et R_t , proposées par les règlements BAEL et ACI. Dans cette étude, une corrélation sous la forme de $R_c = aR_t^b$ est proposée.
- L'influence de l'ajout calcaire sur la porosité des mortiers à jeune âge demeure négligeable, mais, à 28 et 90 jours, l'augmentation du pourcentage d'ajout calcaire conduit à une augmentation de la porosité par rapport au mortier témoin. La résistance à la compression augmente avec la diminution de la porosité selon la loi linéaire de forme $P = a + b R_c$.
- Les résultats des essais de l'attaque de sulfate ont montré que l'utilisation d'ajout calcaire peut, de manière significative améliorer la résistance aux sulfates des ciments avec ajout calcaire. Cependant, les modes d'attaque des sulfates de sodium et de magnésium demeurent différents.
- L'incorporation de 10 et 15% d'ajout, conduit à une diminution de l'expansion et un maintien de la résistance à la compression des éprouvettes immergées pendant 180 jours dans 5% de sulfate de sodium. Tandis que les ciments sans ajout calcaire et avec 20% d'ajout montrent une faible résistance aux sulfates de sodium, qui se traduit par une expansion élevée et une perte de résistance à la compression.
- Les ciments avec 5 et 10% d'ajout, conservées dans une solution de sulfate de magnésium montrent une performance comparable ou meilleure que celle du ciment sans ajout. Cependant, l'incorporation de 15 et 20% d'ajout conduit à une perte considérable de la résistance à la compression après 180 jours d'immersion dans 5% de sulfates de magnésium.
- La période d'essai de l'attaque des sulfates (180 jours) nous a permis d'avoir une bonne évaluation de la performance des ciments avec ajout calcaire dans un environnement de sulfate. Néanmoins, cette période reste insuffisante et des essais d'expansions et de résistances mécaniques des éprouvettes conservées pendant une année dans les solutions de sulfates sont en cours de réalisation.

RECOMMANDATION

Suite aux conclusions rapportées ci-dessus, des recommandations sont données pour assister, éventuellement de futures recherches :

- Etude du broyage simultané du clinker et du calcaire (intergrinding) et l'influence du temps de broyage sur la répartition granulométrique, les propriétés physiques et mécaniques des ciments avec ajout calcaire.
- Etude de la performance des ciments au calcaire dans un environnement de sulfate, à long terme (plus de 360 jours), ainsi que la détermination des produits d'hydratation résultants par les méthodes appropriés tel que la diffraction par rayon X et le microscope électronique.
- Etude de l'influence de la composition chimique du clinker (C_3A et C_3S) sur la performance des ciments avec ajout calcaire dans un environnement de sulfate.
- Etude d'autres aspects de durabilité des ciments au calcaire tel que la porosité, la perméabilité à l'eau, la perméabilité aux gaz et aux ions chlorures.
- L'effet de différentes cures simulant les différents climats dans notre pays (chaud et sec) sur les propriétés des mortiers et bétons contenant des additions calcaire.
- Etude des ciments ternaires à base de calcaire et d'autres ajouts disponibles en Algérie (laitier, pouzzolane, tuf,....).

