

CHAPITRE I : REVUE DE LA DOCUMENTATION

I.1. INTRODUCTION

Il y a plus de 2000 ans, les Romains et les Grecs savaient déjà fabriquer du liant hydraulique en faisant réagir de la «chaux éteinte» Ca(OH)_2 et des cendres volcaniques, notamment celle de la région de Pouzzoles, cendres de composition riche en silice. L'association des caractéristiques de ce matériau avec une technologie très avancée semble être un facteur prépondérant dans le développement de l'empire romain. Elle a, entre autres, permis la construction de structures monumentales, inhabituelles pour cette période de l'histoire, et d'une durabilité exceptionnelle : le Panthéon avec sa coupole de 44 mètres de diamètre et le Colisée à Rome ainsi que le pont du Gard sont des monuments de plus de 1800 ans [19, 22, 34].

Les secrets de fabrication de ce matériau et son utilisation se sont ensuite perdus à la chute de l'empire face au retour de la maçonnerie en pierre. Smeaton redécouvre en 1756 les propriétés hydrauliques du mélange de calcaire avec de l'argile.

En 1817, l'ingénieur français Vicat donne les proportions en calcaire et en silice pour constituer le mélange qui après cuisson sera un véritable liant hydraulique [61].

C'est seulement en 1845 que l'Anglais Johnson indique de façon précise les règles de fabrication du ciment. La dénomination Portland, due à la similarité de couleur et de dureté avec la pierre de Portland (Sud de l'Angleterre), est à l'heure actuelle toujours employée dans l'industrie [69].

Les recherches menées depuis 1970 sur le béton, et particulièrement sur ses constituants actifs, conduisent à un nouveau bond qualitatif et quantitatif de ses propriétés. Aux Etats-Unis et au Japon, on fabrique et on met en œuvre, dans les années 1980, des bétons à hautes performances dont la résistance à la compression atteint 100 MPA, et même 140 MPA dans un immeuble à Seattle aux Etats-Unis. En laboratoire, on obtient, d'ores et déjà, des résistances supérieures à 600 MPA [24].

I.2. CONSTITUANTS DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Les trois composants de base d'un béton sont l'eau, le ciment et les granulats. Des additifs peuvent y être rajoutés dans le but de modifier les propriétés telles que la maniabilité et la résistance. Le béton est donc un matériau hétérogène dont les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des divers constituants sont différentes. Chacun de ses composants joue un rôle bien précis dans le mélange.

I.2.1. Ciment

Grâce à la simplicité de sa technologie, le ciment Portland est, de nos jours, le matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction. Le ciment Portland est un mélange composé suivant le cas de clinker, de gypse (CaSO_4) finement broyé et d'ajouts éventuels. Pour favoriser les réactions chimiques ultérieures, les matières premières doivent être séchées et broyées très finement (quelques microns) dans des broyeurs à boulets. La taille des grains du ciment Portland ordinaire varie de quelques microns à 150 microns. Ses caractéristiques granulaires sont exprimées au travers de sa granulométrie et de sa finesse.

Cette finesse est souvent caractérisée par sa surface massique ou surface spécifique Blaine qui représente la surface totale des grains de ciment rapportée à la masse.

Elle s'exprime en cm^2/g la finesse habituelle est de l'ordre de $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$, elle passe à $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ et plus pour les ciments à forte résistance au jeune âge.

Le clinker est obtenu par cuisson à 1450°C suivi d'une trempe rapide d'un mélange d'environ 80 % de calcaire (CaCO_3) et 20% d'argile. L'argile est composée de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3) et d'autres phases qui sont présentes à de faibles proportions tels que l'oxyde de fer (Fe_2O_3), le magnésium (MgO), l'oxyde de potassium (K_2O), l'oxyde de sodium (Na_2O). Ces oxydes sont présents dans le clinker sous forme de cristaux de silicate tricalcique C_3S dénommé alite, de silicate bicalcique C_2S ou bélite, d'aluminate C_3A ou célite,

d'aluminoferrite tétracalcique C_4AF ou Felite, et d'autres phases mineures. Le C_3S est le principal constituant du clinker et représente 50 à 70 % de sa masse.

Le C_2S , le C_3A et le C_4AF représentent respectivement 15 à 30 %, 5 à 10 % et 5 à 15 % du clinker classique (pour plus de détails voir [75]).

I.2.2. Squelette granulaire

Les granulats proviennent dans la plupart des cas des roches naturelles. Leur utilisation pour la confection d'un béton est motivée par le faible coût volumique, par une meilleure durabilité et stabilité volumétrique par rapport au mélange ciment-eau [5]. La forme, la texture de la surface et la concentration en granulats influent d'une manière considérable sur le comportement du béton à l'état frais.

La résistance du béton est fonction du rapport eau/liant, la maniabilité du béton frais est quant à elle surtout affectée par la granulométrie des granulats. La granulométrie désirée est déterminée selon la surface spécifique du granulat, le volume relatif occupé par le granulat, la maniabilité du mélange et la tendance à la ségrégation et diminuent le ressuage du béton frais [6]. La majorité des granulats peut être considérée comme inerte et inactive (développement d'un lien avec le ciment sans influence significative sur le procédé de durcissement ni la solidité).

I.2.3. Eau

L'eau présente dans le béton joue deux fonctions principales: Elle lui confère sa maniabilité à l'état frais (ses propriétés rhéologiques) et assure l'hydratation du ciment. L'eau est constituée de molécules polaires de H_2O dont la taille est approximativement égale à 1 angström. Ces particules exercent les unes sur les autres des forces d'attraction qui jouent un rôle fondamental sur ses propriétés rhéologiques.

L'eau étant un milieu diélectrique, elle modifie les forces intergranulaires. Son action n'est pas négligeable pour les grains très fins (tels que les ciments et les fines).

L'eau donne au béton sa maniabilité, d'une part par son action lubrifiante sur les différents grains, d'autre part par la cohésion due à la pâte provoquée par l'association des grains fins (ciment et fines) [24].

L'eau permet l'hydratation du ciment et donc le durcissement du béton. Rappelons qu'un ciment portland demande environ 25 % de son poids en eau pour s'hydrater complètement (sous réserve des problèmes de floc et d'expansion).

I.2.4. Les ajouts

I.2.4.1. Définition

Les ajouts pour béton sont des matériaux présentant une granulométrie très fine que l'on incorpore le plus souvent au ciment, quelque fois également au béton. Les ajouts permettent soit d'améliorer les caractéristiques du béton ou de lui conférer des propriétés spécifiques.

Les ajouts sont souvent meilleur marché que le ciment Portland et permettent d'obtenir un ciment composé ou varié et plus économique. Contrairement aux adjuvants, les ajouts doivent être pris en compte dans le calcul de la composition du béton.

Des ajouts, tels que les cendres volantes, les fillers, les laitiers, etc..., entrent dans la majorité des compositions du ciment dans le but d'améliorer ses caractéristiques rhéologiques et/ou mécaniques.

On obtient ainsi un liant de composition binaire voire tertiaire. Les pays industrialisés tels que les États-Unis, la Russie, la France, l'Allemagne, le Japon et l'Angleterre, sont les plus grands producteurs de cendres volantes, de fumée de silice et de laitier de haut fourneau. La Chine et l'Inde produisent également des quantités importantes de cendres de balles de riz[27].

I.2.4.2. Classification des ajouts

L'un des moyens efficaces qui existe pour augmenter la production du ciment est d'utiliser des ajouts qui peuvent être naturels ou artificiels, inertes ou actifs [66].

Les ajouts peuvent réagir en tant que matériau hydraulique, hydraulique latentes ou pouzzolanique, ou encore sous forme de fillers.

Les ajouts se divisent selon leur réactivité comme le montre le tableau (I.1).

Type	Réactivité	Matériaux
hydraulique	fortement réactif	ciments spéciaux, chaux hydraulique
hydraulique latent	fortement réactif	laitier granulé (laitiers de haut fourneaux vitreux granulé), cendres riches en calcium (cendres volantes calciques)
pouzzolanique	fortement réactif	fumée de silice
pouzzolanique	moyennement réactif	cendres volantes pauvres en calcium (cendres volantes siliceuses), pouzzolanes naturelles (verres volcaniques, tufs volcaniques, trass, phonolithe, terres à diatomées)
pouzzolanique	faiblement réactif	scories cristallines
inerte	pas réactif	filler (farine calcaire et poudre de quartz), fibres, pigments colorants, matières expansives, dispersions synthétiques

Tableau I.1 : Classification des ajouts selon leur réactivité, d'après [31].

I.2.4.3. Effet pouzzolanique des ajouts :

En principe les matériaux hydrauliques, hydrauliques latentes et pouzzolaniques contiennent les mêmes composants chimiques. Les proportions sont toute fois différentes. Les liants hydrauliques sont des matières qui durcissent dans l'eau et qui sont ensuite insolubles dans l'eau (ciment Portland, chaux hydraulique).

Les substances hydrauliques latentes contiennent moins d'oxyde de calcium que le ciment Portland et ne réagissent de fait pas avec l'eau. Ce n'est que lorsque le ciment Portland a formé suffisamment d'hydroxyde de calcium que le laitier et les cendres volantes riches en chaux peuvent être rendues hydrophobes dans le milieu alcalin. On obtient alors les mêmes produits hydratés que pour le ciment Portland, seulement les proportions sont différentes. Dans cette procédure, l'hydroxyde de calcium intervient en qualité d'activateur et non de partenaire réactif.

Les substances pouzzolaniques contiennent, encore moins, voire pas d'oxyde de calcium. L'hydroxyde de calcium issu de l'hydratation du ciment Portland n'intervient par conséquent pas uniquement en qualité d'activateur, mais il est nécessaire en tant que réactif.

Les substances pouzzolaniques peuvent réagir fortement, moyennement ou faiblement contribuant ainsi plus ou moins à la résistance et à l'étanchéité du béton.

La fumée de silice représente dans ce groupe l'activité la plus importante, parce qu'elle possède la plus faible part cristalline et la plus grande surface spécifique.

Les substances inertes ne réagissent pas avec les composants du ciment. La substance inerte la plus importante est la poudre de chaux, utilisée comme substitut de matériaux fins.

L'adjonction de fibres améliore le comportement à la rupture du béton. Les pigments sont utilisés pour l'aspect esthétique [33].

Les ajouts présentent une activité liante croissante avec leur quantité et leur finesse, leur composition minéralogique et le type de ciment influent sur la durabilité également. En termes pratiques, cette activité liante se traduit par un gain de résistance [7].

Notons que la finesse favorise l'effet physico-chimique des ajouts. En effet, la présence d'un grand nombre de particules submicroniques dans la matrice cimentaire autour des grains de ciment multiplie les possibilités de germination des produits hydratés et développe la complexité microstructurale et l'efficacité des liaisons [72].

I.2.4.4. Comportement du ciment avec ajout

Le comportement du ciment avec ajout minéral est déterminé par trois caractéristiques de la réaction pouzzolanique de l'ajout [72].

1/- La réaction est lente, le dégagement de chaleur et le développement des résistances seront également lents.

2/- Au lieu de fournir de la chaux, comme dans le cas du ciment Portland, la réaction pouzzolanique consomme et améliore la résistance du béton en milieu agressif.

3/- Les produits d'hydratation remplissent les pores capillaires et augmentent la résistance et l'imperméabilité des bétons.

I.2.4.5. Enjeux environnementaux

La clinkérisation est la partie la plus importante du procédé de fabrication du ciment pour ce qui concerne la consommation d'énergie et les rejets dans l'atmosphère du fait de la nécessité d'atteindre une température d'environ 1500 °C [72].

Les principaux rejets en terme de volume sont le dioxyde de carbone (CO₂), les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂) et les poussières [69].

Dans le secteur cimentier, les émissions de (CO₂) sont les plus importantes. En effet, pendant la cuisson des matières premières calcaires, le carbonate de calcium est transformé en oxyde de calcium, laissant s'échapper le dioxyde de carbone (CO₂) contenu dans le calcaire. Les sources d'émissions de (CO₂) comprennent donc l'utilisation de combustibles pour la production d'énergie et la décarbonatation du calcaire [71].

Le développement durable du béton permet entre autre de réduire l'émission des gaz a effet de serre, la production d'une tonne de ciment génère environ la même quantité de (CO₂) dans l'atmosphère. Le remplacement d'une partie du ciment par des ajouts cimentaires permettra de diminuer de façon systématique la quantité de (CO₂) émise [71].

I.2.4.6. Bénéfices de l'utilisation des ajouts minéraux

A/- Bénéfices fonctionnels

- Incorporation des particules fines améliore la maniabilité et réduit la demande en eau (à l'exception des ajouts d'une grande finesse).
- Prise et durcissement pour les ajouts qui interviennent dans le processus réactionnel du ciment avec l'eau.
- Il y a une amélioration des propriétés mécaniques et de la durabilité du béton.
- Il y a une diminution de la chaleur d'hydratation dégagée du béton, ce qui diminue la fissuration d'origine thermique.

