



Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département de Génie civil



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de :

Doctorat en Sciences
Spécialité : Génie civil
Option : Matériaux

Par

BOUGLADA Mohammed Salah

Sous le Thème :

**Caractérisation physico-chimique et microstructurale des
ajouts minéraux**

Soutenue le 25 / 04 / 2019 devant le jury composé de :

Mr. KARECH Toufik	Prof.	Université de Batna 2	Président
Mr. NACERI Abdelghani	Prof.	Université de M'sila	Rapporteur
Mr. GUETTALA Salim	Prof.	Université de djelfa	Examineur
Mr. BELAGRAA Larbi	MCA.	Université de M'sila	Examineur
Mr. YAHIAOUI Djarir	MCA.	Université de Batna 2	Examineur
Mr. BAHEDDI Mohamed	Prof.	Université de Batna 2	Invité

Avril 2019

RÉSUMÉ

Le travail de recherche réalisé présente une contribution très intéressante en ce qui concerne le protocole expérimental de caractérisation de l'effet des ajouts minéraux locaux (pouzzolane, laitier et calcaire) sur les propriétés physico-chimiques et microstructurales des ciments confectionnés avec ajouts minéraux cimentaires à l'état anhydre (poudre) et à l'état hydraté (pâte) ainsi qu'à l'analyse des caractéristiques mécaniques des mortiers préparés à leurs bases.

L'objectif principal de ce travail expérimental est de développer de nouveaux liants hydrauliques (liant binaire, ternaire et quaternaire) composés d'un ciment Portland en combinaison avec plusieurs ajouts minéraux locaux en valorisant les ressources naturelles (pouzzolane), les déchets industriels (laitier granulé de haut fourneau) et les déchets de carrière (poudre de calcaire).

Ce travail de recherche comprend deux grandes parties : une synthèse bibliographique sur les ciments avec et sans ajouts minéraux, les additions minérales cimentaires et une partie expérimentale sur les ajouts minéraux utilisés (laitier, pouzzolane et poudre de calcaire) ainsi que les matériaux cimentaires (ciments composés : binaires, ternaires et quaternaires et mortiers confectionnés à leurs bases).

Différentes techniques de caractérisation : physico-chimique, thermique, microstructurale, rhéologique et mécanique (FX : fluorescence aux rayons X, GL : granulométrie à laser, MEB : microscopie électronique à balayage, DRX : diffraction aux rayons X, ATG : analyse thermogravimétrique, MIP : porosimétrie par injection au mercure et EM : essais mécaniques) ont été utilisées lors de la réalisation de ce travail de recherche.

Les analyses chimiques, physiques, thermiques et microstructurales des ajouts minéraux locaux utilisés ont été étudiées par FX, GL, DRX et MEB. Les compositions chimiques, minéralogiques, rhéologiques et microstructurales des onze variantes de mélanges de ciment confectionnés (ciment témoin sans ajout minéral : C1 et ciments composés avec ajouts minéraux : binaires : C2, C3 et C4, ternaires : C5, C6 et C7 et quaternaires : C8, C9, C10 et C11) ont été déterminées par FX, DRX, MIP et MEB. La surface spécifique de Blaine (S.S.B) des trois ajouts minéraux utilisés et des onze ciments préparés a été déterminée au moyen du Perméabilimètre de Blaine. Les résistances mécaniques à la compression et à la flexion des onze mortiers confectionnés avec ajouts ont été déterminées à différents âges de durcissement (2, 7, 28 et 90 jours).

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences nous a permis de compléter l'analyse des résultats expérimentaux obtenus lors de la réalisation de ce projet de recherche en termes de performances mécaniques (résistance mécanique à la compression et à la flexion) des mortiers testés ainsi qu'à la modélisation des paramètres rhéologiques (seuil de cisaillement et viscosité plastique) des pâtes de ciments confectionnées avec ajouts minéraux.

Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence des résistances mécaniques acceptables pour toutes les formulations étudiées avec des intérêts économiques et surtout écologiques.

Mots-clés : Caractérisation, propriétés physico-chimiques, propriétés microstructurales, ajouts minéraux.

ABSTRACT

The research work carried out presents a very interesting contribution with regard to the experimental protocol for characterizing the effect of local mineral additions (pozzolan, slag and limestone) on the physico-chemical and microstructure properties of cement made with mineral additions to the anhydrous state (powder) and the hydrated state (paste) as well as the analysis of the mechanical properties of the mortars prepared their bases in the fresh state and in the hardened state.

The main objective of this experimental work is to develop new hydraulic binders (binary, ternary and quaternary binder) composed of a Portland cement in combination with several local mineral additions by exploiting natural resources (pozzolana), industrial waste (slag granulated blast furnace) and limestone powder (quarry waste).

This research work includes two main parts: a bibliographic synthesis on cement with and without mineral additions, mineral cement additions and an experimental part on the mineral additions used (slag, pozzolana and limestone powder) as well as cementitious materials (compound cements: binary, ternary and quaternary and mortars made at their bases).

Different characterization techniques: physico-chemical, thermal, microstructural, rheological and mechanical (XRF: X-ray fluorescence, LG: laser granulometry, SEM: scanning electron microscopy, XRD: X-ray diffraction, TGA: thermogravimetric analysis, MIP: mercury injection porosimetry and EM: mechanical tests) were used during the realization of this research work.

The chemical, physical, thermal and microstructural analyzes of the local mineral additions used have been studied by XRF, GL, XRD and SEM. The chemical, mineralogical, rheological and microstructural compositions of the eleven variants of prepared cement mixtures (control cement without mineral addition: C1 and mixed cement with mineral additions: binary: C2, C3 and C4, ternary: C5, C6 and C7 and quaternary: C8, C9, C10 and C11) was determined by EDS, XRD, MIP and SEM. The Blaine specific surface (B.S.S) of the three mineral additions used and the eleven prepared cement were determined using the Blaine Permeabilimeter. The mechanical compressive and flexural strengths of the eleven mortars made at their bases were determined at different ages (2, 7, 28 and 90 days).

The use of the experimental design method allowed us to complete the analysis of the experimental results obtained during the realization of this research project in terms of

mechanical performances (mechanical strength to compressive and Flexural) of the mortars tested and the modeling of rheological parameters (yield stress and plastic viscosity) of cement pastes made with mineral additions.

The experimental results made it possible to demonstrate acceptable mechanical strengths for all the formulations studied with economic and especially ecological interests.

Keywords: Characterization, physico-chemical properties, microstructural properties, mineral additions.

ملخص

العمل المنجز في هذا البحث يعرض مساهمة هامة من خلال تقديم دراسة تجريبية لتوصيف تأثير الإضافات المعدنية المحلية (البوزلان ، الخبث و حجر الكلس) على الخواص الفيزيائية ، الكيميائية و المجهرية للاسمنت المشكل من هذه الإضافات المعدنية في حالته الجافة (مسحوق) وفي حالته المائية (عجينة) وكذا تحليل الخصائص الميكانيكية للمونة التي أعدت على أساس هذه الإضافات في حالتها الصلبة.

الهدف الرئيسي من هذا العمل التجريبي هو تطوير روابط هيدروليكية جديدة ذات تشكيل (ثنائي، ثلاثي و رباعي) تتكون من اسمنت بورتلاندي بالاشتراك مع العديد من الإضافات المحلية المعدنية مثنمين بذلك استعمال الموارد الطبيعية (البوزلان) ، النفايات الصناعية (خبث الفرن العالي الحبيبي) ومسحوق الحجر الكلسي (نفايات المحاجر) في الصناعات الإسمنتية.

يتضمن هذا البحث جزأين رئيسيين : حوصلة حول المراجع العلمية التي تتناول دراسات خاصة بالاسمنت مع و بدون الإضافات المعدنية وكذا الدراسات المتعلقة بالإضافات المعدنية الإسمنتية و الجزء الثاني تجريبي تم انجازه على كل من الإضافات المعدنية المستخدمة (الخبث، البوزلان و مسحوق الحجر الكلسي) وكذلك المواد الأسمنتية (الاسمنت المركب: ثنائي ، ثلاثي و رباعي) إضافة إلى المونة المصنوعة على أساس هذه الإضافات.

تقنيات مختلفة لتوصيف الخصائص : الفيزيائية والكيميائية ، الحرارية ، المجهرية، الانسيابية والميكانيكية (FX: ومضان الأشعة السينية ، GL: حجم الجسيمات بالليزر، SEM: مسح بالمجهر الإلكتروني، XRD: حيود الأشعة السينية، TGA: التحليل الوزني الحراري، MIP : المسامية بحقن الزئبق و EM: الاختبارات الميكانيكية) تم استعمالها لتجسيد وانجاز هذا العمل التجريبي .

تمت دراسة الخصائص الكيميائية ، الفيزيائية ، الحرارية و البنيوية المجهرية للإضافات المعدنية المحلية المستخدمة بواسطة FX ، GL ، DRX و SEM . وكذلك الخصائص الكيميائية، المعدنية ، الريولوجية و المجهرية لأحدى عشر خليط إسمنتي تم تشكيلهم (اسمنت شاهد بدون إضافات معدنية : C1 و اسمنت ممزوج مع الإضافات المعدنية : ثنائي التركيب: C2، C3 و C4، ثلاثي: C5، C6 و C7 و رباعي : C8 و C9 و C10 و C11 تم تحديدها بواسطة FX ، DRX ، PM و SEM. كما تم تحديد المساحة النوعية (S.S.B) للإضافات المعدنية الثلاثة المستخدمة و الأحدى عشرة اسمنت باستخدام جهاز بلان . في الاخير تم تحديد مقاومة الضغط والانحناء لإحدى عشر مونة مشكلة على أساس الإضافات في مختلف الأعمار (2 و 7 و 28 و 90 يوماً).

كما سمح لنا استخدام طريقة التصميم التجريبي تتمة تحليل النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها أثناء تنفيذ هذا المشروع البحثي من حيث الأداء الميكانيكي (المقاومة الميكانيكية للضغط والانحناء) للمونة و اتاح لنا نمذجة الخصائص الريولوجية (عتبة القص و اللزوجة البلاستيكية) لعجائن الأسمنت المشكلة من الإضافات المعدنية.