REFERENCES

1. « Ciment et dérivé » ; Revue technique de l'entreprise édité par L'ERCE Alger, Avril 1998.
2. Swamy. R.N « Editorial » Cement and concrete composite vol. 21 N°2 1999.
3. Bilodeau, A., Malhorta, V.M, « High volume fly ash system: The concrete solution for sustainable development » CANMET/ACI Intl. Seminar Proceedings. San Francisco, CA, September 1999, p.2
4. Dreux. G, Festa. J « Nouveau guide du béton et de ses constituants » huitième édition, Eyrolles, France, 1998.
5. Baron. J et Olivier. J, « Les Bétons ; Base et données pour leurs fabrications ». Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Ed Eyrolles, France, 1999.
6. BETON HYDRAULIQUE « Constituants du ciment », in, technique d'ingénieur, 1984, C.2211, pp 8-14.
7. Mener. A « Energy and its impacts on cement industry with special reference to conversion and modernisation of cement plants in Arab and development countries » Cement industry in OIC member countries, the Islamic research and training institute, Jeddah, Saudi Arabia, February 1990 Chapter 3, pp.6-38.
8. NF P15-301 : « Ciment courant : Composition, spécification, et critère de conformité » AFNOR, Paris, 1994, pp25.
9. Gané. R.R « Cours de durabilité et réparation du béton (GCI-714) », chapitre 2 : la durabilité du béton. Université de Sherbrooke, Canada, 2002, pp.32.
10. Ingrany. K.D and Dangherty. K.E, « A review of limestone addition to Portland cement and concrete » Int. conf. on blended cement, Sheffield, U.K, September 1991.
11. Bijen. J, Sellevoid. E.J « European Standardization, Use of addition » From cannet ACI International Conference of Fly ash, silicate fume and Natural pozzolanes in concrete supplementary papers, Istanbul Turkey 1992, pp.21-31.
12. Commission Permanente de la Normalisation des Matériaux de Construction « Clauses Techniques CIMENTS C.T.2 / 1994 ; Composition et Spécifications ».
13. Baron. J et Santerey. R « Béton hydraulique connaissance et pratique », presse de l'école des ponts et chaussées, Ed. Eyrolles, Paris, 1982.
14. Stiti. S « Le pari des ciment Algérien » Habitat et construction, Alger, N°05, Juillet. 1999, pp.32-39.

15. ELHadj. M « Performance des ciment à base de la pouzzolane naturelle de Beni-Saf » Mémoire de magistère, sous la direction de Pr KENAI. S, Département de Génie Civil, Université de Saad Dahleb, Algérie, Octobre 2002.
16. Cochet. G, Sorrentino. F « Limestone filler cement; properties and uses » Mineral Admixture in Cement and Concrete Vol. 4 First edition, 1993.
17. Tsivilis. S « A study of parameters affecting the properties of Portland limestone cement » Cement & Concrete Composite, Volume 21, 1999 pp 107-116.
18. Rachel J. Detwiler and Paul C.Tennis « The Use of Limestone in Portland cement » A State-of-the-Art Review, Portland Cement Association, 1996
19. Tsivilis. S, Chaniotakis. E, Kakali. G, Batis. G « An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete » Cement & Concrete Composites Vol. 24, 2002, pp.371-378.
20. Hermann. K « Les ajouts : Les fillers » Bulletin du ciment, Vol.63, N°5, 1995, pp.4-7.
21. Habbouche. A « Propriété mécaniques et durabilité du béton a base de sable de concassage » Mémoire de magistère, sous la direction de Pr. KENAI. S, Département de Génie Civil, Université de SAAD DAHLEB Blida, 2002, pp22.
22. Livesey. P « Strength Characteristics of Portland Limestone Cements », Construction and Building Materials, Vol.5, September 1991, pp.147-150.
23. CARE. S « Effet des addition minérale sur les propriétés d'usage des béton, plan d'expérience et analyse statistique » presse de l'école des ponts et chaussées, Paris, Février 2000.
24. Bobrowski. G.S « Limestone substitution for gypsum as a cement ingredient ». General Portland Inc- Research & Development, Dallas, February, 1977 pp 64-67.
25. Bertrand. R « Influence des fillers calcaire sur la maniabilité des bétons » Annale de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics, série : Béton, N° 147, France, 1975, pp 3-11.
26. Adams. D.L « Effect of limestone addition upon drying shrinkage of Portland cement mortar », Carbonate Addition to Cement. ASTM, Philadelphia, 1990, pp 41-45.
27. Hooton, R. Douglas. « Effects of carbonate additions on heat of hydration and sulfate resistance of Portland cement » Carbonate Additions to Cement, ASTM STP 1064, P. Klieger and R.D. Hooton, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990, pp. 73-81.