B/- Bénéfices économiques

- La plupart des ajouts minéraux sont des sous-produits de différentes industries et leur coût est souvent égal au coût du transport et de la manipulation.
- Comme la production du ciment est un grand consommateur d'énergie, son remplacement par des ajouts minéraux réduit le prix du béton pour le coût du combustible.

C/- Bénéfices écologiques et environnementaux

- Diminution de l'émission du (CO₂) par l'industrie cimentière.
- Elimination des sous-produits de la nature.

I.2.4.7. Pouzzolane

I.2.4.7.1. Définition

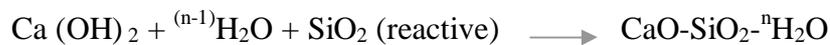
Les pouzzolanes sont exploitées pour la production des ciments composés économiques. Elles sont des matériaux naturels ou artificiels riches en silice et en alumine capables de réagir avec la chaux en présence de l'eau et de former à l'issue de cette réaction des produits manifestant des propriétés liantes [11, 44].

Les avantages du remplacement partiel du ciment par les matériaux pouzzolaniques sont divers: Ils participent au renforcement de la résistance aux attaques chimiques,

- en renforcement l'imperméabilité et de la durabilité,
- à la réduction des réactions alcalins agrégats et du retrait au séchage.

Ils permettent la réduction de la quantité de clinker utilisée dans la composition du ciment. [10, 11]. (Figure I.1).

Les ciments aux pouzzolanes sont obtenus en mélangeant les produits pouzzolanique finement broyés avec le portland.



(La réaction pouzzolanique forme le CSH stable dans l'eau), [37].



Figure I.1 : Pouzzolane naturelle granulée

I.2.4.7.2. Classification des pouzzolanes

Les pouzzolanes sont classées suivant :

- Leur activité.
- Leur nature.

A/- Suivant leurs activités : On distingue trois groupes de pouzzolanes, [14]

- Pouzzolane hautement activée : Fumée de silice.
- Pouzzolane moyennement activée :
 - Cendres volantes pauvres en calcium (cendre volante siliceuse).
 - Pouzzolanes naturelles telles que : verres volcaniques, tufs volcaniques, trass, terres à diatomées.
- Pouzzolanes faiblement actives : scories cristallines.

B/- Suivant leur nature de provenance : On distingue trois groupes de pouzzolanes, [45].

- Pouzzolanes naturelles d'origine volcanique : Essentiellement composées de silice, d'alumine et de ferrite, ayant naturellement des propriétés pouzzolaniques. (Ex : verres volcaniques, pierres ponce, tufs volcaniques, zéolite, trass, rhyolite...).
- Pouzzolanes naturelles d'origine sédimentaire : Essentiellement composées de silice jusqu'à 98% (Ex : terres à diatomées, tripoli, gaize).
- Pouzzolanes artificielles : Roches traitées thermiquement (argile, schiste, latérite...). Briques et tuiles pulvérisées (appelées tuileaux), déchets industriels (cendres volantes, fumées de silices de centrales thermiques).

1.2.4.7.3. L'activité pouzzolanique

Les pouzzolanes naturelles sont des roches acides ayant des teneurs élevées en silice puis en alumine et en fer, en alcalins, en magnésie et en chaux. La somme (silice + alumine), varie souvent de 70 à 80 %. Les pouzzolanes naturelles d'origine sédimentaire ont des teneurs en silice encore plus élevée. Bien que le caractère pouzzolanique soit lié à la quantité de la chaux susceptible d'entrer en réaction, c'est à dire à la réactivité pouzzolanique, la corrélation entre cette caractéristique et la résistance du ciment pouzzolanique n'est pas très bonne.

Le rapport entre le clinker et l'ajout pouzzolanique est établi en fonction de l'activité de ce dernier et de la composition minéralogique du clinker (teneur en C_3S). Plus, l'ajout est actif, plus, il peut fixer l'oxyde $Ca(OH)_2$ de calcium hydraté [43]. La diminution de la chaux libre dans les ciments à la pouzzolane est principalement attribuée à la consommation de cette

chaux par l'ajout pouzzolanique. Il est aussi clair que la chaux libre diminue avec la quantité de pouzzolane ajoutée (voir figure (I.2)) [25].

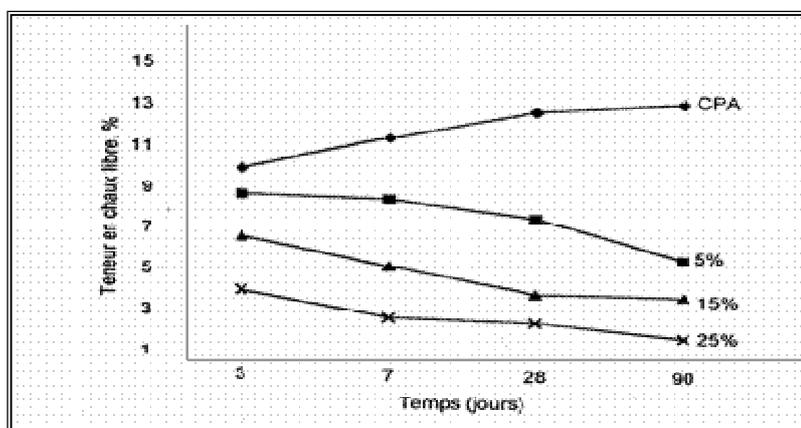


Figure I.2: Teneur en chaux libre dans différentes pâtes de ciment pouzzolaniques, d'après [23].

I.2.4.7.4. Utilisations

A/- Liants à bas coût énergétique

On peut ajouter des pouzzolanes à du clinker et du gypse (et à d'autres constituants secondaires) afin de réaliser des liants à ajouts comme en France les CPJ. Ou encore comme en Italie des liants à 33 % de pouzzolanes naturelles.

B/- Ajouts aux mortiers et aux bétons

Des pouzzolanes broyées peuvent être ajoutées à raison de 50 à 100 Kg/m³ afin d'améliorer les propriétés des mortiers et des bétons à l'état frais ou durci. Il s'agit par exemple de béton transporté par canalisation, de béton coulé en grande masse, de béton destiné à des ouvrages maritimes [50].

I.2.4.7.5. Actions de la pouzzolane sur les qualités des ciments

A l'état frais, les pouzzolanes améliorent l'ouvrabilité, la plasticité, la rétention d'eau et une bonne homogénéité couplées à une réduction de la tendance au ressuage. Réduit la chaleur d'hydratation, Cet effet se traduit par une réduction sensible de la fissuration, et de la tendance à la ségrégation du béton frais sont les avantages incontestables d'un ajout lors de bétonnages de masse [2].

A l'état durci, les pouzzolanes (réaction lente) améliorent la résistance aux eaux agressives et permettent une fixation progressive des alcalis, des ciments (propriété intéressante dans le cas d'une attaque possible des granulats).

Amélioration de la cohésion interne ainsi qu'une augmentation de compacité de la pâte de ciment. La réduction de porosité qui en découle pour toute la matrice ciment se traduit par une série d'effets très favorables:

- Accroissement de la résistance finale.
- Légère diminution du retrait et du fluage.
- Réduction de la perméabilité à l'eau jusqu'à des valeurs d'étanchéité.
- Amélioration de la résistance aux sulfates, aux chlorures et à d'autres types d'agressions chimiques.
- Protection des armatures contre la corrosion.
- Une réduction générale de la teneur en hydroxyde de calcium dans le béton avec deux conséquences bénéfiques :
 - Une réduction notable du risque d'apparition d'efflorescences de chaux sur les faces exposées du béton.
 - Une très nette amélioration de la résistance du béton aux eaux douces. En effet, les eaux naturelles contiennent souvent du gaz carbonique libre. Celui-ci s'attaque à l'hydroxyde de calcium contenu dans la pâte de ciment en le solubilisant. Il en résulte une augmentation de la porosité et donc une diminution générale de la résistance.

I.2.4.8. LES FILLERS

I.2.4.8.1. Définition

Les normes Françaises (1979) définissent les fillers de la façon suivante: Produits obtenus par broyage fin ou par pulvérisation de certaines roches (calcaires, basaltes, laitiers, cendres volantes..) naturels ou non. Le filler calcaire est un matériau très finement broyé, dont les plus gros grains ne dépassent pas 80 microns, ayant une finesse à peu près identique à celle du ciment Portland. Il a pour rôle de remplir les vides entre les sables et les graviers. Selon la norme NF P 15-301, la teneur en filler calcaire est limitée à 5% de la masse du ciment. Compte tenu des liaisons électriques entre cations et anions rompus par broyage du clinker et du gypse, on trouve à la surface des grains de ciment des sites chargés électriquement. Ces grains sont généralement chargés négativement selon Bombled [10]. Il y a trois fois plus de charges négatives que positives.

Une des raisons qui motivent l'utilisation des fillers est la réduction du coût de production. En France, vers 1996, le prix des fillers calcaires était environ cinq fois plus faible que celui du ciment. Les réductions de coût de production et une accessibilité importante sont à l'origine de l'utilisation relativement courante des fillers calcaires en France. Le composant principal est le carbonate de calcium, présent sous forme de calcite.

I.2.4.8.2. Mode d'action des fillers

Les fillers se différencient les uns des autres par : leurs origines, leurs compositions chimiques et minéralogiques, leurs défauts de structure, les impuretés qu'ils contiennent, leur finesse, la forme des grains, leur état de surface, leur dureté, leur porosité.

Les fillers sont inertes, s'ils n'ont aucune action chimique sur les ciments en présence d'eau, ils sont actifs s'ils ont même partiellement, des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques en présence de ciment et d'eau.

I.2.4.8.3. Actions des fillers sur les qualités des ciments

Agissant principalement grâce à une granulométrie appropriée par leurs propriétés physiques sur certaines qualités du ciment:

- Accroissement de maniabilité.
- Diminution de perméabilité.
- Diminution de capillarité.

- Réduction de la fissuralité.
- Il limite le ressuage.
- Augmente la cohésion.
- Facilite le démoulage immédiat.
- La stabilité du béton est améliorée mais un réducteur d'eau est nécessaire pour compenser l'eau de mouillage supplémentaire.

1.2.4.8.3.1. Action sur la porosité

Les fillers calcaires auraient tendance à modifier la densité des C-S-H. En général la densité des C-S-H d'échantillons de pâtes contenant du CaCO_3 (corrigée en prenant en compte la présence de portlandite, de CaCO_3 et de C_3S anhydre) est légèrement plus importante. Cependant cette relation dépend également du degré d'hydratation des matériaux. La densité d'une pâte de C_3S incorporant du carbonate de calcium est par contre plus faible dans le cas de l'utilisation de CaCO_3 [7].

À un certain degré d'hydratation, une pâte de C_3S ne contenant pas de CaCO_3 a une porosité totale plus faible. Cependant durant les sept premiers jours d'hydratation, une pâte contenant par exemple 15% de CaCO_3 peut posséder une porosité plus faible, due des degrés différents d'hydratation comparativement à une pâte du même âge sans CaCO_3 [8].

1.2.4.8.3.2. Action sur les propriétés mécaniques

Beaucoup d'articles ont été écrits pour relier présence de fillers calcaires avec résistance. Pour beaucoup la résistance serait améliorée, ou au moins équivalente dans le cas d'addition.

Soroka et Setter [71] expliquent notamment une amélioration des propriétés mécaniques par une densification de la matrice obtenue.

Le broyage concomitant avec celui des fillers ne favorise pas une bonne répartition de particules en taille. Notamment la plus grande part de clinker dans les larges particules ne favoriserait pas le développement de la résistance au jeune âge [51].

1.2.4.8.3.3. Réactivité directe des fillers calcaires

Longuet, Beuglen et Zelwer [42] ont introduit la notion de filler inerte ou actif. Ils ont proposé d'étudier la réactivité avec le C_3A comme évaluation de la réactivité hydraulique d'un filler calcaire donné. En effet, il a été démontré que le CaCO_3 peut réagir avec le clinker. Des

analyses de diffraction aux rayons (X) a permis de détecter la présence de carboaluminates de calcium hydratés dans des pâtes de ciment. Ces produits pourraient se former en présence ou non de gypse dans le mélange [36]. La formation de carboaluminates de calcium hydratés est vue comme analogue à celle de l'ettringite [38]. Il y a composition entre SO_4 et CO_3 pour réagir avec les aluminates de calcium.

La participation directe du carbonate de calcium (introduit par le biais de l'addition de fillers calcaires) à la réaction avec hydraté de formule $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. La forme $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ aurait été identifiée dans un mélange cimentaire avec CaCO_3 [38].

I.2.4.8.3.4. Réactivité indirecte des fillers calcaires

Le gypse réagit plus vite avec l'aluminate tricalcique pour former de l'ettringite lorsque du carbonate de calcium est présent dans le mélange, selon Klemm et Adams [38]. Cela proviendrait de la réaction du CaCO_3 sur la surface des grains de C_3A formant une membrane plus perméable de plaquâtes hexagonales. La conversion d'ettringite en monosulfoaluminate hydraté est aussi accélérée [63].