كما خلصت النتائج التجريبية إلى اعتبار المقامات الميكانيكية المتحصل عليها مقبولة بالنسبة لجميع التشكيلات التي تمت دراستها مع تاكيد اهميتها الاقتصادية و البيئية خاصة.

كلمات المفاتيح: الخصائص الفيزيوكيميائية ، الخصائص البنيوية ، الإضافات المعدنية.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUME	I
ABSTRACT	III
ملخص	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES FIGURES.....	XI
REMERCIEMENTS.....	XV
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I. LE CIMENT PORTLAND.....	5
I.1. INTRODUCTION.....	5
I.2. MATIÈRE PREMIÈRE	6
I.2.1. Les composants principaux	7
I.2.2. Composants secondaires.....	8
I.3. LE CRU.....	11
I.4. LA CUISSON OU LA CLINKERISATION.....	13
I.4.1. La Cuisson et les phases de formation.....	13
I.4.2. Les systèmes de formation des phases importantes.....	17
I.5. LA COMPOSITION ET LA MICROSTRUCTURE DU CLINKER.....	21
I.5.1. Le clinker et la norme	21
I.5.2. Composition chimique du clinker	21
I.5.3. Composition minéralogique du clinker.....	22
I.5.4. Microstructure du clinker	23
I.5.5. Clinker de l'industrie cimentière en Algérie	25
I.5.6. Méthodes de détermination des phases de clinker selon Bogue	31
I.5.7. Les Modules Chimiques	35
I.6. LE CIMENT PORTLAND.....	37
I.6.1. Composition chimique du ciment Portland	37
I.6.2. Composition minéralogique du ciment Portland.....	39
I.6.3. L'Hydratation du ciment Portland	40
I.6.4. L'hydratation des principales phases du ciment Portland	40
I.6.5. Représentation du mécanisme de prise et du durcissement.....	44
I.6.6. La réactivité hydraulique des différentes phases.....	44
I.6.7. La microstructure et les hydratés	46
I.6.8. Cinétique et chaleur d'hydratation.....	57
I.6.9. Méthodes d'étude de la microstructure du ciment	60
I.7. PROPRIÉTÉS TECHNIQUES DU CIMENT PORTLAND.....	61
I.7.1. La résistance mécanique	61
I.7.2. La consistance normale.....	62
I.7.3. La prise du ciment.....	62
I.7.4. L'uniformité de la variation volumique.....	62
I.7.5. La chaleur d'hydratation.....	63
I.7.6. Le retrait et le gonflement.....	63
I.8. CONCLUSION.....	64
CHAPITRE II. CIMENT AVEC AJOUTS CIMENTAIRES.....	65
II.1. LES AJOUTS CIMENTAIRES.....	65
II.2. CLASSIFICATION DES AJOUTS	65
II.2.1. Les ajouts inertes de type I :	66
II.2.2. Les ajouts actifs de type II :	66
II.3. LES DIFFÉRENTS TYPES D'AJOUTS.....	67

II.3.1.	Notation conventionnelle des ajouts minéraux.....	67
II.3.2.	Les cendres volantes.....	68
II.3.3.	La fumée de silice.....	74
II.3.4.	La pouzzolane.....	78
II.3.5.	Les laitiers de haut fourneau.....	86
II.3.6.	Le calcaire.....	98
II.3.7.	Les fillers.....	101
II.3.8.	Autres ajouts.....	102
II.4.	EFFETS DES AJOUTS SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES.....	103
II.4.1.	Amélioration de l'ouvrabilité.....	103
II.4.2.	Chaleur d'hydratation.....	104
II.4.3.	Développement des résistances.....	104
II.4.4.	Durabilité.....	104
II.5.	CIMENTS AVEC AJOUTS.....	105
II.6.	ASPECT NORMATIF DES CIMENTS AVEC AJOUTS MINÉRAUX.....	106
II.6.1.	Spécifications standard ASTM et CEN relatives à l'utilisation d'ajouts minéraux.....	106
II.6.2.	Types de ciment avec ajouts selon leur composition.....	108
II.6.3.	Types de ciment avec ajouts en fonction de leur résistance normale.....	108
II.6.4.	Exigences physiques.....	109
II.6.5.	Exigences chimiques.....	109
II.6.6.	Exigences d'utilisation des ajouts minéraux selon la norme EN 197-1.....	109
II.6.7.	Liant équivalent et coefficient de prise en compte.....	111
II.7.	ACTIONS DES AJOUTS SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES.....	111
II.7.1.	Effet granulaire.....	112
II.7.2.	Effet physico-chimique et microstructural.....	112
II.7.3.	Effet chimique.....	113
II.8.	PROPRIÉTÉS DES CIMENTS AVEC AJOUT À TRAVERS LA LITTÉRATURE.....	116
II.8.1.	Les ajouts et les propriétés rhéologiques.....	116
II.8.2.	Les ajouts et les propriétés physico-chimiques et microstructurales.....	122
II.8.3.	Les ajouts et les propriétés mécaniques.....	127
II.8.4.	Les ajouts et la durabilité.....	132
II.9.	CONCLUSION.....	134
CHAPITRE III. PROCEDURE EXPÉRIMENTALE.....		136
III.1.	DESCRIPTION DE LA PROCEDURE EXPÉRIMENTALE.....	136
III.1.1.	Introduction.....	136
III.1.2.	Méthodologie expérimentale.....	136
III.2.	MATÉRIAUX UTILISÉS.....	137
III.2.1.	Le clinker.....	137
III.2.2.	Le gypse.....	139
III.2.3.	Le laitier granulé.....	140
III.2.4.	La pouzzolane naturelle.....	143
III.2.5.	Le calcaire.....	146
III.3.	PRÉPARATION DE MÉLANGES TESTÉS.....	149
III.4.	PROCÉDURES D'ESSAIS.....	151
III.4.1.	Techniques de caractérisation structurale.....	151
III.4.2.	Techniques de caractérisation microstructurale.....	155
CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....		170
IV.1.	CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE.....	170
IV.1.1.	Consistance normale et temps de prise des pâtes étudiées.....	170
IV.1.2.	Analyse chimique des pâtes étudiées.....	173
IV.2.	CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE.....	174

IV.2.1. Analyse par diffraction aux rayons (DRX) des pâtes étudiées.....	175
IV.2.2. Observation des pâtes étudiées par microscopie électronique	178
IV.2.3. Quantification de Ca(OH) ₂ par l'analyse thermogravimétrique (ATG)	182
IV.2.4. Microporosité au mercure (MIP) des différents types des mortiers étudiés.....	185
IV.3. CONCLUSION.....	189
IV.4. CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE	190
IV.4.1. Introduction	190
IV.4.2. Résultats et discussion	190
IV.4.3. Modélisation et interprétation	200
IV.4.4. Conclusions	204
IV.5. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE.....	205
IV.5.1. Résistances à la flexion des mortiers étudiés	206
IV.5.2. Résistances à la compression des mortiers étudiés	208
IV.5.3. Modélisation et analyse du comportement mécanique.....	212
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	215
RÉFÉRENCES	218

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Classement des roches.....	7
Tableau I.2. Les impuretés nuisibles les plus rencontrées	9
Tableau I.3. Matières premières pour la fabrication du clinker	10
Tableau I.4. Abréviations des oxydes dans la notation cimentière.....	10
Tableau I.5. Limites approximatives de la composition en oxyde du ciment "cru"	11
Tableau I.6. Besoins en chaleur dans les fours à voie sèche et humide (kJ / kg de clinker).....	12
Tableau I.7. Enthalpies standards des réactions de cuisson.....	16
Tableau I.8. Les phases binaires dans le système CaO-Al ₂ O ₃	20
Tableau I.9. Composition chimique du clinker.....	21
Tableau I.10. Les quatre phases principales, produits de cuisson dans le clinker.....	22
Tableau I.11. Composition en phase primaire du clinker.....	31
Tableau I.12. La composition moyenne des phases de clinker de Taylor, basée sur une	34
Tableau I.13. Composition approximative en oxydes limites de ciment Portland.....	39
Tableau I.14. Composition approximative du ciment Portland en phases principales.....	39
Tableau I.15. Propriétés des majeurs constituants du ciment Portland.....	46
Tableau I.16. Principaux hydrates dans la pâte de ciment.....	47
Tableau I.17. Proportions massiques des hydratés.....	48
Tableau I.18. Classification des pores dans les pâtes de ciment durcies.....	56
Tableau I.19. La chaleur d'hydratation.....	57
Tableau II.1. Classification des ajouts selon leur réactivité.....	66
Tableau II.2. Réactivité pouzzolanique et hydrauliques des différents ajouts cimentaires	67
Tableau II.3. Notations conventionnelles des principaux constituants des ciments.....	67
Tableau II.4. Classes de cendres volantes selon la norme ASTM C618.....	70
Tableau II.5. Composition chimique des C.V obtenue à partir de différents types de charbon.....	71
Tableau II.6. Composition minéralogique des cendres volantes.....	72
Tableau II.7. Compositions typiques des cendres volantes siliceuses.....	72
Tableau II.8. Caractéristiques physico-chimiques des fumées de silices.....	76
Tableau II.9. Compositions chimiques typiques des fumées de silice.....	76
Tableau II.10. Plage de la composition chimique de pouzzolane naturelle (%).....	82
Tableau II.11. Composition chimique de diverses pouzzolanes naturelles (%).....	82
Tableau II.12. Composition minéralogique de diverses pouzzolanes naturelles.....	83
Tableau II.13. Composition minéralogique du laitier.....	90
Tableau II.14. Gammes de composition pour plusieurs sources de laitier de hauts fourneaux.....	91
Tableau II.15. Composition chimique du laitier en (%).....	91
Tableau II.16. Indices de basicité proposés pour évaluer l'hydraulicité de (LGHF).....	92
Tableau II.17. Production du laitier par les hauts fourneaux d'EL-Hadjar.....	95
Tableau II.18. Composition chimique du laitier par les hauts fourneaux d'EL-Hadja.....	96
Tableau II.19. Caractéristiques normalisées du laitier vitrifié.....	98
Tableau II.20. Compositions chimiques du calcaire utilisé dans l'industrie du ciment.....	100
Tableau II.21. Compositions chimiques typiques du calcaire utilisé dans d'autres pays	100
Tableau II.22. Normes ASTM et EN relatives à l'utilisation des ajouts minéraux	107
Tableau II.23. Les 5 types de ciments courants et leur composition.....	108
Tableau II.24. Classes de résistance des ciments courants.....	108
Tableau II.25. Temps de début de prise et stabilité des ciments.....	109
Tableau II.26. Exigences de la norme EN 197-1 (2012) relatives aux ajouts minéraux.....	110
Tableau II.27. Modèles rhéologiques.....	117
Tableau III.1. Composition chimique des matières premières du cru.....	138
Tableau III.2. Composition chimique du clinker.....	138
Tableau III.3. Composition minéralogique du Clinker (Selon Bogue).....	139