28. Borgholm. H, Duncan. H, Rasmussen. S « A new blended cement based on mineralised ». World Cement Research and Development, Août 1995, pp 27-33.
29. Kakali.G et al « Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$ » Cement and Concrete Research Vol 30, 2000, pp 1073-1077.
30. Bonavetti. V, Donza. H, Rahhal. V, Irassar. E « Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement ». Cement and Concrete Research, Vol. 30, 2000, pp 703-708.
31. Schmidt, M. « Cement with interground additives capabilities and environmental relief, Part 1 » Zement-Kalk-Gips, vol. 45, No. 2, February 1992, pp. 64-69.
32. Sokra.I and Stern.N « Effect of calcareous filler on sulfate resistance of Portland cement ». Ceramic Bulletin, Vol. 55, 1976, pp 594-595.
33. Gonzalez. M.A, Irassar. E.F. « Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C_3A Portland cement » Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 11, (1998) pp. 1655–1667,
34. Barker. A.P, Hobbs. D.W « Performance of Portland cement in mortar prism immersed in sulfate solution at $5^\circ C$ » Cement and Concrete Composition 21 (1999), pp. 129-137.
35. Tsivilis. S, Tsantilas. J, Kakali. G Chaniotakis.E, Sakellariou. A « The permeability of Portland limestone cement concrete » Cement and Concrete Research Vol. 23, Mars 2003, pp1– 7.
36. Hooton. R.D, Michael D.A.« The use of limestone in Portland cements: Effect on thaumasite form of sulfate attack » Portland cement Association 2002.
37. Hartshorn, S.A., Sharp, J.H. « Thaumasite formation in Portland limestone cement pastes. » Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1999, pp. 1331-1340.
38. Kakali, G., Tsivilis, S., Skaropoulou, A., Sharp, J.H, Swamy, « Parameters Affecting thaumasite formation in limestone cement mortar. » Proceedings of the 1st International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials, Building Research Establishment, U.K. R.N. 2002
39. Torres, S.M., Sharp, J.H., Swamy, R.N., Lynsdale, C.J, Huntley « Long-term durability of Portland limestone cement exposed to magnesium sulfate attack. » Proceedings of the 1st international Conference on Thaumasite in Cementitious Materials, Building Research Establishment, U.K, S.A. 2002.
40. Crammond, N.J. «The occurrence of thaumasite in modern construction. » Cement and Concrete Composites, Vol. 24, 2002, pp. 393-402.

41. Hornain. H, Marchand. J, Duhot. V, Moranville. M « Diffusion of chloride ions in limestone filler blended cement paste and mortars ». Cement and Concrete Research, Vol.25, 1995, pp.1667-1678.
42. NF P 15-471 « Méthode d'essais des ciments – Détermination du temps de prise et de la stabilité » Norme française, Mars 1993, 3p.
43. Lanchon. R « Cours de laboratoire ; Granulats, bétons et sols » ED DESFORGES 1983.
44. Kenai, S, Elkfeul, O, Ouldrabah, O « Propriétés physiques et mécaniques d'un ciment Portland avec ajout calcaire » National symposium of civil engineering, University of Annaba, 25-27 Mai 1993.
45. Ramachandran, V, Zhang, C.M « Cement with calcium carbonate addition ». 8th Int. Cong. On the chemistry of cement, September 1986, Rio, Brazil, pp. 178-182.
46. Amrane, A, Kenai. S « Propriétés mécaniques et durabilité du béton au laitier en climat chaud ». Procès du séminaire international sur la qualité du béton en climat chaud, Ghardaïa, 22-24 Mars 1994, pp 30-44.
47. Dinku, A « The influence of limestone aggregate and limestone fillers on the properties of concrete » M. Phil theses, Department of civil engineering, University of Leeds (England), April 1991.
48. Folliot.A et Buil.M « La structuration progressive de la pierre de ciment », « le béton hydraulique », Paris presse de L'ENPC, 1982, pp 223-236.
49. Alamoudi. O.S, Maslehuddin. M, Saadi. M « Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability performance of plain and blended cement », ACI materials journal, Vol.92, N°1, 1995, pp15-24
50. Omar, S. Baghabra Al-Amoudi « Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments » Cement and concrete composite vol. 24, 2002 pp 305-316.
51. Soroka, I. and Setter, N. « The effect of fillers on strength of cement mortars » Cement and Concrete Research, vol. 7, No. 4, July 1977, pp. 449-456.