Des observations au microscope électronique à balayage ont montré que les produits d'hydratation se font sur les particules de C_3S et aussi de CaCO_3 , confortant ainsi l'idée du carbonate de calcium comme éventuel site de nucléation [63].

L'addition de CaCO_3 augmente le taux d'hydratation du silicate tricalcique [63].

Cet effet serait d'autant plus important que la finesse des particules ajoutées diminuerait et que la quantité de carbonate de calcium ajoutée serait accrue.

Le carbonate de calcium accélérerait l'hydratation du silicate tricalcique comme le dichlorure de calcium .mais sans toutefois diminuer la période d'induction [63].

L'effet accélérateur est particulièrement marqué pour une teneur optimale en CaCO_3 . Après cet optimum, il pourrait bloquer la dissolution et la cristallisation de produits d'hydratation [63].

Cela pourrait provenir du fait que des particules de CaCO_3 seraient incorporées dans la phase des C-S-H. Plus la quantité de CaCO_3 incorporée serait grande, plus cette partie prise par les C-S-H serait importante, du moins jusqu'à une valeur de 25% [63].

I.2.4.8.4. Utilisation

Les fillers s'utilisent en ajout aux mortiers ou aux bétons, afin de corriger la granulométrie et d'augmenter la capacité (principalement, cas du béton prêt à l'emploi, du béton manufacturé). Les fillers constituent, par ailleurs, des ajouts ou des charges parfois utilisés dans certains adjuvants (plastifiants, hydrofuges) dans les mortiers prêts à l'emploi, des enduits, des ciments, colles des peintures, des bétons bitumineux.

I.3. HYDRATATION

Après le malaxage de l'eau et du ciment la pâte de ciment fluide durcit parce que l'eau est absorbée dans les minéraux de clinker amorphes en formant la pâte de ciment. Les réactions chimiques qui se déroulent à cette occasion sont appelées hydratation.

I.3.1. Aspects cinétiques et prise

Les grains de ciment réagissent à leur surface avec l'eau de gâchage, la réaction chimique commence. De très petits produits d'hydratation en forme d'aiguille précipitent et enveloppent les différents grains de ciment (couche fine). Pour que l'hydratation se poursuive, l'eau doit diffuser à travers les pores de gel de la couche de gel de ciment devenant de plus en plus dense et de plus en plus épaisse, jusqu'à ce qu'elle atteigne le noyau non hydraté.

L'hydratation qui est de plus en plus lente n'est jamais entièrement achevée. Une petite partie du ciment reste non hydraté.

Le grain de ciment hydraté grossit et double à peu près son volume initial. La modification de la résistance à la déformation ou l'augmentation de la résistance pendant l'hydratation se subdivise en plusieurs phases.

Au fil du temps, le béton frais perd sa consistance initiale et prend, jusqu'à ce qu'il ne soit plus ouvrable. Puis le béton se solidifie. Enfin, lorsque la résistance devient mesurable (env. 0.1 N/mm^2) on parle de béton durci [33].

La vitesse d'hydratation dépend :

- de la température du béton frais et de la température ambiante,
- de la nature et de la finesse du ciment,
- de la teneur en ciment et du rapport E/C du béton,

- de la nature des adjuvants et de leur dosage.

L'hydratation d'un matériau cimentaire fait référence à l'ensemble des réactions entre les différentes phases du ciment (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) et l'eau de gâchage. Ces réactions sont exothermiques et sont responsables de la prise et du durcissement des matériaux cimentaires. Le matériau passe alors d'un état de suspension de particules floculées à celui de solide viscoélastique.

L'hydratation du ciment est un processus très complexe du fait que les réactions de ses différents constituants se déroulent simultanément à des cinétiques différentes et que celles-ci peuvent s'interférer (ex: couplage thermique des réactions). Dès le contact avec l'eau, les différentes phases du ciment se dissolvent superficiellement et libèrent des ions de calcium (Ca^{2+}), des ions d'hydroxyde (OH^-), des ions silicates ($SiO_4H_2^{2-}$, SiO_4H^{3-} , $SiO_7H_4^{2-}$), des ions aluminates ($Al_5(OH)^{4-}$, AlO^{2-}) et des ions sulfates (SO_4^{2-}).

La vitesse d'hydratation des diverses phases du ciment est différente. L'aluminate (C_3A) réagit très rapidement et cette réaction est fortement exothermique. En absence de sulfate (provenant du gypse), l'écran d'ettringite ainsi formé bloque l'hydratation des autres constituants du ciment et plus particulièrement le C_3S . Par rapport au C_3S , le C_2S réagit beaucoup plus lentement (10 à 20 fois plus lent) et il n'a pas de rôle majeur sur la structuration de la pâte de ciment à l'état frais.

Voici donc les principales transformations du ciment portland:

Alite + Eau = C-S-H + Chaux

Bélite + Eau = C-S-H + Chaux

Aluminates tricalcique + Sulfates + Eau = Ettringite

Aluminates tricalcique + Ettringite + Eau = Monosulfoaluminate

Aluminoferrite tétracalcique + Eau + Hydroxyde de Calcium = Aluminoferrite de Calcium hydraté

N'y a pas ou plus de sulfates:

Aluminates Tricalcique + Eau = Hydrogrenats

I.3.2. Chimie d'hydratation du ciment Portland avec ajouts

Les différents ajouts minéraux affectent la cinétique de la réaction d'hydratation en raison de leur composition chimique, de leur réactivité, de leur granulométrie ainsi que la forme de leur élément.

La réaction pouzzolanique se produit par consommation de portlandite, les fumées de silice (SiO_2) permet une réduction de la teneur en Ca(OH)_2 et par conséquent une augmentation de la résistance du mélange.

Les bétons dans lesquels des pouzzolanes remplacent une partie du ciment portland témoignent d'un développement de la résistance plus lent que les bétons avec clinker portland, et d'un plus fort durcissement ultérieur en prenant de l'âge, et exige un apport d'humidité suffisant pendant plus long temps [2].

Parmi les facteurs qui caractérisent l'influence des pouzzolanes sur les propriétés du ciment et béton durci: La réaction relativement lente, la consommation d'hydroxyde de calcium, et l'action sur la structure poreuse de la pâte de ciment durcie [2].

I.3.2.1. Hydratation et réaction pouzzolanique

Les pouzzolanes sont composées de mêmes principaux oxydes que le ciment portland, mais de proportions et composition minéralogique différentes. Gardent une teneur élevée en dioxyde de silicium, ou en dioxyde de silicium et oxyde d'aluminium combinés et ils sont pauvres en CaO_2 ce qui le contraire pour le ciment portland. Par conséquent, l'hydroxyde de calcium est produit de CaO en excès durant l'hydratation du CPA et sert comme la principale source d'alcalinité pour l'activité pouzzolanique, pour la conversion de SiO_2 du pouzzolane en C-S-H. L'alcalinité du béton est due à Ca(OH)_2 créée par l'hydratation du ciment portland [15].

Les pouzzolanes ont une réaction pouzzolanique. Cela signifie qu'en présence d'eau et d'hydroxyde de calcium, elles se transforment en silicate de calcium et aluminat de calcium hydraté développant des résistances.

La composition et la structure de ces composés sont pareilles à celles des produits d'hydratation du clinker portland (CSH , C_4AH_{13} , $\text{C}_8\text{AFH}_{26}$, $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$) [47].

Les mécanismes de cette formation sont toutefois très divers. Ils sont représentés d'une manière très simplifiée dans les figures (I.3) et (I.4).

Au cours de l'hydratation du ciment Portland (figure (I.3)), il se forme sur chacun des grains une couche de produits d'hydratation qui devient de plus en plus épaisse (d'abord principalement du CSH), alors que l'hydroxyde de calcium également formé se sépare partiellement de la solution interstitielle, sous forme de cristaux hexagonaux en paillettes [1]. La situation est différente en présence de pouzzolanes (figure (I.4)), le point de départ des réactions est ici aussi l'hydratation du clinker de ciment portland, avec la formation de silicate de calcium hydraté (CSH) et d'aluminat de calcium hydraté (CAH).

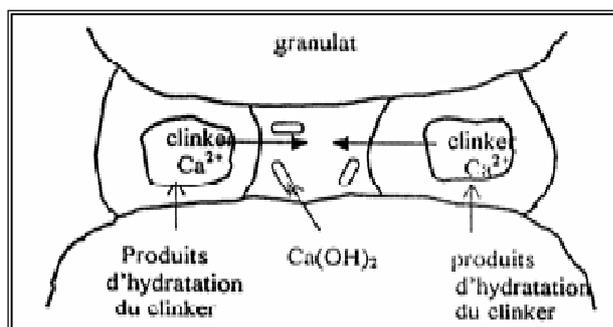


Figure I.3 : Hydratation du clinker de ciment Portland, d'après [29].

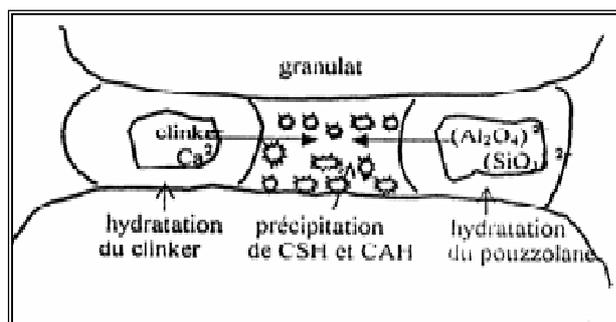


Figure I.4 : Hydratation du ciment à la pouzzolane, (modifié selon [29])

I.3.2.2. Chaleur d'hydratation de la pouzzolane

Le remplacement du ciment par une pouzzolane diminue de façon significative la chaleur d'hydratation du ciment, et par conséquent la fissuration d'origine thermique du béton [25].

Des valeurs de chaleur d'hydratation après 7 jours étaient déterminées à partir des pâtes de ciment portland mélangé avec 25 % et 35 % d'ajout pouzzolanique (voir figure (I.5)).

Les additions pouzzolaniques provoquent une diminution quasi linéaire dans la chaleur d'hydratation des pâtes. Elles réduisent la chaleur d'hydratation à 7 jours de 9 % et 17 % pour 25 % et 35 % d'additions pouzzolaniques, respectivement [48].

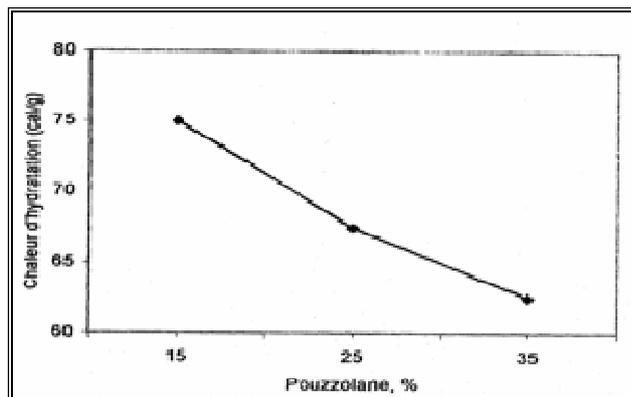


Figure 1.5: Effet de pouzzolane sur la chaleur d'hydratation de ciment Portland, d'après [35].

La chaleur d'hydratation des mortiers à base de ciment à la pouzzolane, durant les premières heures, augmente avec l'activité pouzzolanique de l'ajout de pouzzolane. Alors qu'après 5 heures la chaleur d'hydratation est inférieure à celle de mortiers de base, parce que le pourcentage de substitution de ciment neutralise la chaleur de la réaction pouzzolanique et l'influence de la substitution prédomine sur l'effet de l'activité pouzzolanique [41].

La figure (I.6) représente le comportement de différents mortiers fabriqués par différents matériaux pouzzolaniques, avec une référence zéro qui montre la chaleur développée par les mortiers à base de CPA. Ce tracé couvre les premières 14 heures de l'essai, puisque après 48 heures, la chaleur commence à se stabiliser.

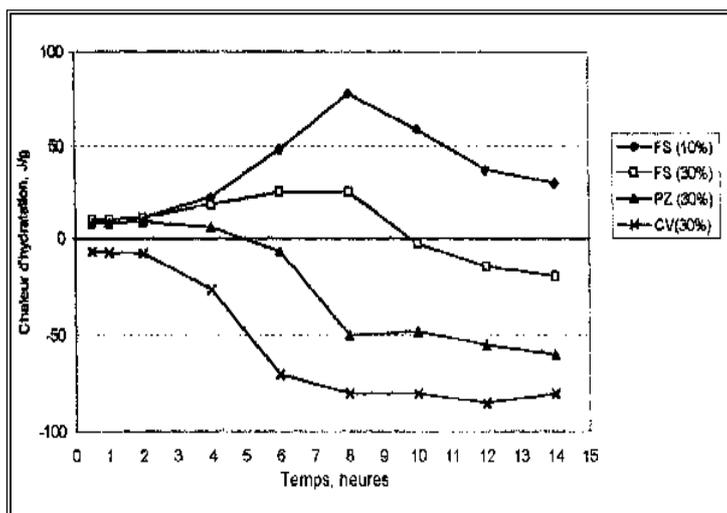


Figure 1.6: Chaleur d'hydratation en fonction du temps, d'après [67].