Tableau III.4 .Composition Chimique du Gypse	140
Tableau III.5. Composition Chimique du laitier.....	141
Tableau III.6. Les indices de basicité "Mb" pour l'ajout laitier.	143
Tableau III.7. Les indices de basicité « Ib » et d'activité du laitier d'EL-Hadjar.....	143
Tableau III.8. Composition Chimique de la Pouzzolane.....	144
Tableau III.9. Composition Chimique du calcaire.....	146
Tableau III.10. Propriétés physiques des matériaux utilisés.....	147
Tableau III.11. Paramètres granulométriques et surface spécifique des matériaux utilisés.....	148
Tableau III.12. Construction du plan d'expérience	149
Tableau III.13. Matrice d'essais et composition des ciments étudiés (% pondéral).....	150
Tableau III.14. Propriétés physiques des ciments préparés avec ajouts minéraux.....	150
Tableau III.15. Composition chimiques des ciments préparés avec ajouts minéraux.....	151
Tableau III.16. Méthodes d'essais normalisés en Europe (sur ciment anhydre)	151
Tableau III.17. Méthodes d'essais normalisés en Europe (sur pâtes de ciment).....	153
Tableau III.18. Compositions du mortier normal	154
Tableau III.19. Méthodes d'essais normalisés en Europe (sur mortiers).....	155
Tableau IV.1. Consistance normale et délais de prise des pâtes étudiées.....	170
Tableau IV.2. Composition chimique des pâtes étudiées.....	173
Tableau IV.3. Variation de la microporosité (MIP) et diamètre moyen des pores [μm].	188
Tableau IV.4. Paramètres rhéologiques des pâtes testées d'après le modèle Bingham	195
Tableau IV.5. Matrice des essais et réponses observées	200
Tableau IV.6. Construction du Plan d'expérience	200
Tableau IV.7. Récapitulation de l'analyse statistique des modèles.....	201
Tableau IV.8. Résiduels entre valeurs observées et prévues par le modèle de la viscosité	201
Tableau IV.9. Récapitulation de l'analyse statistique des modèles.....	202
Tableau IV.10. Résiduels entre valeurs observées et prévues par le modèle du seuil.....	203
Tableau IV.11 .Valeurs des résistances mécaniques des mortiers étudiés.....	205
Tableau IV.12. Récapitulation de l'analyse statistique des modèles de la résistance à la compression	212

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Le Schéma de la fabrication du ciment	12
Figure I.2. La cuisson du cru et cheminement dans le four	13
Figure I.3. Évolution des températures à l'intérieur du four et formation des minéraux	14
Figure I.4. Les plages de certaines phases intermédiaires apparaissant dans le processus de clinkérisation	15
Figure I.5. Combinaison de chaux lors de la cuisson du cru	15
Figure I.6. Séquence de réaction approximative dans la fabrication du clinker	16
Figure I.7. diagramme des phases dans le système CaO-SiO ₂	17
Figure I.8. les différentes phases dans le système binaire (CaO-SiO ₂)	18
Figure I.9. La teneur des produits des réactions CaO avec SiO ₂ en fonction du temps	19
Figure I.10. le système CaO-Al ₂ O ₃	19
Figure I.11. Le système CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	20
Figure I.12. Les principaux minéraux du Clinker :	23
Figure I.13. Photomicrographie de clinker montrant la chaux libre à l'état dispersé	24
Figure I.14. Observation au microscope optique d'une section polie de clinker	25
Figure I.15. Diagramme de diffraction des rayons X du clinker d'elhadjar	25
Figure I.16. Diagramme de diffraction des rayons X du clinker d'elhadjar	26
Figure I.17. Série de transitions des phases réversibles de C ₃ S	26
Figure I.18. Analyse DRX de polymorphes d'alite (C ₃ S)	27
Figure I.19. Diffraction de l'alite (C ₃ S)	27
Figure I.20. Microscopie de l'alite (C ₃ S) : (a) Optique , (b) MEB)	28
Figure I.21. Polymorphes de C ₂ S	28
Figure I.22. Microscopie de bélite (C ₂ S) : (a) Optique, (b) MEB	29
Figure I.23. Diffraction de la bélite (C ₂ S)	29
Figure I.24. Diffraction de C ₃ A	30
Figure I.25. Diffraction de C ₄ AF	30
Figure I.26. Microscopie de C ₃ A et C ₄ AF) : (a) Optique, (b) MEB	31
Figure I.27. Composition en oxyde d'une pâte de ciment Portland mature	38
Figure I.28. Partie du diagramme de diffraction aux rayons X pour le ciment.	39
Figure I.29. Comparaison des taux d'hydratation de C ₂ S et de C ₃ S	42
Figure I.30. Comparaison des taux d'hydratation de C ₃ A et C ₃ A + gypse	43
Figure I.31. Développement typique de l'hydratation des composants purs d'un CP	43
Figure I.32. Développement de la microstructure lors de l'hydratation du ciment Portland	44
Figure I.33. Taux d'hydratation des composés de ciment purs : a) pâtes de phases pures (b) phases dans une pâte de ciment normale	45
Figure I.34. Développement de la résistance des phases de ciment avec le temps	46
Figure I.35. Le pourcentage volumétrique des différentes phases dans un ciment Portland	47
Figure I.36. L'ordre d'apparition des différents hydrates et leur quantité relative	48
Figure I.37. Image électronique d'un ciment Portland hydraté ;	49
Figure I.38. Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H	49
Figure I.39. Image MEB montrant du C-S-H lamellaire ou en feuille	50
Figure I.40. (a) structure cristalline de la Portlandite ; (b) image en microscopie	51
Figure I.41. (a) :Plaquette de Portlandite (Stutzman, 2001) ; (b) : Portlandite ainsi	52
Figure I.42. Microstructure d'une pâte de ciment : (P) Portlandite	52
Figure I.43. (a) structure cristalline de l'hydrogrenat ; (b) image de MEB	53
Figure I.44. (a) structure cristalline de l'ettringite ; (b) image en microscopie électronique	53
Figure I.45. Images au MEB des aiguilles d'ettringite	54
Figure I.46. Micrographie électronique à balayage d'un hexagonal typique des cristaux de monosulfate hydraté et des cristaux d'ettringite	54

Figure I.47. La distribution de la taille des pores dans la pâte de ciment Portland	56
Figure I.48. Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un Ciment.....	58
Figure I.49. Période de début du gâchage (gauche), période dormante (droite).....	58
Figure I.50. Période de prise (gauche), période de durcissement (droite).....	59
Figure I.51. Période de ralentissement	59
Figure II.1. Représentation des principaux ajouts cimentaires dans le diagramme ternaire	68
Figure II.2. Diagrammes de diffraction des rayons X pour les cendres volantes	72
Figure II.3. Images au MEB des cendres volantes ;	73
Figure II.4. Principe de production de la fumée de silice.....	74
Figure II.5. Diffractogramme des rayons X d'une fumée de silice	77
Figure II.6. Images au microscope électronique de la fumée de silice	78
Figure II.7. Classification des pouzzolanes.....	79
Figure II.8. Images au MEB de diverses pouzzolanes naturelles	83
Figure II.9. L'analyse chimique de la pouzzolane de béni-saf d'après diverses études.....	84
Figure II.10. DRX de La Pouzzolane de Beni-Saf.	85
Figure II.11. Morphologie de la pouzzolane Pouzzolane de la région de BENI-SAF	85
Figure II.12. Schéma d'un haut fourneau en fer	88
Figure II.13. DRX d'un laitier cristallisé par refroidissement lent.....	89
Figure II.14. Laitier cristallisé ou refroidi à l'air sous lumière polarisée au microscope optique.....	89
Figure II.15. DRX d'un laitier non cristallisé (vitrifié) par refroidissement rapide	94
Figure II.16. Particules de laitier vitreux (en blanc).....	94
Figure II.17. Grain de laitier d'EL-Hadjar non hydraté	95
Figure II.18. DRX d'un laitier d'El-Hadjar non cristallisé (vitrifié)	96
Figure II.19. Diffractogramme de rayons X du calcaire	101
Figure II.20. Images au MEB de (a) un calcaire et (b) un calcaire de craie.....	101
Figure II.21. Différents comportements d'écoulement	118
Figure II.22. Phénomènes thixotrope et antithixotrope	119
Figure III.1. Image d'un échantillon du clinker d'Ain-El-Kébira	137
Figure III.2. Composition chimique du Clinker.....	138
Figure III.3. Diagramme de diffraction aux rayons X du Clinker (α Cu radiation)	139
Figure III.4. Image d'un échantillon du gypse.....	139
Figure III.5. Composition chimique du gypse	140
Figure III.6. Echantillon du laitier utilisé.	140
Figure III.7. MEB d'une poudre du laitier utilisé.....	140
Figure III.8. Images de Microscope Electronique à Balayage de laitier couplés à l'EDS.....	141
Figure III.9. Images de Microscope Electronique à Balayage de laitier couplés au DRX.....	142
Figure III.10. Echantillon de la roche de la pouzzolane utilisée.....	143
Figure III.11. MEB de la poudre de pouzzolane utilisée.....	144
Figure III.12. Images de Microscope Electronique à Balayage de pouzzolane couplés à EDS.....	144
Figure III.13. Images de Microscope Electronique à Balayage de pouzzolane couplés au DRX.....	145
Figure III.14. Echantillon de la roche de calcaire utilisée.....	146
Figure III.15. MEB du calcaire utilisé.....	146
Figure III.16. Images de Microscope Electronique à Balayage de calcaire couplés à l'EDS.....	147
Figure III.17. Images de Microscope Electronique à Balayage de calcaire couplés au DRX	148
Figure III.18. Granulométrie à laser des matériaux utilisés	149
Figure III.19. Appareillage des analyses chimiques (Cimentrie d'Ain-El-Kébira).....	152
Figure III.20. Granulométrie laser (LS variable speed fluid module plus).....	152
Figure III.21. Principe de la granulométrie laser (Charra and Chabouni, 2007).....	153
Figure III.22. Diffractomètres des rayons X (DRX) Rigaku DMAX III /	156
Figure III.23. Principe de fonctionnement de la thermobalance d'ATG.....	157
Figure III.24: Exemple de courbe d'ATG représentant les plages de température de fusion	158