Après 5 heures la pouzzolane naturelles, d'origine sédimentaire (87.7% de SiO_2), montre une diminution dans la chaleur d'hydratation mais cette diminution reste plus faible que celle due à la cendre volante (pouzzolane artificielle, 41.5% SiO_2). Alors que le mortier à base de fumée de silice retarde ce phénomène jusqu'à 10 heures à cause de sa grande activité pouzzolanique.

Quand on avait 10% de substitution de ciment par la fumée de silice (93.3% de SiO_2) le phénomène précédant n'est pas vu, puisque le degré de substitution n'est pas suffisant pour compenser la chaleur dégagée durant la réaction pouzzolanique [41].

I.3.2.3. Influence de la finesse de mouture sur l'activité du pouzzolane

Les résultats d'une série d'expériences ont montré que par l'augmentation de la finesse du 25% d'ajout de 3650 cm^2/g à 5000 cm^2/g les résistances à tous les âges étaient améliorés de 24% [46].

L'ajout pouzzolanique peut changer la structure des pores, fait diminuer le nombre de gros pores et augmente celui de petits pores. Ce changement est fonction de la finesse de la pouzzolane, plus les particules sont fines, plus leur rôle est efficace [17].

I.4. MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Le processus d'hydratation d'un ciment conduit à un matériau durci composé de plusieurs «phases» [26] de l'agencement desquelles résulte la structure et la texture de la pâte. Ces différentes "phases" peuvent être:

- Des particules de ciment non hydraté ou partiellement hydraté.
- La pâte de ciment, elle-même de microstructure complexe, contenant plusieurs types d'hydrates, de la portlandite et des pores.
- Des bulles d'air, qui constituent une sous-famille spécifique de pores.

Il existe une relation aujourd'hui bien comprise entre la microstructure des ciments et leurs propriétés mécaniques. Elle concerne l'influence néfaste des pores capillaires (porosité à l'échelle supérieure au micromètre) sur la résistance du matériau [20].

I.4.1. Les silicates de calcium hydraté (CSH)

- Le C-S-H est un gel solide poreux ayant une structure en feuillet et formé de cristaux très petits (20 à 30 angströms). Les forces de Van der Waals sont en partie responsables de la cohésion de ce gel.
- Le PH de la solution interstitielle contenant les C-S-H est très alcalin (il est voisin de 13). A des PH plus faibles, il peut y avoir lixiviation des ions Ca^{2+} .
- Les C-S-H subissent alors des transformations qui peuvent augmenter leur porosité et diminuer les propriétés mécaniques.
- La porosité du gel de C-S-H représente environ 28 % du volume total du gel.
- Les pores de gel sont extrêmement fins, ils contribuent très peu à la perméabilité de la pâte et du béton.
- La famille des C-S-H est formée d'une grande variété de silicates de calcium hydratés. Une des caractéristiques importantes qui différencie ces espèces est le rapport molaire entre la quantité de calcium et de silicium (rapport C/S). Dans une pâte de ciment ce rapport est compris entre 1,5 et 1,9 [28].
- Pour des C-S-H de synthèse (C-S-H non formés à partir de ciment), il est compris entre 0,5 et 2 suivant les conditions de synthèse. Certains auteurs [28] considèrent qu'il existe plusieurs " phases " C-S-H différenciées par leur rapport C/S. {Que ce soient les C-S-H (I) et C-S-H (II) pour Taylor [28] ou les C-S-H (α) et C-S-H (β) pour Nonat [23]}. Toutefois, leur différenciation dans une pâte de ciment n'a pas encore été démontrée.

I.4.2. La chaux hydraté (CH ou portlandite)

- La portlandite joue un rôle primordial sur la durabilité du béton mais participe peu au développement de sa résistance mécanique.
- La portlandite a une morphologie hexagonale prismatique (la morphologie est très variable en fonction des paramètres de composition du béton).
- Elle est produite à la suite de l'hydratation du C3S et C2S.
- Dans la pâte de ciment hydraté, elle devient instable (lixiviation) lorsque le PH devient inférieur à environ 12,5.

I.4.3. Les aluminates hydratés

Ils occupent de 15 à 20% du volume de la pâte hydratée. On les retrouve généralement sous deux formes :

- Ettringite (trisulfoaluminates) aiguilles prismatiques.
- Monosulfoaluminates (plaquettes hexagonales) [3].

I.5. LA DURABILITÉ

La durabilité définit la durée de la persistance de certaines caractéristiques et aspect de leur évolution dans le temps sous l'effet des agents agressifs de l'environnement.

La performance décrit l'ensemble des caractéristiques physico-mécaniques, de la résistance aux agressions chimiques et de la durabilité vis-à-vis d'exigences imposées.

La durée de vie décrit la période de temps après sa mise en oeuvre durant laquelle toutes les propriétés d'un matériau dépassent le seuil minimal acceptable. Un matériau a une durée de vie limitée car il subit graduellement des modifications chimiques, physiques et mécaniques qui réduisent sa performance.

I.5.1. Les pores

I.5.1.1. Définition

Les pores sont des cavités vides ou remplies d'eau dans le béton durci. La porosité est le rapport entre le volume de vides V_v et le volume total V_t d'un corps. La porosité est une propriété volumétrique représentant le contenu des pores qui ne sont pas nécessairement interconnectés, alors que la perméabilité est une propriété d'écoulement qui caractérise la facilité avec laquelle un matériau poreux se laisse traverser par un fluide.

Fagerlund, a déterminé la courbe représentant la résistance en fonction de la porosité pour des différents mortiers et béton, il découvrit que les courbes obtenues entre la résistance du béton et la porosité du béton et mortier ont les mêmes formes que celles de la résistance de la pâte de ciment.

La porosité est une caractéristique importante des matériaux cimentaires qui lui confèrent plusieurs caractéristiques telles que sa perméabilité, sa résistance, sa durabilité et son comportement rhéologique. On distingue les pores contenus dans les granulats de ceux se

trouvant dans la pâte de ciment. La taille et le volume des pores situés à l'intérieur des granulats n'évoluent pas avec le temps et ils influent sur la résistance du béton à la corrosion. Plus la porosité diminue, plus les propriétés mécaniques augmentent et plus la perméabilité diminue (Figure I.7).

Les bétons faiblement poreux sont en général plus durables puisque leur faible perméabilité retarde la pénétration de l'eau, et des autres agents potentiellement agressifs (sulfates, CO_2 , Cl, etc....).

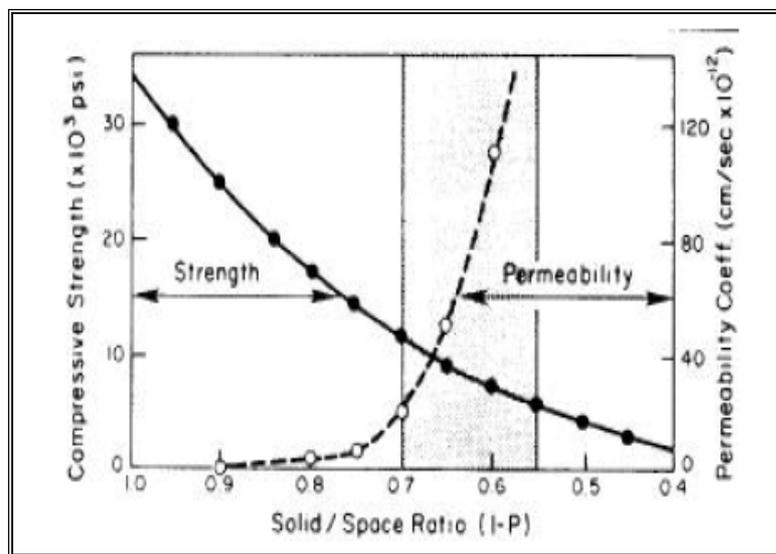


Figure I.7: Relation entre la perméabilité, la résistance à la compression et le niveau de porosité du béton, [46].

1.5.1.2. L'influence de rapport E/C sur la porosité

Le rapport eau/ciment exerce une grande influence sur la porosité de la pâte de ciment hydraté car il gouverne directement l'espacement initial entre les grains de ciment en suspension dans l'eau de gâchage. Sur la figure I.8, on voit clairement que plus le rapport E/C est faible, plus, initialement, les grains de ciment sont rapprochés les uns des autres.

Les espaces à combler entre les grains de ciment sont moins grands et il y a moins de chance d'avoir un grand vide ne pouvant pas être complètement rempli par les hydrates.

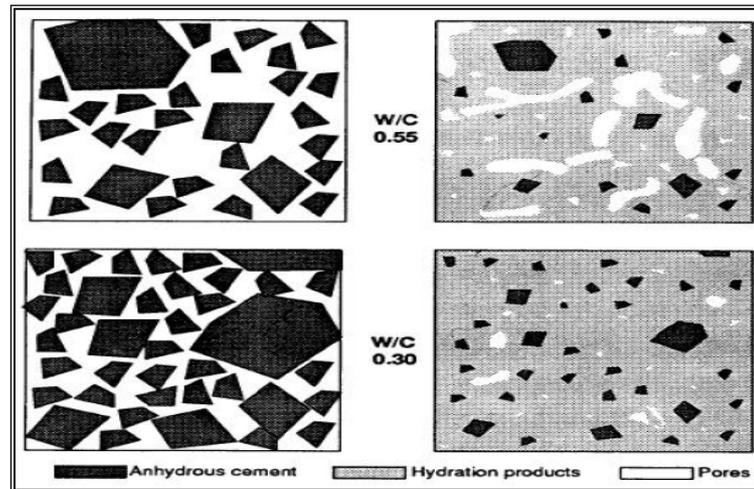


Figure I.8 : Représentation schématique de la pâte de ciment à l'état frais et à l'état durci, [26].

Même une très faible quantité d'hydrates peut permettre de combler les espaces intergranulaires. C'est en partie ce qui explique que les bétons avec E/C faible développent très rapidement leur résistance par leur moindre porosité.

L'influence du paramètre E/C sur l'avancement de l'hydratation est très complexe. D'après Boivin [66], de faibles valeurs du rapport E/C entraînent un ralentissement des réactions d'hydratation au jeune âge. Une concentration élevée en C-S-H est obtenue plus rapidement quand la quantité d'eau interstitielle est faible. Au-delà de cette période, une baisse du E/C produit l'effet contraire. Powers [57] explique ceci par le fait qu'à faible teneur en eau, la quantité d'eau disponible pour l'hydratation devient rapidement très rare une fois que l'eau contenue dans les pores capillaires est épuisée. Ce manque d'eau se traduit alors par un ralentissement des réactions d'hydratation.

Selon Acker [56] et Barognel-Bouny [75], cette théorie de Powers n'est pas justifiée étant donné que l'eau retenue entre les feuillets de C-S-H (Eau zéolitique) reste encore disponible pour l'hydratation lorsque la totalité de l'eau capillaire est consommée. La porosité du matériau dépend de sa teneur en eau initiale. La taille des pores est d'autant plus petite que le rapport E/C est faible. Selon Barognel-Bouny [75], les pores des gels sont d'autant moins importants que le rapport eau/solide est faible. Or, plus les pores sont fins, plus les dépressions capillaires sont élevées et les pressions baissent beaucoup plus rapidement.

La figure (I.9) permet de résumer l'influence du E/C sur la porosité de la pâte de ciment hydraté. On y présente la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment hydraté en fonction du E/C après 100 % d'hydratation (conservation dans l'eau).

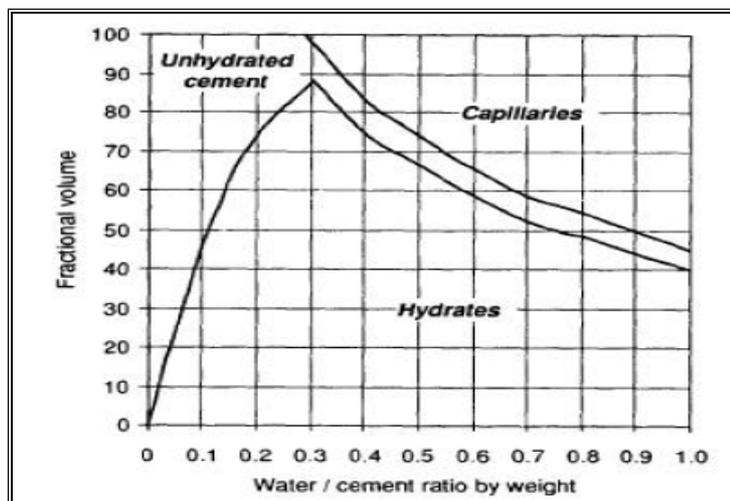


Figure I.9 : Proportion volumique des constituants de la pâte de ciment hydraté en fonction du E/C après 80 % d'hydratation dans l'eau, [32].