Figure III.25. Appareils de mesure (ATD et ATG) type TGA Q50 et porte-échantillons	159
Figure III.26. Exemple de courbe thermogravimétriques ATG et ATD	160
Figure III.27. Moule d'impregnation Metset.	161
Figure III.28. Echantillons imprégnés dans une résine.	161
Figure III.29. Fragments de pate de ciment dans un porte échantillon du MEB	162
Figure III.30. Appareil pour Revêtement des échantillons	162
Figure III.31. Microscopes électroniques à balayage	163
Figure III.32. Images au MEB d'une pate de ciment (a) surface polie; (b) Fragment ;(c) Répartition d'un élément chimique	163
Figure III.33. Principes de la porosité par intrusion de mercure (Moro, 2002).....	165
Figure III.34. Porte échantillon	165
Figure III.35. Porosimètre au mercure (Micromeritics Autopore III) et porte-échantillons	166
Figure III.36. Type de pression sur Le micromeritics	166
Figure III.37. Exemple d'une courbe de distribution porale obtenue par MIP	167
Figure III.38. Rhéomètre (Viskomat NT).	168
Figure III.39. Profil de vitesse choisi.	168
Figure III.40. Fichiers de sortie d'un test de rhéologie.	169
Figure IV.1. Variation de la consistance normale des pâtes étudiées.....	171
Figure IV.2. Variation des temps de prise (Début et fin) des pâtes étudiées.	172
Figure IV.3. Images au MEB de la répartition des éléments chimiques des pâtes étudiées.	174
Figure IV.4. Diagrammes de diffraction X de la pâte de ciment Contrôle	175
Figure IV.5. Diagrammes de diffraction X de la pâte contrôle et les pâtes binaires	176
Figure IV.6. Diagrammes de diffraction X de la pâte contrôle et les pâtes ternaires	177
Figure IV.7. Diagrammes de diffraction X de la pâte contrôle et les pâtes quaternaires.....	178
Figure IV.8. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment contrôle (C1) :	179
Figure IV.9. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment binaire (C2:Pouzzolane) :	179
Figure IV.10. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment binaire (C3:Calcaire) :	180
Figure IV.11. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment binaire (C4:Laitier) :	180
Figure IV.12. Observation au MEB des pâtes préparées avec ciments ternaires (C5,C6 et C7).....	181
Figure IV.13. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment quaternaire (C 11) :	181
Figure IV.14. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les mortiers binaires.	183
Figure IV.15. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les mortiers ternaires	184
Figure IV.16. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les mortiers quaternaires	184
Figure IV.17. Variation de la perte en masse de Ca(OH)_2 par (ATG) pour différents mortiers.....	185
Figure IV.18. Diagramme de microporosité (MIP) : pour mortier contrôle et binaires	186
Figure IV.19. Diagramme de microporosité (MIP) : pour mortier contrôle et ternaires.....	187
Figure IV.20. Diagramme de microporosité (MIP) : pour mortier contrôle et quaternaires	188
Figure IV.21. Variation de la microporosité (MIP) des mortiers étudiés.....	189
Figure IV.22. Variation du torque des pâtes testées en fonction du temps	191
Figure IV.23. Variation du torque-pic des pâtes de ciments étudiés en fonction des ajouts.....	192
Figure IV.24. Variation du torque pour les pâtes binaires en fonction de la vitesse	193
Figure IV.25. Variation du torque pour les pâtes ternaires en fonction de la vitesse	194
Figure IV.26. Variation du torque pour les pâtes quaternaires en fonction de la vitesse.....	194
Figure IV.27. Variation du Seuil de cisaillement relatif des pâtes de ciment avec ajouts	196
Figure IV.28. Variation de la viscosité plastique relative des pâtes de ciment avec ajouts	197
Figure IV.29. Dispersion des particules de poudre due à l'eau excessive.	198
Figure IV.30. Courbe de corrélations entre la consistance normale et la viscosité plastique.	198
Figure IV.31. Courbe de corrélations entre le Seuil de cisaillement et le torque pic.	199
Figure IV.32. Courbe de corrélations entre viscosité relative plastique et Seuil de cisaillement.....	199
Figure IV.33. Viscosité plastique relative des pâtes avec ajouts	202
Figure IV.34. Seuil de cisaillement relatif des pâtes avec ajouts	203

Figure IV.35. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers	206
Figure IV.36. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers binaires en fonction de l'âge	206
Figure IV.37. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers ternaires en fonction de l'âge	207
Figure IV.38. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers quaternaires en fonction de l'âge	207
Figure IV.39. Évolution de la résistance à la compression des mortiers	208
Figure IV.40. Évolution de la résistance à la compression des mortiers binaires en fonction de l'âge	209
Figure IV.41. Évolution de la résistance à la compression des mortiers ternaires en fonction de l'âge	210
Figure IV.42. Évolution de la résistance à la compression des mortiers quaternaires en fonction de l'âge	210
Figure IV.43. Variation de l'indice d'activité de la résistance des mortiers testés.....	211
Figure IV.44. Résistances à la compression à 7 jours: (a) Corrélation ; (b) Variation selon le modèle	213
Figure IV.45. Résistances à la compression à 28 jours: (a) Corrélation ; (b) Variation selon le modèle	214

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté de finir ce travail.

Tant de personnes mériteraient mes remerciements et ma gratitude, sans eux certainement, je n'aurais pas pu écrire ses mots.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur le professeur Naceri Abdelghani, qui a été mon principal interlocuteur tout au long de la réalisation de cette thèse et qui a été à mes côtés dans des moments critiques, je le remercie surtout pour sa disponibilité, ses orientations et pour son écoute.

Je tiens à remercier infiniment le professeur Karech Toufik de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, comme je également les membres de jury, le professeur Guettala Salim et mon cher enseignant Belagraa Larbi et monsieur Yahiauoui djarir, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les examinateurs de cette thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance au professeur Baheddi Mohamed qui m'a énormément aidé durant cette période, comme j'exprime aussi mes remerciements et ma gratitude au Professeur Luis Olivira, qui m'a initiée à l'utilisation du Rhéomètre et a bien su me faire profiter de ses vastes connaissances théoriques et expérimentales notamment dans le domaine de la rhéologie.

Je remercie très chaleureusement João Paulo De Castro Gomes, qui m'a chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire de recherche C-MADE et je remercie également l'équipe C-MADE (Jorge et Ana) et tout le personnel de UBI.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mon très cher ami Noui Ammar qui m'a été un grand support durant toute cette période, je remercie également toute l'équipe du laboratoire contrôle qualité de la cimenterie d'AIN KEBIRA à SÉTIF, où j'ai effectué bon nombre de mes expériences, en particulier Monsieur Kouider BELARBI et les membres de son laboratoire de leurs précieux Conseils, de leur aide scientifique, et du soutien qu'elles n'ont pas manqué de m'apporter lorsque j'en ai eu besoin.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Mise en contexte :

Avec le concept contemporain du développement durable, qui s'appuie sur les actions principales : sociale, économique et environnementale, la recherche scientifique qui est le vecteur directeur de tout développement se trouve dans l'obligation de s'harmoniser avec cette approche en répondant aux exigences économiques et écologiques de ce concept.

Les procédés industriels sont classés parmi les sources principales de l'émission de dioxyde de carbone, suite aux réactions chimiques libérant le CO₂, notamment l'industrie cimentière qui est le secteur le plus productif de dioxyde de carbone étant donné que la production d'une tonne de ciment génère près de 0,9 tonne de dioxyde de carbone (Itim, Ezziane and Kadri, 2010).

À cet égard et pour une contribution positive au développement durable, l'utilisation des ajouts minéraux devient inévitable dans l'industrie cimentaire et demeure une solution écologique très bénéfique, outre ses avantages économiques et fonctionnels.

Ces ajouts minéraux sont d'origine naturelle comme le calcaire et la roche volcanique de la pouzzolane, ou d'origine industrielle, tels que le laitier de haut-fourneau, les fumées de silice et les cendres volantes. L'utilisation des ajouts permet la valorisation et le recyclage des matériaux qui, autrement, auraient été envoyés à la décharge, minimise la consommation de la matière première naturelle et contribue à réduire les émissions de CO₂. Ce qui est le cas pour le secteur cimentaire en Algérie qui totalise 12 cimenteries publiques, constituées en Groupe industriel des ciments d'Algérie (GICA), réalisant une production de plus de 12 millions de tonnes par an (2016) et projette de produire 20 millions de tonnes par an d'ici 2019 (Daoudi, 2017) et qui utilisent dans leurs majorités le calcaire, le laitier et la pouzzolane comme additions minérales dans la production cimentaire.

En outre l'utilisation des ajouts peut améliorer certaines propriétés du ciment et par conséquent des mortiers et des bétons, ce qui est lié fondamentalement à leurs aspects fonctionnel et technique qui réside dans leurs réactivités hydraulique et/ou pouzzolanique qui consiste au pouvoir des ajouts minéraux à réagir avec l'eau et les constituants anhydres ou hydratés du ciment pour donner naissance à de nouveaux composés stables peu solubles dans l'eau et ayant des propriétés liantes (Venuat, 1989).

La réactivité des ajouts influence les propriétés des matériaux cimentaires et apporte des modifications significatives de natures différentes avec des mécanismes complexes, ce pendant plusieurs recherches (Nonat, 1994; Baron and Olivier, 1996; Uchikawa, Hanehara and Hirao, 1996; Mounanga, 2003; Lawrence, Cyr and Ringot, 2005) s'alignent dans une tendance de résumer trois effets principaux des ajouts dans la matrice cimentaire.

Un effet granulaire agissant sur les propriétés rhéologiques et la compacité de la structure à l'état frais et durci, un effet physico-chimique et microstructural agissant sur le processus d'hydratation et un effet dû à l'activité chimique propre à certains ajouts en milieu cimentaire au cours de l'hydratation.

Plusieurs recherches (Behim, 2005; Messaoudene and Naceri, 2006; Amouri, 2009a; Saidi and Safi, 2016) ont été menues sur l'aspect physico-mécanique et la durabilité des mortiers et du béton à base des ciments avec ajouts minéraux locaux d'Algérie. Néanmoins l'effet des ajouts minéraux sur les performances d'un ciment à base d'ajouts minéraux reste à nos jours objet de plusieurs recherches (Mejía Durán *et al.*, 2006; Itim, Ezziane and Kadri, 2011; Singh, Gupta and Saini, 2016) pour une meilleure compréhension et une bonne analyse qualitative et quantitative de l'utilisation des ajouts minéraux et leurs réactivités.

D'autres travaux expérimentaux ont traité l'effet des additions minérales sur la rhéologie des matériaux cimentaires. La caractérisation rhéologique des pâtes de ciments à base d'ajouts minéraux locaux peut contribuer a une bonne compréhension du comportement et des paramètres rhéologiques (viscosité et seuil de cisaillement), à savoir que l'estimation des paramètres rhéologique et primordiale pour la production d'un mortier ou d'un béton de bonne qualité. Étant donné que plusieurs recherches (Park, Noh and Park, 2005) ont rapporté que l'utilisation des additions contribue à augmenter la maniabilité à l'état frais, à densifier la microstructure et à développer les propriétés mécaniques dues à leurs propriétés hydrauliques latentes et à la réaction pouzzolanique, respectivement (Mansour *et al.*, 2010b).

Par ailleurs, l'addition des ajouts minéraux à ce jour fait l'objet de recherche pour une meilleure caractérisation physico-chimique, microstructurale et mécaniques de la matrice cimentaire, car a ce jour il n'y a pas de règle explicites et catégoriques pour évaluer l'effet des ajouts sur les propriétés intrinsèques des matériaux cimentaires, étant donné qu'un mélange de différents matériaux reste extrêmement complexe pour une telle évaluation, de même l'examen d'un même mélange ne peut aboutir nécessairement aux mêmes résultats, à cause des interactions et des

incompatibilités qui peuvent se produire et exister entre les différents constituants, vu la diversité des ajouts, à savoir leurs origines industrielles ou naturelles, leurs activités inertes ou actives et leurs compositions chimiques qui changent d'un ajout à un autre et qui varient pour un même ajout.

C'est dans ce contexte que vient cette expérimentation pour une contribution à la caractérisation des ajouts minéraux localement couramment utilisés dans l'industrie cimentaire, une étude chimique et microstructurale est réalisée par différents tests de DRX, MEB sur les matériaux de base utilisés ainsi sur les pâtes à base des ciments préparés, des tests de l'analyse thermogravimétrique ATG, de Microporosité au mercure (MIP) et des essais mécaniques sont effectués sur les mortiers de différentes compositions préparées afin d'aboutir à une analyse meilleure sur l'effet de ces ajouts (Pouzzolane-Laitier-Calcaire) et la signification de leurs interactions sur le comportement microstructural et physico-mécanique des mortiers et des pâtes étudiées.

Une caractérisation globale et continue des ajouts demeure utile et indispensable dont le but de fournir une base de données sur l'effet de divers ajouts minéraux.

Présentation de la thèse:

La thèse est composée de deux parties; la première partie est une synthèse bibliographique faisant objet d'une recherche documentaire planifiée suivant trois chapitres (I, II et III) permettant une connaissance globale et approfondie sur les différents éléments objets de cette étude et une deuxième partie expérimentale comprenant deux chapitres (IV et V) résumant les objectifs de cette étude en présentant la méthodologie expérimentale, les résultats et les conclusions tirées.

Le premier chapitre (I) englobe des connaissances sur les propriétés fondamentales d'un ciment Portland et ces majeurs constituants ou la recherche documentaire en ce chapitre est focalisée notamment sur la composition chimique, les différents constituants systèmes d'oxydes, les phases minéralogiques principales, le processus chimique de leurs formations comme il expose les mécanismes d'hydratation et les différents hydratés; composition, morphologie et microstructures. Le deuxième chapitre (II) est consacré aux ajouts minéraux dont on propose une revue de la documentation scientifique résumant les aspects; physique, fonctionnel ou technique et en fin, l'aspect normatif des différents ajouts minéraux en particulier la pouzzolane, le calcaire et le laitier. Le troisième chapitre (III) résume essentiellement les ciments avec ajouts minéraux; caractéristiques et microstructures.

Le quatrième chapitre (IV) est consacré à la présentation et la caractérisation des matériaux utilisés, des ciments préparés et à la présentation des résultats des tests de macro et microstructure, des pâtes et mortiers normalisés confectionnés et conservés dans des conditions de cure normalisée.

Le cinquième chapitre (V) présente une synthèse des résultats obtenus concernant l'effet des différents ajouts étudiés, la signification de leurs interactions et la mise en évidence de leurs réactivités par différentes approches physico-chimique, microstructurale et mécanique.

En fin, ce travail conclut sur les originalités apportées par cette étude ainsi les aboutissements de nos travaux de recherches et présente quelques perspectives à ce travail.

CHAPITRE I. LE CIMENT PORTLAND

I.1. INTRODUCTION

Un ciment est un matériau qui lie des corps solides (agrégats) en durcissant à partir d'un état plastique. Un ciment fonctionne en formant une pâte plastique lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, ce qui développe la rigidité (ensembles) et augmente ensuite progressivement la résistance à la compression (durci) par réaction chimique avec l'eau (hydratation). Un ciment dont la résistance augmente même lorsqu'il est gardé dans l'eau après la prise est dit hydraulique.

La norme européenne EN 197-1 définit les constituants des ciments et les différents types de ciments courants, elle fixe les classes des résistances, les spécifications mécaniques et physico-chimiques et précise les critères de conformité et les fréquences d'essais. La spécification de la norme regroupe cinq types de ciments couramment disponibles.

Dans ce chapitre, on traite principalement le type I (CEM I) qui est le ciment Portland. Ce type est défini, dans la terminologie adoptée par la norme, comme étant constitué d'un noyau composé de 94 à 95 % de clinker Portland plus de gypse (généralement environ 5 à 6 % selon la pureté), qui fournit la teneur requise en SO_3 .

Joseph Aspdin qui a obtenu un brevet en 1824 est généralement considéré comme l'inventeur du ciment Portland moderne, bien que son produit, fabriqué en brûlant de la craie avec de l'argile dans un four à chaux et en broyant le produit fritté (clinker) était bien inférieur à ce qu'il était aujourd'hui. Deux innovations fondamentales ont permis d'améliorer le produit initial: l'introduction du gypse, ajouté lors du broyage du clinker, pour servir de retardateur de prise (vers 1890) et l'utilisation de températures de combustion plus élevées pour permettre la production de silicates à plus forte teneur en chaux nécessaires au développement plus rapide de la résistance dans le béton. Les améliorations ont été facilitées par le remplacement progressif des fours à puits verticaux par le four rotatif et par l'introduction du broyeur à boulets pour le broyage du ciment (tous deux à partir de 1890 environ), pour produire une tonne de clinker, constituant de base du ciment, il fallait en 1870: 40 heures, actuellement, il faut environ 3 minutes (Cim Béton, 2005).

I.2. MATIÈRE PREMIÈRE

Les matières premières pour la fabrication d'un ciment Portland sont extraites des roches naturelles (**calcaire, marne et argile...**), source des éléments chimiques Ca, Si, Al et Fe nécessaires à la formation des silicates et aluminates du clinker qui est le constituant principal du ciment.

Un mélange proche de 80 % de calcaire et 20 % d'argiles, généralement des correcteurs, minerais de fer qui apporte Fe_2O_3 , bauxite (Al_2O_3), sable (SiO_2) sont ajoutés pour atteindre la composition souhaitée (Dreux and Festa, 2007).

Pour produire des ciments de qualités constantes, les matières premières doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière qui peut varier d'une cimenterie à l'autre en fonction de la qualité du gisement exploité.

• Le calcaire

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) est très répandu dans la nature. Les différences les plus intéressantes en pratique sont la taille, la porosité et la dureté des cristaux. Le calcaire possède une structure microgranulée. Sa dureté varie entre 1,8 et 3,0 selon l'échelle de Mohs (Klingshirn, 2011) et sa densité de 2,6 à 2,8. Le calcaire renferme souvent des substances argileuses et des composés de fer, plus le calcaire est blanc plus il est pur.

• L' argile

Selon son importance dans la fabrication du ciment Portland, l'argile occupe la deuxième place après le calcaire. Les argiles se divisent en plusieurs groupes de minéraux.

1. Groupe des Kaolins ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)
2. Groupe de montmorillonites ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$).
3. Groupe des argiles contenant des alcalins ($K_2O \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot et \ H_2O$).
4. L'illite $[K_2O, H_2O]_3 Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
5. Le chlorite. $10[Mg, Fe] O, 2Al_2O_3, 6SiO_2, 8H_2O$

La silice libre (généralement du quartz) peut également être un constituant majeur (Bye, 1999) . Les alcalis sont dérivés en partie des cations échangeables dans les argiles, mais principalement des micas et des feldspaths présents. La calcite, la pyrite de fer, le gypse et la matière organique sont d'autres composants mineurs communs.

Sa densité varie de 2 à 2,2. L'hydroxyde de fer est souvent le composant secondaire de l'argile qui lui donne la coloration. L'argile sans impuretés est blanche.