En pratique, l'hydratation n'est jamais complète car les plus gros grains de ciment ne s'hydratent jamais complètement. A un certain stade de leur hydratation, ils sont recouverts d'une coquille d'hydrates très dense qui empêche l'intérieur du grain de réagir avec l'eau environnante. C'est pour cette raison qu'en pratique, même dans les pâtes fabriquées avec un E/C très faible (0,25) il subsiste toujours une certaine porosité capillaire. La réduction du rapport E/C permet non seulement de diminuer le volume total des pores capillaires mais elle permet aussi de réduire leur diamètre. Pour un E/C plus faible la porosité capillaire est en fait constituée d'un réseau de pores plus fin et plus discontinu. Ce phénomène est illustré sur la figure I.10. En réduisant le E/C de 0,45 à 0,25, le volume total de la porosité passe de 40% à moins de 20% et, en même temps, le diamètre moyen des plus gros pores est diminué par un facteur de l'ordre 10.

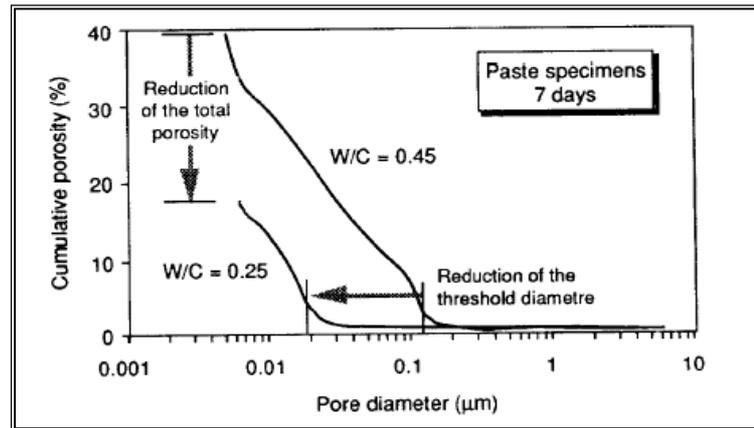


Figure I.10 : Courbe de porosimétrie au mercure de deux pâtes de ciment conservées pendant 7 jours dans l'eau, [26].

En général, il est préférable que le réseau de pores capillaires soit constitué de pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexion y est plus faible. La perméabilité de la pâte s'en trouve alors considérablement diminuée car il y a très peu de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz ou des ions potentiellement agressifs. (Figure (I.11)).

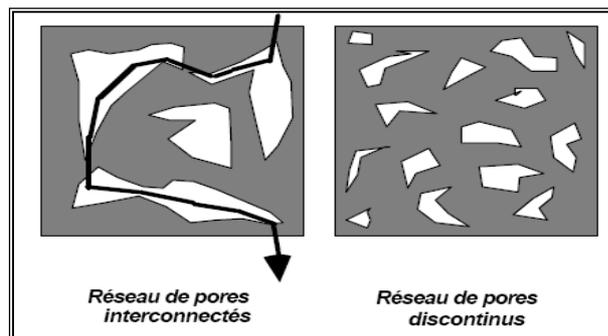


Figure (I.11) : Influence du degré d'inter connectivité sur la perméabilité de la pâte.

1.5.1.3. Evaluation de la porosité

Malheureusement pour obtenir un béton maniable, il est donc nécessaire d'utiliser plus d'eau qu'il en faut pour hydrater toutes les particules de ciment. Cette eau additionnelle qui ne sera jamais liée à des particules de ciment dans la pâte durcie crée une porosité à l'intérieur de la pâte durcie ce qui affaibli les propriétés mécaniques du béton et diminue considérablement sa durabilité.

Parrot [60] a trouvé que pour un ciment dont le rapport E/C est de 0.6 (par masse) l'échange de l'eau par le méthanol montre que le volume des pores occupé par le méthanol est seulement de 0.6 % en moyenne de celui occupé par les pores remplis d'eau initialement.

Cette méthode d'échange procure des informations fiables sur la structure.

Notre recherche sera basée sur les travaux de M. Mellas [52] pour continuer de mesurer la porosité par « *l'échange de méthanol* ». La porosité obtenue par l'échange du méthanol est calculée seulement pour les échantillons de la pâte du ciment durcie (ou mortier) et ne peut pas être appliquée aux échantillons de béton.

La détermination de la porosité par le remplacement du méthanol est obtenue par trempage des échantillons dans une quantité d'eau jusqu'à un poids constant avant de mesurer le poids ainsi que le volume de l'échantillon saturé superficiellement sec. Les tranches sont, ensuite immergées dans le méthanol et le décroissement du poids sont contrôlé en fonction du temps d'immersion.

L'échange complet est indiqué par une aboutie d'un poids constant. Pour éviter une hydratation supplémentaire, les échantillons sont immergés directement dans le méthanol du moment que ces échantillons seront utilisés pour la détermination de la porosité totale.

Les valeurs des volumes des tranches sont obtenues par pesage de l'échantillon saturé par le méthanol avec une surface sèche à l'air puis totalement immergé dans le méthanol. La densité est obtenue par un densimètre à bouteille; le poids sec de chaque échantillon est obtenu après qu'il a été entreposé à 20°C sur du gel de la silice pour 48 heures.

Le volume total est obtenu par la formule: $V_m = (W_m - W_a) / \gamma_m$

Où: W_a : poids de l'échantillon à l'état sec (g).

W_m : poids de l'échantillon immergé dans le méthanol (g).

γ_m : densité du méthanol (g/cm³).

Le volume des pores est obtenu à partir du poids de l'échantillon saturé légèrement sec par le méthanol moins le poids sec, après avoir stocké l'échantillon dans le gel de la silice, divisé par la densité du méthanol.

La porosité par échange de méthanol sera calculée par la formule suivante: $P_m = V_m / V_t$

Où: P_m : la porosité totale basée sur l'échange du méthanol.

V_m : le volume occupé par le méthanol dans la pâte du ciment (ou mortier).

V_t : le volume total.

I.5.1.4. Relation entre la porosité et la résistance

Il est à noter que la structure des pores a une grande influence sur les propriétés mécaniques du béton [64]. La résistance d'un mortier de ciment ou d'un béton dépend de la résistance de la pâte du ciment de même que celle des granulats. Le ciment hydraté, obtenu après les réactions chimiques, est l'élément responsable du développement de la résistance du béton ou du mortier. La contribution du ciment dans la résistance du béton dépend de la participation de chacun de ses différents composants. De nombreuses formules ont été établies pour décrire l'influence de la porosité sur la résistance des matériaux, mais aucune de ces formules ne peut s'appliquer directement à un matériau hétérogène tel que le béton. Dans un tel matériau les agrégats jouent un rôle prépondérant, par rapport aux contraintes qui leurs sont appliquées.

I.5.2. Résistances aux eaux agressives

L'utilisation de ciments contenant des ajouts cimentaires semble être aujourd'hui une approche prometteuse. L'incorporation de ces ajouts nous permet d'augmenter la capacité des bétons à résister à l'attaque chimique dans un environnement agressif, comme il a été mis en évidence par plusieurs chercheurs [70].

I.5.2.1. Eaux pures et eaux douces

Les eaux douces peuvent minéraliser de teneur en dioxyde de carbone agressif comprise entre 15 et 30 mg/l et de PH 5.5 à 6.5, sont classées dans la catégorie des environnements faiblement agressifs. Toutefois, des expériences récentes établissent que, même dans ce cas, on ne peut pas négliger l'action dissolvante de l'eau [39].

L'eau douce peu théoriquement causé de très gros dégâts au béton. Heureusement, elle n'attaque pratiquement pas un béton étanche à l'eau avec un rapport $E/C < 0,60$ [4].

L'attaque d'un béton par des eaux pures faiblement agressives ne peut s'effectuer que s'il est peu compact : dans ces conditions, elle consiste surtout en une dissolution de la portlandite et par conséquent le lessivage. Les silicates et les aluminates, moins solubles, sont attaqués plus tardivement lorsqu'une partie de la chaux a déjà été lessivée. La dissolution sélective de leur calcium provoque un accroissement de leur porosité, en même temps que le rapport molaire $[CaO/SiO_2]$ décroît. Les ions alcalins Na^+ et K^+ , particulièrement mobile, sont également lessivés par les eaux [39].

Le processus d'attaque conduit à des pertes de masses et d'alcalinité due au lessivage de la portlandite, ce qui induit une augmentation de la porosité et de la perméabilité. Il peut se traduire également par une diminution de la cohésion et une chute des résistances mécaniques du béton. Corrélativement, on constate que les ciments sont d'autant plus résistants à l'attaque par les eaux douces qu'ils sont moins riches en hydroxyde de calcium et ont une plus grande stabilité chimique. C'est le cas des ciments avec additions minérales (Laitiers, pouzzolanes naturelles, fumée de silice,...) dont l'hydratation libère peu ou pas de portlandite, tout en générant des CSH de rapport CaO/SiO₂ faible [16].

L'attaque du béton par les eaux douces chargées en dioxyde de carbone se déroule conformément à un processus de dissolution/précipitation, selon le mécanisme suivant [16] : L'eau amenée à percoler à travers le béton se sature progressivement en bicarbonate, par suite la dissolution de la portlandite et, à un degré moindre, des CSH, lorsque cette solution de bicarbonate vient en contact avec d'autres cristaux de portlandite, il y a précipitation de carbonate de calcium, très peu soluble, qui accroît momentanément la compacité du béton en diminuant la section de percolation : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(HCO}_3)_2 \longrightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

La précipitation de carbonate de calcium permet à nouveau la formation de bicarbonate et le processus se répète : $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$

Comme dans le cas des bétons au contact d'eaux pures, on constate que la dégradation par eaux chargées en dioxyde de carbone est fonction de la teneur en portlandite, c'est à dire du type de ciments. Les bétons sont d'autant plus résistants que le ciment libère moins de portlandite. L'hydroxyde de calcium fait plus de 20 à 25 % en poids de la pâte des ciments portlands et son enlèvement provoque une évidente augmentation dans la perméabilité du béton et la déstabilisation des phases hydratées.

La quantité de la chaux lessivée dépend largement de la compacité du béton et de type de ciment (figure I.12).

Dans ce cas, La résistance à la lixiviation des ions Ca²⁺ est d'autant plus grande que le ciment contient moins de chaux, les bétons de CPA, riche en chaux, sont plus sensibles à l'altération que les bétons de ciments au laitiers, pouzzolane, et les bétons de ciment alumineux [28]. Dans ce cas, les ciments pouzzolaniques se comportent mieux que les ciments portlands, puisque la pâte hydratée contient peu d'hydroxyde de calcium et donne naissance à une couche protectrice, à la surface du béton, riche en gel de silice et d'alumine [14]. La teneur en CaO est environ 64% dans le CPA et 45% dans les ciments pouzzolaniques, mais

principalement c'est la grande quantité de CH et la faible quantité de C-S-H qui étaient à l'origine de leur faible résistance au lessivage [40].

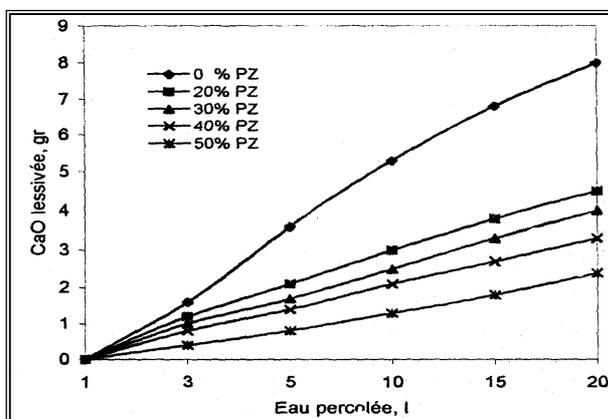


Figure (I.12) : Lessivage de la chaux dans une éprouvette de béton en fonction d'eau percolée et la teneur en pouzzolane du ciment, d'après [41].

Pour les ciments au laitier, la relation entre le type de ciment et l'intensité de l'attaque est illustrée par la figure I.13 ; dans le cas d'un CPA, d'un CHF, et d'un ciment alumineux fondu [2]. Comme le montre dans la même figure ou les pertes de masses des mortiers diminuent quand la teneur en laitiers augmente (supérieure à 40%). Les pertes de masses observées sont accompagnées d'une détérioration des caractéristiques mécaniques: résistance à la flexion et à la compression, module de déformation.

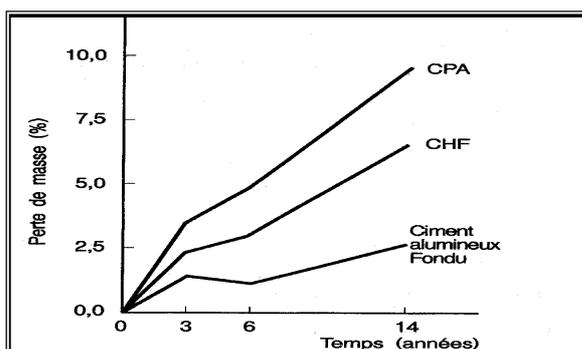
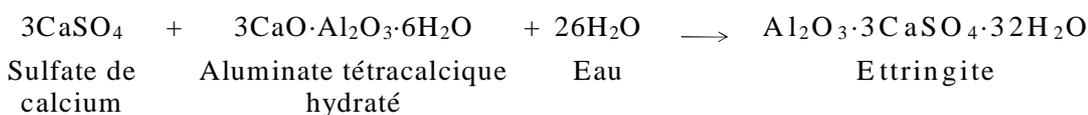


Figure I.13 : Pertes de masse en fonction du temps d'éprouvettes de mortier confectionné avec différents ciments, conservées dans une eau douce de PH 5 à 5.5, d'après [4].

1.5.2.2. Eaux contenant des sulfates

Quand le béton est attaqué par l'eau sulfatée, il se gonfle et se fissure. Les sulfates les plus agressifs, par ordre, sont les sulfates d'ammonium, magnésium, sodium et calcium.

Le sulfate de calcium est le plus répandu, il n'est pas considéré comme un sulfate agressif. L'eau contenant de sulfate de calcium CaSO_4 attaque le béton à cause de la réaction entre CaSO_4 et l'aluminate de calcium hydraté du ciment durci avec la formation d'ettringite expansive. Ce sel est stable dans les solutions lesquelles sont comparativement riches en CaSO_4 et la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, comme le cas des pâtes de ciment portland [33].



Le sulfate de magnésium n'est pas heureusement répandu dans les eaux naturelles, son action est plus nocive que CaSO_4 puisqu'il réagit non seulement avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mais aussi, il décompose les aluminates et les silicates hydratés en formant sulfate de calcium hydraté $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ce dernier réagit avec l'aluminate hydraté et engendre l'ettringite expansive. L'importance de la détérioration due à l'eau sulfatique dépend de la perméabilité du béton et de la concentration des ions agressifs, aussi bien que sur la composition chimique du ciment [28].

Les additions minérales de laitiers, de pouzzolanes naturelles et de fumées de silice améliorent la résistance des bétons aux sulfates.

On peut estimer que l'amélioration est due à la modification de la texture des hydrates qui deviennent plus compact, au moins pour les bétons âgés.

Les ciments avec ajout de laitier ont généralement un bon comportement dans les eaux sulfatées. Ce bon comportement est dû :

- A la réduction de la teneur en chaux et aluminate tétracalcice C_3A du mélange.
- L'accroissement de la compacité des hydrates, en relation avec une diminution du volume poreux pouvant atteindre 25% dans le cas d'additions de laitiers importantes, ces modifications de la structure poreuse entraînent une réduction de la perméabilité.

- Au mode de cristallisation de l'ettringite, formée par précipitation à partir de la phase liquide et non expansive.

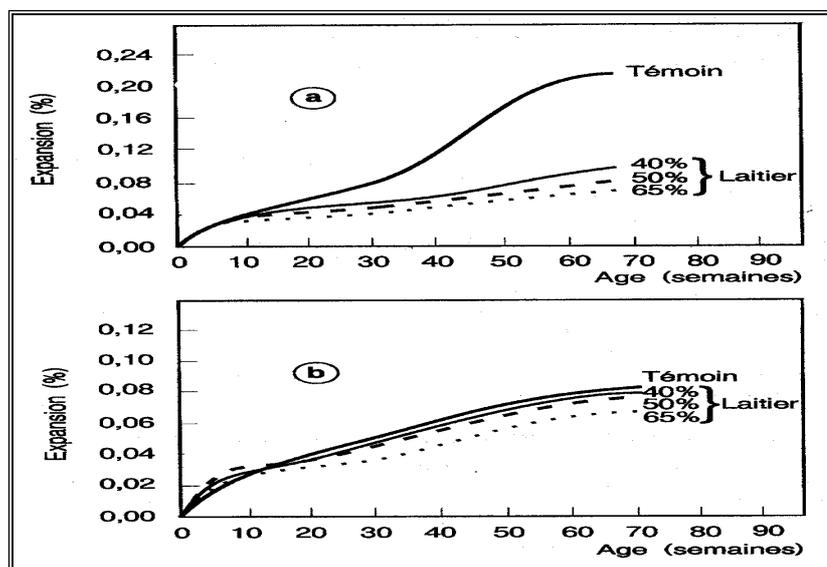


Figure I.14 : L'efficacité de laitiers à réduire les expansions dues aux sulfates, d'après [21].
 (a): le témoin est un ciment portland (type ASTM II) avec 6,4 % de C3A,
 (b): le témoin est un ciment portland (type ASTM V) avec 3,7 % de C3A.

Les ciments pour lesquels la teneur en laitiers est supérieure ou égale à 60% (CHF, CLK) sont considérés comme résistant aux sulfates, indépendamment du clinker de base avec lequel ils ont été fabriqués.

Lorsque la teneur en laitier est inférieure à 60%, et dans le cas des ciments avec ajout de pouzzolane, c'est le clinker de base qui détermine la tenue du ciment aux sulfates. Ce clinker doit satisfaire aux critères exigés pour les ciments Portland, en ce qui concerne les teneurs en C₃A et en SO₃ (voir figure I.14) [16].

- Les pouzzolanes à un taux de substitution de 20 à 30%, ont un effet bénéfique sur la tenue des bétons aux sulfates. Cet effet est dû à la consommation partielle par les pouzzolanes de la portlandite libérée par l'hydratation des silicates du ciment portland, il est dû également aux modifications de microstructure, (voir figure (I.15)).
- La fumée de silice offre également une bonne protection contre l'agressivité des sulfates du fait de leur forte consommation en portlandite et de la structure compacte des CSH qu'elles forment.

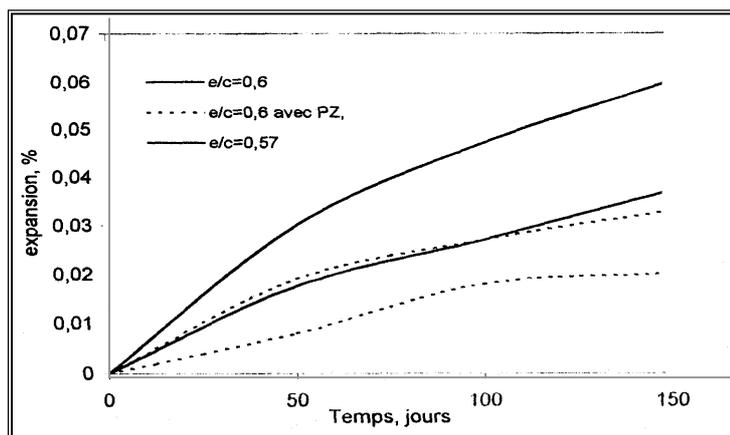


Figure I.15 : Expansion d'un béton à base de ciment Portland (-) et ciment pouzzolanique (---) En fonction de la durée d'immersion dans les eaux agressives, d'après [41].

I.5.2.3. Eaux contenant des chlorures

A l'exception de l'eau de mer ou l'eau se trouvant à proximité de la mer, la teneur en chlorure de l'eau est généralement très faible et par conséquent non nocive. L'action des agents de dégivrage à base de chlore est révélée par gonflement, fissuration et désagrégation du béton. Les chlorures, qui peuvent arriver en contact avec le béton, le plus souvent sont le chlorure de sodium et le chlorure de calcium, lesquels sont largement utilisés comme des sels de dégivrage, le chlorure de calcium est considéré comme le plus agressif.

Les mécanismes qui conduisent à la détérioration sont différents, et peuvent affecter le béton directement et indirectement. Pour ce qui est de l'attaque directe, on peut dire que quand le béton arrive en contact avec les solutions de chlorure, il se gonfle et perd sa résistance même si les solutions ne sont pas très concentrées. D'ailleurs, les chlorures contribuent au lessivage de la chaux à travers un mécanisme qui n'est pas encore complètement expliqué, et lequel dépend de nombreux facteurs d'environnement (pluie, température,...) mais aussi sur le type de ciment [30]. Le lessivage de CH est plus faible dans les ciments pouzzolaniques, ou les ciments contenant de la fumée de silice, que dans les ciments portlands. Dans ces derniers le CH qui peut seulement être lessivé est celui qui n'a pas été déjà combiné comme CSH avant l'exposition aux sels, comme conséquence, la porosité des mortiers exposés à l'action des sels augmente dans les ciments portlands et diminue dans ce qui contiennent de la fumée de silice ou de la pouzzolane [30].

Une solution concentrée de 30% de CaCl_2 endommage les pâtes et les mortiers de ciment portland, avec ramollissement de la surface, fissuration, non seulement après plusieurs cycles de séchage et mouillage, mais aussi, après une simple submersion.

Les pâtes de ciment pouzzolanique montrent une meilleure résistance aux solutions concentrées de chlorure que le ciment portland. Ce comportement est attribué à la faible quantité ou à l'absence de CH dans les ciments pouzzolaniques hydratés [28].

L'attaque indirecte se produit sous certaines conditions de concentration et de PH si les ions des chlorures conduisent à atteindre le ferrailage. Sous ces conditions, le ferrailage s'oxyde. Comme conséquence, le béton est soumis à des contraintes qui conduisent à la fissuration et à la désagrégation. Un autre exemple de l'attaque indirect se produit quand les chlorures sont utilisés comme des sels de dégivrage.

Dans ce cas, des chocs thermiques se produisent avec déplacement de la formation du front de gel lequel peut causer des contraintes nuisibles pour la solidité du béton.

Les chlorures pénétrant au sein du béton à travers des microfissures et par diffusion dans l'eau contenue dans la pâte de ciment et les pores d'agrégat. Le béton ne possède pas de microfissures, la pénétration se produit par la diffusion.

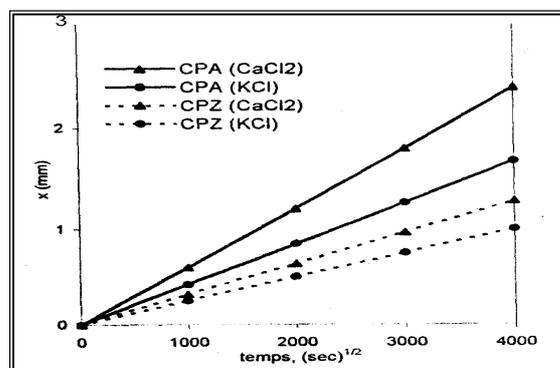


Figure I.16: Pénétration de quelques sels de dégivrage dans les ciments portlands et pouzzolanique, d'après [41].

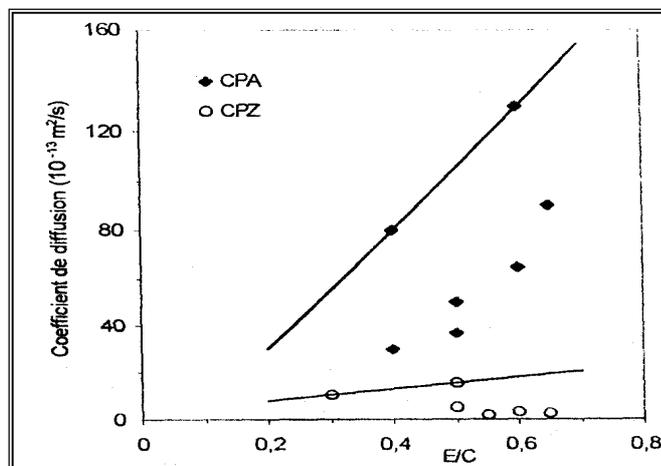


Figure I.17: Coeff. de diffusion d'ions Cl⁻ en fonction de E/C pour des pâtes exposées à une solution de NaCl, d'après [31].

La profondeur de pénétration d'ions des chlorures dépend de tous les facteurs qui influencent la perméabilité des pâtes et bétons. Parmi ces facteurs le type de ciment. (Figure (I.16)). Les bétons à base des ciments pouzzolaniques, aux laitiers et cendres volantes s'opposent généralement à la pénétration d'ions de chlorure, contrairement au ciment portland. Ceci s'explique par le fait que les ciments contenant des matériaux pouzzolaniques sont capables d'immobiliser (dans les aluminates et les silicates) une quantité de Cl⁻ plus grande que celle dans le ciment portland, ainsi que la diffusion de Cl⁻ dans les ciments pouzzolaniques est ralentie. (Voir figure I.17) [49].

I.5.2.4. Eau de mer

L'eau de mer a une forte teneur en sel (3,5 % environ) avec une prédominance de chlorure et sulfate. Le processus chimique d'attaque des bétons par l'eau de mer résulte de plusieurs réactions plus ou moins simultanées et interdépendantes faisant appel à différents mécanismes : dissolution, lixiviation, réaction d'échange de base, précipitation des composés insolubles, cristallisation des sels expansifs.

Les principales réactions mises en jeu peuvent se décomposer de la manière suivante :

A/- Action des chlorures

Indépendamment de leurs effets nocifs sur les aciers des bétons armés, les chlorures peuvent être à l'origine d'altération du liant lorsqu'ils sont en proportion élevés. Une partie des chlorures est fixée par les silicates de calcium hydraté, une autre partie se combine au C₃A sous forme de monochloroaluminate de calcium C₃A.CaCl₂.10H₂O.