- **La marne**

La marne renferme dans sa structure le calcaire, la silice, les substances argileuses et l'oxyde de fer. Sa couleur varie du jaune au gris noir en fonction des proportions des composés carbonatés et argileux.

Tableau I.1. Classement des roches. (Ghomari, 2006)

Roches	% CaCO ₃
Calcaire	96 – 100
Calcaire marneux	90 – 96
Marne calcaire	75 – 90
Marne	40 – 75
Marne argileuse	10 – 40
Argile marneuse	04 – 10
Argile	00– 04

I.2.1. Les composants principaux

Se sont les composants essentiels (C-S-A-F) entrants dans la formation des phases minérales principales du clinker.

➤ **La silice**

On appelle silice la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO₂), est une matière extrêmement polymorphe avec plusieurs variétés : Quartz α et β , tridymite α , β et γ , cristobalite α et β , silice vitreuse et silice a haute densité obtenue sous pression dans la nature. On trouver dans la nature trois variétés cristallisées, quartz β , tridymite γ , cristobalite β et la silice vitreuse (fulgurite) (Lafuma, 1962)

➤ **L'alumine**

L'alumine ou oxyde d'aluminium de formule Al₂O₃ est le plus abondant oxyde métallique de la croûte terrestre après la silice. Elle existe sous forme hydratée dans un minerai naturel, la bauxite Il existe plusieurs formes d'alumine plus ou moins hydratées :

- La bayerite, polymorphe de la gibbsite, de structure monoclinique, hydroxyde de
- Composition α -Al(OH)₃ La boémite de structure orthorhombique, hydroxyde de composition γ -AlOOH
- Le corindon de structure hexagonale, oxyde de formule α -Al₂O₃.

Au cours de la déshydratation, des phases métastables apparaissent. Elles sont mal cristallisées et quasi cubiques en adoptant presque toutes les lettres de l'alphabet grec : ϵ , γ , δ , θ . cependant elles se convertissent toutes en oxyde α - Al_2O_3 (corindon) au-dessus de 1 000 °C (Lafuma, 1962)

➤ L'oxyde de fer

Il en existe trois, différant par l'état d'oxydation de leurs atomes de fer :

– le protoxyde fer (FeO), est métastable à la température ordinaire ; au-dessous de 570 °C il se décompose suivant la réaction $4\text{FeO} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}$

– le sesquioxyde fer (Fe_2O_3), il existe sous deux formes : une forme rhomboédrique stable et une forme cubique, instable à la température ordinaire et se transforme rapidement vers 400 °C en sesquioxyde rhomboédrique.

– l'oxyde magnétique ou oxyde salin de fer, Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$), est l'oxyde le plus stable résultant de la combinaison des deux autres ; c'est la magnétite naturelle (Lafuma, 1962)

➤ La chaux

La chaux ou encore oxyde de calcium, CaO , est obtenue par la pyrolyse du calcaire, pierre riche en carbonate de calcium CaCO_3 à 900 °C selon la réaction : $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

I.2.2. Composants secondaires

Se sont des composants dont la teneur est limitée par les normes en vigueur, soit par les données expérimentales

➤ L'oxyde de Magnésium (MgO)

Sa teneur est d'environ 2 % et se trouve en liaison avec les phases principales du clinker à l'état libre sous forme de Périclase. Le périclase avec l'eau donne l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cette réaction est très lente.

➤ Les Alcalis (Le K_2O et le Na_2O)

Sont introduits dans le mélange des matières premières avec les argiles et les marnes. Durant la cuisson du ciment dans les fours rotatifs une partie des alcalis se volatilise dans la zone de clinkerisation et apparaît une circulation alcaline (kedjour, 2003).

➤ Le soufre

Dans la production du ciment, le soufre est présent dans tous les mélanges des matières premières sous forme combinée (ex. FeS_2) et dans les combustibles. Dans la zone de cuisson, le

soufre se transforme en gaz sulfureux (SO_2), qui en réagissant avec les alcalis volatilisés et l'oxygène, forme des vapeurs de sulfate des métaux alcalins. Les sulfates se condensent dans la zone de préchauffage et retournent dans la zone de cuisson. L'excès de SO_2 dans la zone de préchauffage réagit avec CaCO_3 en formant CaSO_4 . Dans la zone de cuisson CaSO_4 se décompose en augmentant la concentration de SO_2 dans les gaz de circulation (Lafuma, 1962).

➤ **Les chlorures (CL)**

Les mélanges des matières premières contiennent souvent de 0,01 à 0,1 % de chlorures (Cl) et dans les cas exceptionnels plus de 0,3 %. Dans les fours, les chlorures réagissent avec les alcalis en formant les chlorures des métaux alcalins, qui seront transportés par les gaz et viendront se déposer dans la zone de préchauffage, puis il retourne dans la zone de cuisson dans laquelle ils se volatilisent et il se produit une circulation continue entre la zone de cuisson et la zone de préchauffage qui peut causer l'arrêt du four. Les chlorures provoquent la corrosion de l'acier et présentent donc, un danger pour les armatures du béton (kedjour, 2003).

➤ **Les phosphores (P_2O_5)**

La teneur des phosphores dans la plupart des crus est très faible (moins de 0,25 % de (P_2O_5)). Une teneur en P_2O_5 dépassant 0,5 % peut provoquer la diminution de la résistance initiale du ciment (kedjour, 2003).

Tableau I.2. Les impuretés nuisibles les plus rencontrées (holcim, 2006)

MgO : Oxyde de magnésium	K_2O et Na_2O : Alcalis
SO_3 : Soufre	Mn_2O_3 : Oxyde de manganèse
P_2O_5 : Oxyde phosphorique	TiO_2 : Oxyde de titane
SrO : Oxyde de strontium	Cl^- : Ion chlore
F^- : Ion fluor	Cr_2O_3 : Oxyde de chrome.

En revanche, certains oxydes présents dans la matière primaire sont indésirables et peuvent être considérés comme des éléments nuisibles Tableau I.2.

Les matières premières sources des différents oxydes entrant dans la fabrication du clinker sont regroupées dans le tableau I.3

Tableau I.3. Matières premières pour la fabrication du clinker (Anjan, 2018)

Oxydes	Matière première naturelle	Déchets industriels/sous-produits
CaO	Calcaire, craie, marbre, coquillages, marnes	carbonate provenant de coquillages marins, industries du papier chiné, du sucre et des engrais
Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Argile, sol, schiste, argilite, phyllite, ardoise, roches volcaniques	Cendres volantes des centrales thermiques
CaO+SiO ₂	Roches ou minéraux de silicate de calcium, Scories métallurgiques à savoir, wollastonite	Scories métallurgiques
SiO ₂	Sable et grès	Sable de fonderie
Al ₂ O ₃	Bauxite	
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Latérite	
Fe ₂ O ₃	Minerai de fer, poussière bleu	endre de pyrite, boue rouge, balance de moulin

Le tableau I.4 récapitule l'ensemble des oxydes entrant dans la fabrication cimentaire et donne leurs abréviations

Tableau I.4. Abréviations des oxydes dans la notation cimentière

Oxyde	Formule standard	Notation cimentière
Oxyde d'alumine	Al ₂ O ₃	A
Oxyde de calcium	CaO	C
Dioxyde de carbone	CO ₂	C
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	F
Eau	H ₂ O	H
Oxyde de Potassium	K ₂ O	K
Oxyde de magnésium	MgO	M
Oxyde de sodium	Na ₂ O	N
Pentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	P
dioxyde de silicone	SiO ₂	S
trioxyde de soufre	SO ₃	S
Oxyde de titanium	TiO ₂	T

La nature des oxydes principaux constituants du cru, diffère d'un oxyde à un autre selon ça agit différemment selon leurs natures à savoir acide ou basique.

- ✓ C = chaux (CaO) → basique
- ✓ S = silice (SiO₂) → acide
- ✓ A = alumine (Al₂O₃) → acide
- ✓ F = oxyde de fer (Fe₂O₃) → acide
- ✓ Magnésie (MgO) → basique

I.3. LE CRU

Le composé de base des ciments actuels est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). Les matières premières sont finement broyées (0,1mm) afin d'obtenir le "cru". Généralement. Dans la plupart des pays, les exigences stœchiométriques des quatre principaux oxydes sont exprimées par les trois rapports suivants (Anjan, 2018) :

Module d'alumine (AM)= A/F, Module de silice (MS) = S/(A+F) et Facteur de saturation de la chaux (LSF) . La composition chimique type du cru est présentée dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Limites approximatives de la composition en oxyde du ciment "cru" (Dreux and Festa, 2007)

Oxydes	Composition type (%)	Fourchette (%)
CaO	65	60-69
SiO ₂	21	18-24
Al ₂ O ₃	6	4--8
Fe ₂ O ₃	3	1 - 8
MgO	2	0-5 (maximum)
Na ₂ O+ K ₂ O	1	0-5 (maximum)
SO ₃	1	0-3 (maximum)

IL existe 4 méthodes de fabrication du ciment.

- Fabrication du ciment par voie humide (la plus ancienne).
- Fabrication du ciment par voie semi-humide (en partant de la voie humide).
- Fabrication du ciment par voie sèche (la plus utilisée).
- Fabrication du ciment par voie semi-sèche (en partant de la voie sèche).