Le chlorure de magnésium réagit également avec la portlandite suivant la réaction d'échange :



La brucite est insoluble et se dépose à la surface du béton, tandis que le CaCl₂ réagit avec les aluminates pour former de monochloroaluminate.

B/- Action des sulfates de magnésium

Cette réaction conduit à la formation d'ettringite expansive et à la substitution des ions Ca²⁺ par les ions Mg²⁺, soit dans les C-S-H, soit dans la portlandite (formation de brucite).

C/- Action du dioxyde de carbone

Il réagit sur la portlandite selon la réaction:



Le carbone de calcium précipite à la surface du béton sous forme d'aragonite et de calcite qui colmatent les pores. Il est très important de noter que les actions de chacun des ions ne sont pas cumulatives. Le monochloroaluminate de calcium devient instable en présence de sulfates et se décompose pour former notamment de l'ettringite. L'ettringite elle-même, en présence de silice dissoute et de carbone, se transforme partiellement en thaumasite: CaCO₃.CaSO₄.CaSiO₃.15H₂O. C'est l'interférence des différents ions qui explique que l'agressivité de l'eau de mer sera bien plus faible que celle des eaux sulfatées [16]. En revanche, pour certains auteurs, cette réduction d'agressivité est liée à la présence des chlorures. Ceux-ci accroissent la solubilité du gypse et de l'ettringite qui cristallise alors, au moins partiellement, sous une forme non expansive à partir de la solution.

Selon Mehta [47], le remplacement des ions OH^- par des ions Cl^- réduit l'alcalinité de la solution interstitielle nécessaire pour former de l'ettringite expansive. Par ailleurs, du fait de leur coefficient de diffusion relativement élevé, les chlorures pénètrent rapidement dans le béton et consomment une partie des aluminates en formant du monochloroaluminate non expansif. Toutefois, les chloroaluminates instable en présence de sulfate, tendent à se transformer en ettringite expansive plus ou moins lessivée par l'eau de mer. Locher [40], attribue l'agressivité relativement faible de l'eau de mer à l'action du dioxyde de carbone qui induit la formation d'une couche protectrice dense de carbonate de calcium à la surface du béton.

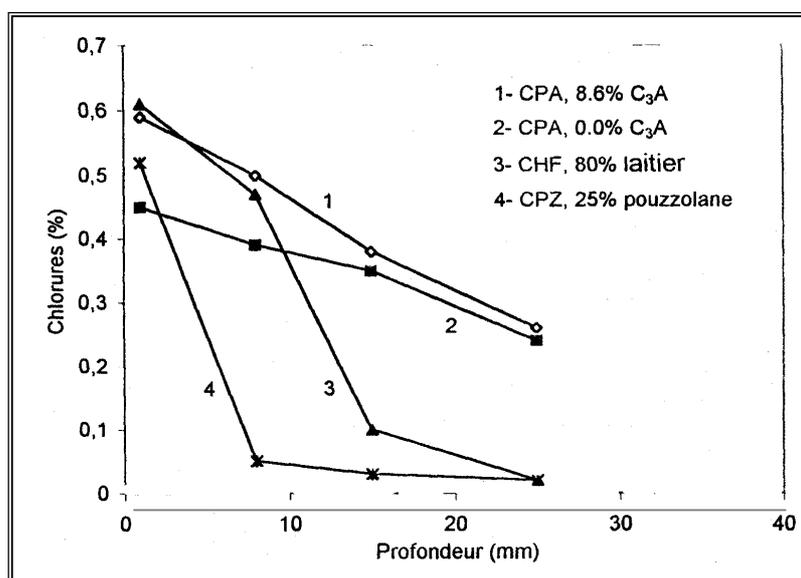


Figure I.18 : Effet du type de ciment sur la pénétrabilité d'ions de chlorure après mois d'exposition à l'eau de mer, d'après [41].

Toutefois la pénétration d'ions de chlorure est beaucoup plus faible quand les ciments aux pouzzolanes et aux laitiers sont utilisés à la place du CPA (voir figure I.18). Les ciments aux pouzzolanes et aux laitiers, dus à leur pâte plus compacte, empêchent la pénétration d'ions de sulfate et résistent intrinsèquement mieux que les ciments portlands à l'attaque des sulfates, à cause de leur faible teneur en aluminates de calcium hydratés et C-H [18].

1.5.2.5. Action des chlorures seuls

Les chlorures s'introduisent dans le béton, soit au gâchage à partir des constituants de base lors de la confection du béton, soit plus tardivement si l'ouvrage est exposé à des embruns marine ou des sels.

Les chlorures liés se trouvent dans le béton sous deux formes:

- Physiquement adsorbée sur les parois solides dans les pores.
- Chimiquement fixés par réaction avec certains composés du ciment, dans ce dernier cas, les composés formés sont le monochloroaluminate hydraté ou sel de Friedel, de formule $C_3A.CaCl_2.10H_2O$.

La capacité de fixation des ions Cl^- par le ciment dépend de la nature de ciment utilisé et principalement de la quantité d'aluminate C_3A présente dans le clinker. D'autres espèces ioniques peuvent intervenir sur la fixation chimique des chlorures. Ainsi les ions sulfates réagissent de préférence aux ions chlore sur le C_3A présent en formant des sulfoaluminates et en diminuant la capacité de fixation des chlorures comme le montre la figure I.19.

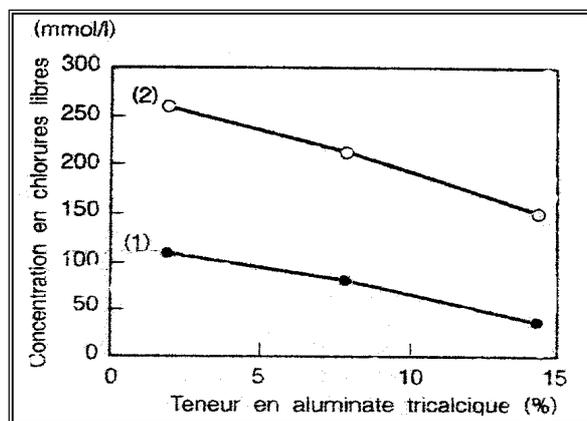


Figure I.19 : Variation de la concentration des chlorures libre en fonction de la quantité de C_3A contenue dans le ciment, d'après [74].

Courbe 1 : 0,4 % de Cl^- sous forme de $NaCl$

Courbe 2 : 0,4 % de Cl^- + 1,5 % SO_3^{2-} sous forme de $NaCl$ + Na_2SO_4

Ces résultats expliquent que le CPA à forte teneur en C_3A serait résistant aux milieux chlorurés, mais pas à l'eau de mer à cause de la présence de sulfate.

La pénétration des chlorures dans la structure poreuse de béton : le pourcentage des chlorures libres s'accroît avec le rapport E/C (alors que la quantité de chlorures liés reste sensiblement constante) et avec la concentration en sels du milieu environnant [55, 56].

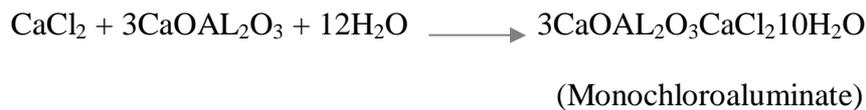
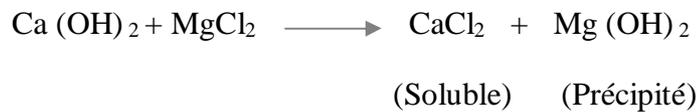
La diffusion d'ions de chlorure dans le béton est le résultat de mécanismes complexes ou l'échange d'ions entre la solution agressive et la solution poreuse (interstitiel) dans le béton joue un rôle important. Il est découvert que le taux de diffusion des chlorures dans le béton est affecté principalement par le type de cation associé avec le chlorure [28].

La dissociation de MgCl_2 , l'agent le plus actif dans l'attaque des ciments, libère Mg^{2+} lequel substitue Ca^{2+} dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour former $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et dans C-S-H pour former M-S-H sans propriétés liantes [15].

Son action se résume par sa dissociation en libérant ainsi les ions chlore qui réagissent avec les aluminates, pour former le monochloroaluminate ou (sel de Friedel).

Ces mêmes ions chlores peuvent s'insérer dans le réseau cristallin de CSH et créer une structure alvéolaire, d'où la formation d'un treillis dont les mailles deviennent de plus en plus fragiles quand la qualité de la chaux dissoute augmente.

Les principales réactions provoquées par l'action du MgCl_2 sont les suivantes:



La formation du monochloroaluminate, instable donne en présence de sulfate l'ettringite ($3\text{CaOAL}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) d'où le gonflement de l'ouvrage et sa dégradation.

Il semble que la diffusion des chlorures combinés aux cations divalents (par exemple CaCl_2) soit plus rapide que celle correspondant aux cations monovalents comme NaCl [3, 55, 61]. Par contre les chloroaluminates se forment en quantité plus importante à partir de CaCl_2 que de NaCl [53, 55].

On peut relever trois conséquences relatives à l'incorporation d'addition minérales dans les ciments sur la pénétration des chlorures.

- La capacité de fixation des chlorures est déterminée par la concentration en (C3A + C4AF) du liant. Or la teneur de ces composés diminue en présence de laitiers ou de cendres volantes puisque les aluminates proviennent de clinker. La quantité de chloroaluminates formée étant réduite, la teneur en chlorure libre devrait être plus élevée pour les ciments incorporant des additions minérales. Or, les informations rapportées par certains auteurs [62, 65]; montrent qu'au contraire, la quantité de chlorure liée est plus élevée dans les ciments composés au laitier et aux cendres volantes que dans le ciment portland. Cette plus grande capacité de

fixation serait due à la forte adsorption des chlorures les pores des ciments hydratés.

- Les additions minérales réduisent sensiblement le PH de la solution interstitielle. Cette diminution conduit à admettre une concentration admissible plus faible en chlorure au niveau de l'armature.
- Le coefficient de diffusion apparent est dépendant des additions minérales. A condition de respecter une cure humide prolongée, l'ajout de laitiers, de cendres volantes ou de fumée de silice réduit dans des proportions sensibles les coefficients de diffusion des chlorures dans le béton.

1.5.2.6. Action des sulfates seuls

La dégradation des bétons par les sulfates est due principalement à des phénomènes d'expansion en relation avec la cristallisation d'ettringite, dite ettringite «secondaire». La formation de cette ettringite expansive est à distinguer de l'ettringite «primaire» obtenue aux premiers stades de l'hydratation des ciments portlands par réaction du gypse, car cette ettringite n'est jamais expansive [16].

Schématiquement, la formation de l'ettringite en deux étapes est résumée ci-après :

- a) Formation du gypse «secondaire» par opposition au gypse «primaire» ajouté au ciment comme régulateur de prise. La formation de gypse secondaire résulte d'une réaction de substitution entre la portlandite et le sulfate. Par exemple, avec le sulfate de sodium :



- b) Réaction entre le gypse secondaire et les aluminates de calcium du ciment formant l'ettringite.

- Soit à partir de reliquat de C₃A anhydre :



- Soit à partir de l'aluminate tétracalcique hydraté C₄AH₁₃ ou de monosulfoaluminate de calcium C₃A.CaSO₄.H₁₂.

Les études en laboratoire ont conduit à mieux définir les différentes étapes du processus qui entraîne la dégradation du béton :

- Mise en contact de la surface du béton avec la solution agressive.
- Pénétration des anions SO_4^{2-} par diffusion limitée à une zone superficielle.
- Pénétration du cation associé et réaction de substitution : Cation

$(\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \dots) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$ et formation du gypse en solution ou cristallisé suivant réaction ponctuelle des ions sulfate avec les aluminates anhydres (C_3A) ou hydrates (C_4AH_x et $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_{12}$) avec formation, in situ, d'ettringite expansive.

- Cristallisation par « Effet de coin » due à la pression de cristallisation de l'ettringite.
- Accentuation de la pénétration des sulfates à la faveur des fissures.
- Progression de l'attaque suivant un front de dégradation dont l'épaisseur à tendance à s'élargir au cours du temps.
- Destruction plus ou moins complète du béton.

Les sulfates les plus agressifs vis à vis des bétons sont les sulfates de magnésium, d'ammonium, de calcium et de sodium. Le sulfate de magnésium est très fortement agressif par la double action du cation Mg^{2+} qui s'échange avec Ca^{2+} et l'anion SO_4^{2-} suivant les réactions :



Les échanges de Mg^{2+} avec Ca^{2+} conduisent à la formation de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui peut ralentir temporairement la pénétration des sulfates. Ils provoquent aussi la transformation progressive des C-S-H en un silicate de magnésium hydraté M-S-H sans propriétés liantes.

De plus, la cristallisation d'ettringite, instable en présence de sulfate de magnésium, intensifie la réaction de formation du gypse [67].

Le sulfate de calcium, présent dans les sols sous forme de gypse et d'anhydrite, et dans les eaux souterraines séléniteuses, est agressif pour le béton malgré sa solubilité relativement faible. Le processus de dégradation, plus lent que dans le cas des sulfates de magnésium et d'ammonium, est du essentiellement à la formation d'ettringite expansive.