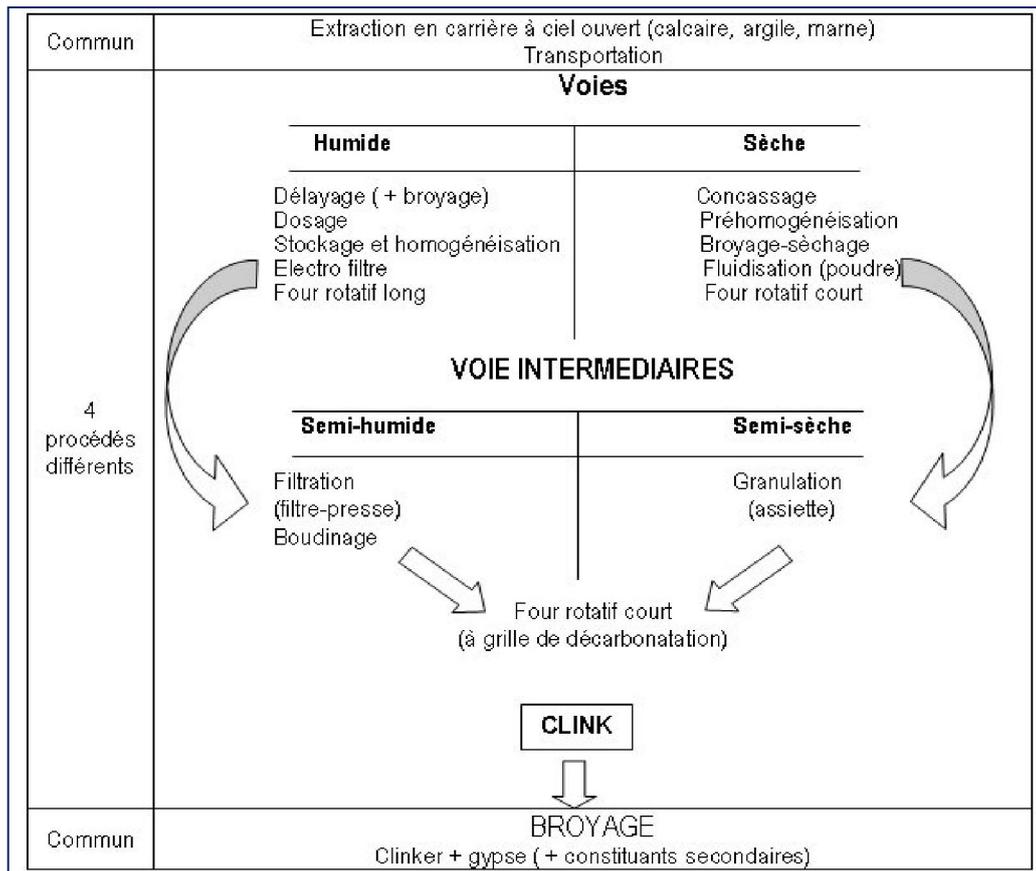


Figure I.1. Le Schéma de la fabrication du ciment (Bouglada, 2008).

D'où la consommation d'énergie et le besoin en chaleur dans le four, varié selon le type de la voie utilisée le tableau I.6 montre l'énergie nécessaire pour chaque voie.

Tableau I.6. Besoins en chaleur dans les fours à voie sèche et humide (kJ / kg de clinker) (H Taylor, 1997)

	Sèche	Humide
Besoins théoriques en chaleur pour les réactions chimiques	1807	1741
Evaporation de l'eau	13	2364
Chaleur perdue dans les gaz de sortie et la poussière	623	753
Chaleur perdue dans la clinkérisation	88	59
Chaleur perdue dans l'air du refroidisseur	427	100
Chaleur perdue par rayonnement et convection	348	682
Total	3306	5699

I.4. LA CUISSON OU LA CLINKERISATION

I.4.1. La Cuisson et les phases de formation

L'objectif principal du procédé de clinkérisation (cuisson) est de produire le matériau formé de différentes phases de cuisson, appelé clinker. Sous l'action de la température élevée. Le mélange brut, composé de calcaire, d'argile et de marne et peu de composants correcteur de fer, est transformé, à la suite de plusieurs réactions compliquées. On distingue deux étapes : de la température la plus basse à environ 1300 °C, lorsque les réactions se déroulent généralement à l'état solide, en présence de très faibles quantités de la phase liquide et à température plus élevée, à laquelle la fusion est déjà à environ 25 %. On suppose que le silicate dicalcique et l'aluminate de calcium et la ferrite se forment principalement à la suite de réactions à l'état solide. Cependant, le silicate tricalcique est formé par cristallisation à partir de la phase liquide (Kurdowski, 2014).

Afin de faciliter l'aptitude à la cuisson d'un cru, le cheminement dans le four se déroule comme illustré dans la figure I.2, on respectant les étapes de cuisson comme suit :

- Optimisation de la composition (phase liquide)
- Optimisation de la granulométrie (broyage)
 - Déshydratation, séchage (100 à 500 °)
 - Décarbonatation, calcination (800 à 1100 °)
 - Clinkérisation, fusion partielle (1200 à 1450 °).

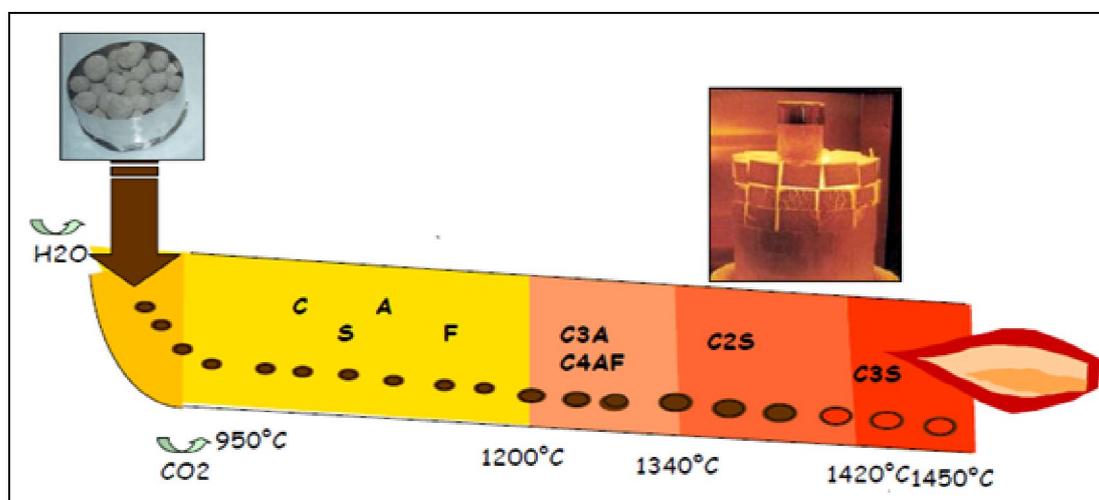


Figure I.2. La cuisson du cru et cheminement dans le four (Pisch, 2009)

Physio - chimie de la cuisson

- Combinaison avec formation de phase liquide (1338 °C)
 - Oxyde de fer + Alumine + Chaux jusqu'à épuisement de l'oxyde de fer
—> C₄A (aluminat tétracalcique)
 - Alumine restante + Chaux jusqu'à épuisement de l'alumine
—> C₃A (alumine tricalcique)

- Réactions à l'état solide (1400 – 1500 °C)



- Réaction qui s'arrête avec la quasi-disparition de la chaux

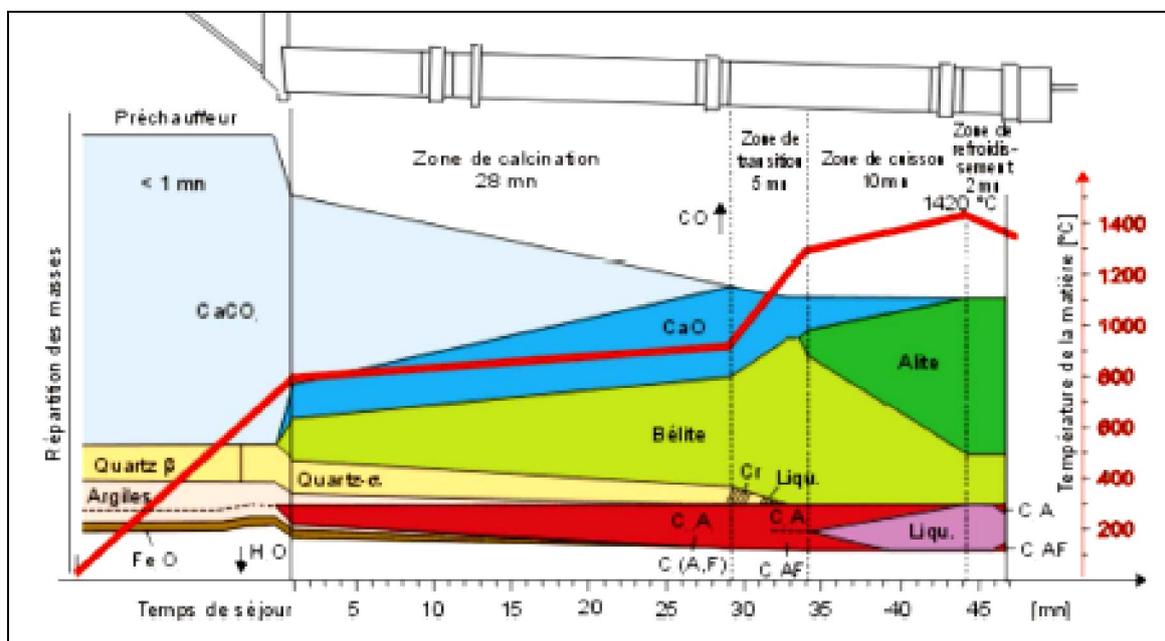
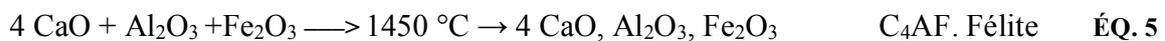


Figure I.3. Évolution des températures à l'intérieur du four et formation des minéraux (K. Humboldt and A. Wedag, 1986)

Outre les phases principales des phases intermédiaires apparaissant, cours de la cuisson dans le processus de clinkérisation, qui sont présentées dans la figure I.4.