Le sulfate de sodium, très soluble, entraîne une dégradation par formation de gypse et d'ettringite expansive dont les proportions relatives sont fonction à la fois de la concentration de SO_4^{2-} et de la teneur en aluminates tricalcique du ciment. L'action des eaux sulfatées offre le cas le plus simple d'une agression donnant naissance à des composés nouveaux expansifs à partir des constituants du ciment. Réaction avec la chaux et formation du gypse secondaire.



(Gypse secondaire) (Soluble)

Une partie du gypse secondaire formé au cours de cette réaction précipite et provoque une expansion, l'autre partie soluble entraîne une érosion et une réaction avec l'aluminate tricalcique d'après le schéma de la réaction suivante:



(Ettringite)

L'ettringite ainsi formée provoque une expansion. Il est à noter que l'ettringite se forme normalement lors de la prise du ciment portland, mais elle se transforme rapidement dans les conditions habituelles de conservation en monosulfate. En outre le gypse ajouté au clinker n'est plus à l'état libre dans la pâte durcie. Comme les différents sulfates de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et le CaSO_4).

Les CSH, moins sensibles que la portlandite, ne sont pas affectés directement par le sulfate de sodium, mais, sont néanmoins, susceptibles de se décomposer dans un deuxième temps par lixiviation partielle de leur chaux et formation de gypse.

Le sulfate de potassium, a une action voisine de celle du sulfate de sodium, mais la vitesse d'attaque est un peu plus lente.

La plupart des sulfates métalliques solubles sont agressifs vis-à-vis du béton, à l'exception des sulfates de plomb et de baryum très peu soluble.

Les phases solides dans le ciment portland bien hydraté, sont C-S-H, C-H et les produits d'hydratation contenant l'alumine. Ces deux derniers qui sont les plus vulnérables contre l'attaque des ions de sulfates.

Des essais ont montré que la percolation des sulfates peut, parfois, être responsable de la dégradation des mortiers. Si on considère le cas où les aluminates sont absents, comme dans le cas des mortiers manufacturés avec C_3S , l'action des sulfates sera beaucoup moins agressive que si on utilise le mélange $C_3S + 10\% C_3A$. (Figure (I.20)).

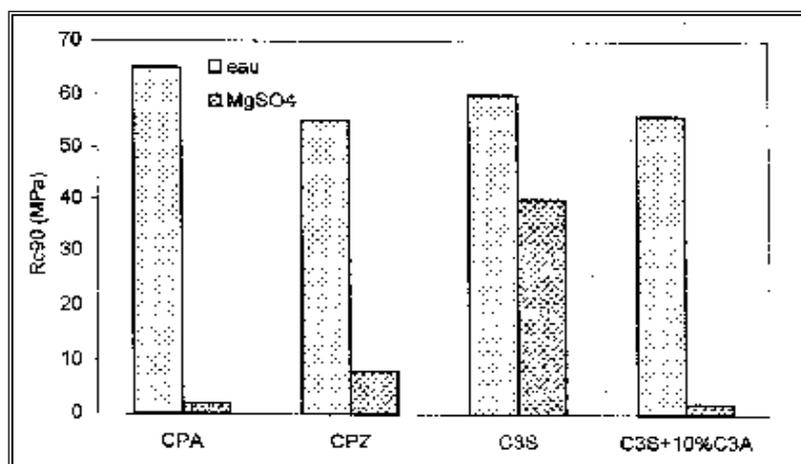


Figure I.20 : Chute de la résistance à la compression de différents types de ciment après la percolation des sulfates, d'après [65].

Il a été montré l'effet de la composition de la pouzzolane naturelle sur la résistance aux sulfates de ciments mélangés. Une pouzzolane naturelle de l'Italie riche en silice ($SiO_2 = 88,25\%$, $Al_2O_3 = 1,8\%$) a donné des résistances meilleures au mélange de ciment exposé à la solution de $MgSO_4$ en comparaison à la pouzzolane qui contient $17,58\% Al_2O_3$.

Evidemment, par réduction de la quantité totale de l'alumine réactive dans le mélange de ciment, La pouzzolane riche en silice était capable de réduire la teneur en aluminat hydraté vulnérable aux sulfates dans la pâte de ciment [49].

Donc, on peut conclure que l'attaque sulfatique peut être réglée quand la présence d'aluminat hydraté dans la pâte de ciment est réduite ou même éliminée par la réduction de la teneur en C_3A ou par la substitution d'une partie de ciment par un matériau convenable.

Mehta [49], remarque que cette dernière méthode est effectivement employée pour réduire en plus la quantité de CH du à l'hydratation de ciment (le cas des matériaux pouzzolaniques).

Ce n'est que récemment que la formation de thaumasite est également reconnue comme un mécanisme entraînant des dégâts. La thaumasite est également un produit expansif, qui est du à la réaction de la pâte de ciment durcie avec les ions de sulfate. Sa formule ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) indique qu'elle n'a pas besoin de C_3A hydratée pour se former. Il en résulte que dans des circonstances défavorables, même les bétons avec des ciments portlands résistant aux sulfates, qui se caractérisent par une faible teneur en C_3A , peuvent être détruits par des ions de sulfate [4].

La réduction de la perméabilité est assurée par l'utilisation des ajouts pouzzolaniques, qui devient un facteur majeur dans l'amélioration de la durabilité du béton exposé aux solutions sulfatiques. Les essais de laboratoire ainsi que les tests in situ montrent que la plupart des pouzzolanes naturelles améliorent la résistance de béton contre l'attaque des sulfates quand elles sont utilisées comme remplacement partiel.

Massaza et Costa [17], ont confectionné des ciments composés de ciment portland avec ajout de 10, 30 ou 40 % de pouzzolane naturelle de l'Italie. Les mesures d'expansion sur des prismes standards de mortiers exposés à une solution de 1% de MgSO_4 pour une période de 5 ans (figure I.21), prouvent que l'expansion engendrée par les sulfates était légèrement réduite par l'addition de 10% de pouzzolane, mais était considérablement réduite quand la proportion ajoutée était 30 ou 40%. Les auteurs ont attribué ces résultats à la haute imperméabilité et la faible teneur en CH du mortier à base de ciment avec 30 ou 40% de pouzzolane. Ils ont observé que dans l'hydratation de la pâte de ciment à la pouzzolane, le CH est présent non seulement en petite quantité mais encore entourée par les produits imperméables de réactions pouzzolaniques.

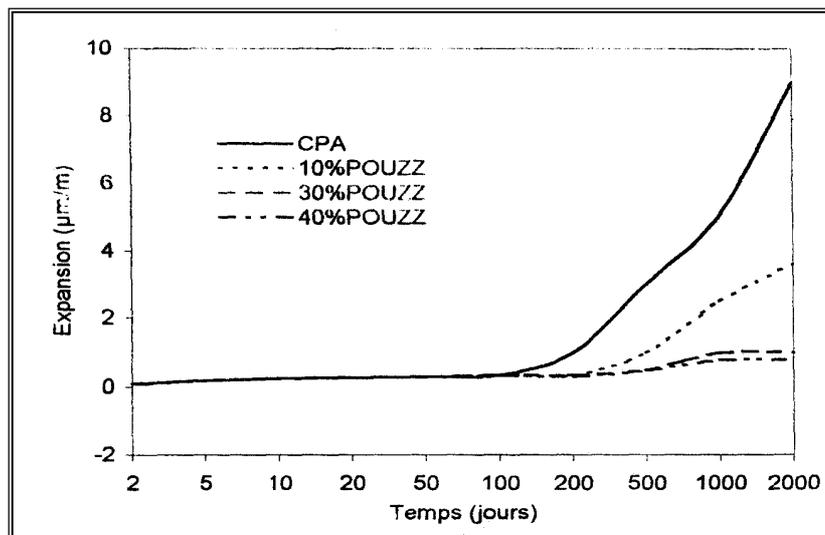


Figure I.21 : Effet de la substitution de ciment portland avec de la pouzzolane naturelle sur l'expansion de mortiers, d'après [41].

D'une étude parallèle pour la résistance aux sulfates, Mehta [49] a constaté que la pâte de référence (CPA) et la pâte avec 10 % de pouzzolane perdent plus de 50 % de leur résistance à la compression, Tandis que pour le cas de 20 et 30 % de pouzzolane la chute de résistance était inférieure à 20 %. Pour étudier l'influence des sulfates sur la résistance à la compression, des pâtes durcies de ciment portland ordinaire, ciment résistant aux sulfates et ciment pouzzolanique (80 % CPA+20 % pouzzolane) sont immergées séparément dans des solutions de 5 % ($MgSO_4$ et Na_2SO_4) jusqu'à un 1 an [5]. La résistance à la compression est mise en corrélation autant que possible avec la composition chimique et minéralogique des ciments utilisés et les cations attachés aux ions des sulfates

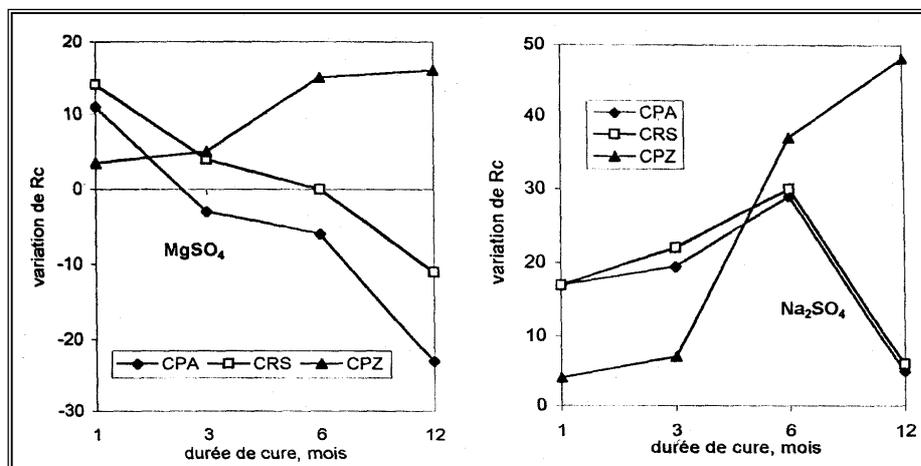


Figure I.22 : La variation de la résistance à la compression de pâtes de ciment immergées dans des solutions sulfatiques en fonction de la durée de cure, d'après [5].

D'après la figure I.22 la résistance de la pâte de ciment pouzzolanique augmente avec la durée de cure, pour les deux autres ciments la résistance diminue jusqu'à 1an (pour les pâtes immergées dans $MgSO_4$), mais augmente jusqu'à 6 mois (le cas de Na_2SO_4), après elle diminue d'une manière aiguë jusqu'à 1 an. Le comportement de la résistance des différentes pâtes de ciments dans les solutions de sulfates est principalement attribué à la pénétration des sulfates et leurs réactions avec les constituants des ciments [5]. Le ciment pouzzolanique est durable dans toutes les solutions sulfatiques à cause de la formation supplémentaire de C-S-H. Ces hydrates précipitent dans les pores et causent la diminution de la porosité. D'autre coté les pâtes immergées dans la solution Na_2SO_4 montrent une augmentation de résistance jusqu'à 6 mois, ceci s'explique du fait de l'augmentation de PH qui est du à la formation de NaOH qui stabilise la formation de C-S-H. [4]. En général, la présence des ions de sulfate en faible quantité fait augmenter l'hydratation des ciments [17], ce qui explique l'augmentation de la résistance de la pâte de ciment aux jeunes âges.

I.6. CONCLUSION

Les ajouts les plus connus sur le marché actuellement sont les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, le laitier de hauts-fourneaux, la fumée de silice et les fillers, qui combinés au ciment Portland contribuent, par action hydraulique ou pouzzolanique ou les deux à la fois, à améliorer certaines propriétés du béton frais et durci.

La production du ciment Portland, a un coût énergétique élevé, calciné à de hautes températures, sa production coûte chère. Les ciments aux ajouts permettent non seulement de réduire les coûts de production mais aussi de régler certains problèmes environnementaux en offrant en plus au béton de meilleures performances.

La combinaison du ciment Portland avec des ajouts cimentaires classe (1 ou 2) permet de développer de nouveaux types de liants hydrauliques (ciments binaires ou ternaires) ayant des propriétés physico-mécaniques et une durabilité supérieure au ciment Portland seul.

Il existe actuellement au CANADA deux ciments ternaires qui sont commercialisés, et un ciment quaternaire à l'étude pour améliorer les caractéristiques physico-mécaniques et la durabilité des mortiers et béton.

A la lumière de l'examen de la documentation, le recours aux ajouts est certainement la voie la plus prometteuse à suivre afin d'assurer un développement durable à l'industrie du ciment, mortier et du béton. Le présent travail traite l'influence des ajouts cimentaires tel que la pouzzolane et le filler, comme substitutions au ciment, sur les caractéristiques physico-mécaniques et la durabilité des mortiers et béton.