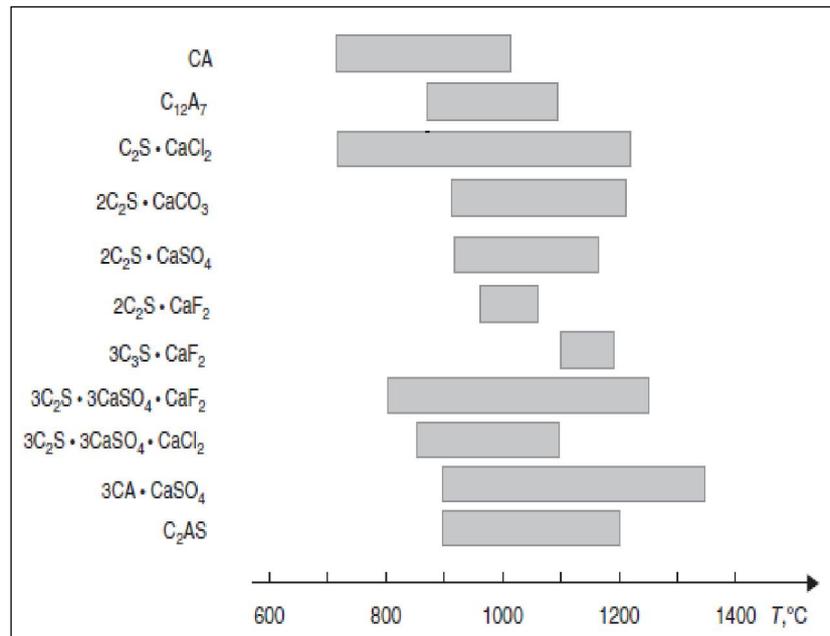


Figure I.4. Les plages de certaines phases intermédiaires apparaissant dans le processus de clinkérisation (Kurdowski, 2014).

Il est pratique de suivre l'avancement du processus de cuisson en déterminant l'oxyde de calcium libre « chaux libre » dans le mélange brut qui est déterminant dans la formation des différentes phases. La chaux libre augmente rapidement au début en raison de la décomposition des carbonates de calcium, puis diminue progressivement (figure I.5) comme de nouveaux composés sont formés avec de la silice, de l'alumine et du fer.

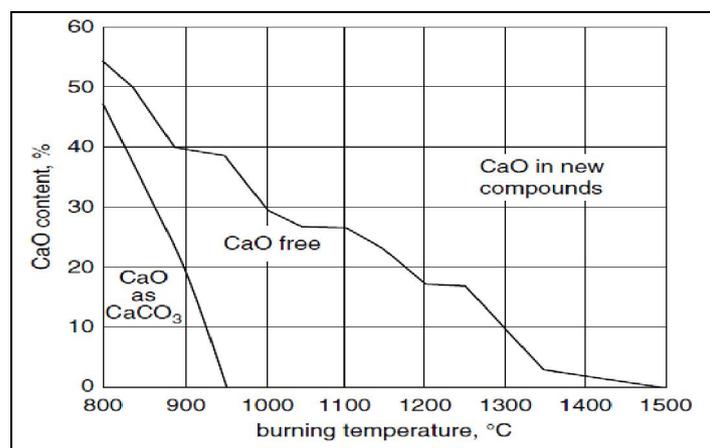


Figure I.5. Combinaison de chaux lors de la cuisson du cru (Kurdowski, 2014)

En bilan, la figure. I.6 résume d'une manière globale le processus de la cuisson qui se termine par la production du clinker du ciment Portland.

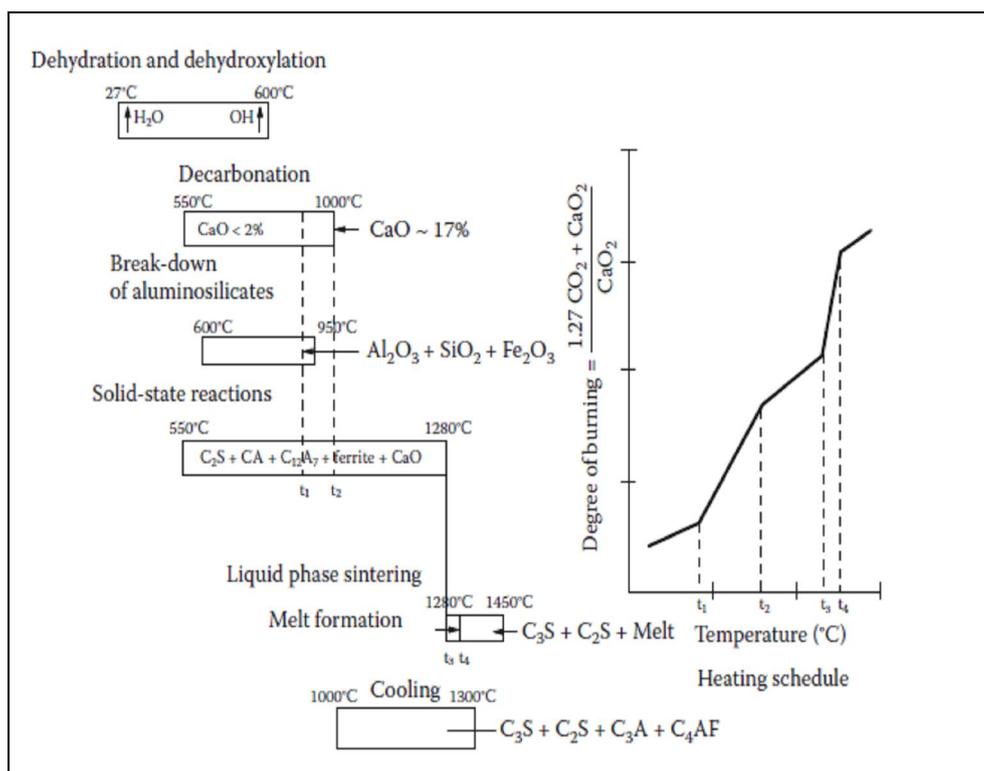


Figure I.6. Séquence de réaction approximative dans la fabrication du clinker (Anjan, 2018).

Taylor a estimé l'enthalpie des réactions de cuisson et propose l'enthalpie pour un kg de la matière en cuisson comme suit (tableau.I.7).

Tableau I.7. Enthalpies standards des réactions de cuisson (H Taylor, 1997)

Réaction	ΔH (KJ)	Pour 1Kg de
CaCO_3 (calcite) \rightarrow $\text{CaO} + \text{CO}_2$ (g)	+1782	CaCO_3
AS_4H (pyrophyllite) \rightarrow	+224	AS_4H
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$ (Quartz) \rightarrow H_2O (g)		
AS_2H_2 (Kaolinite) \rightarrow	+538	AS_2H_2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (g)		
$2\text{FeO} \cdot \text{OH}$ (goethite) \rightarrow $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (g)	+254	$\text{FeO} \cdot \text{OH}$
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2$ (Quartz) \rightarrow $\beta\text{-C}_2\text{S}$	-734	C_2S
$3\text{CaO} + \text{SiO}_2$ (Quartz) \rightarrow C_3S	-495	C_3S
$3\text{CaO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$	-27	C_3A
$6\text{CaO} + 2\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeO} \rightarrow \text{C}_6\text{A}_2\text{F}$	-157	$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$
$4\text{CaO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeO} \rightarrow \text{C}_4\text{AF}$	-105	C_4AF

Abréviation des formules chimiques



I.4.2. Les systèmes de formation des phases importantes

La composition chimique du clinker est complexe, cependant, il est facile de remarquer que la somme des quatre composants, CaO, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ est généralement supérieure à 95 %. Les processus de cristallisation des phases de clinker dans le système des quatre composants peuvent ainsi être présentés sous forme de plusieurs systèmes binaires, ternaires et quaternaires dont on présente les systèmes binaires et ternaires qui illustrent les phases principales du clinker.

I.4.2.1. Le système (CaO–SiO₂).

Dans le système (CaO–SiO₂) quatre phases à deux composés sont présentes (Fig. I.7)

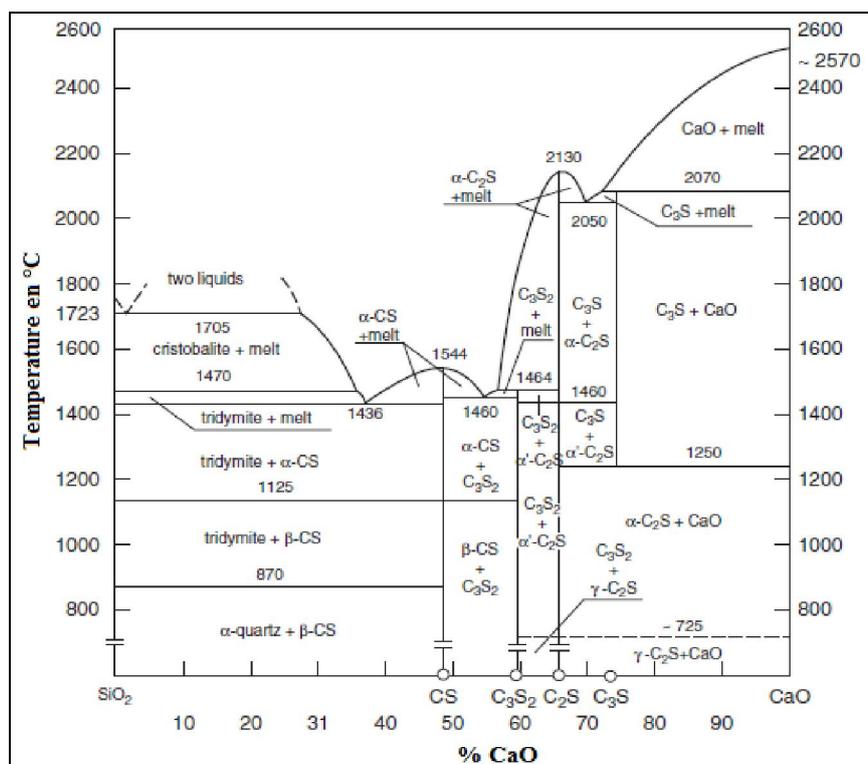


Figure I.7. diagramme des phases dans le système CaO-SiO₂ (Kurdowski, 2014)

- Le métasilicate de calcium, CS, présente trois modifications. La forme à haute température, α -CS ou pseudowollastonite, est rare dans la nature, tandis que les deux polymorphes β , la parawollastonite et la wollastonite, sont relativement courants. CS fond de manière congruente à 1544 °C, la transition entre les formes β et α se produit à 1125 °C.
- La Rankinite, C_3S_2 , fond de manière incongrue à 1464 °C.

Ni les métasilicates de calcium ni la rankinite ne sont sensiblement hydrauliques et ne se trouvent pas dans les clinkers de ciment Portland (Hewlett, 2004)

- Orthosilicates de calcium :

Le silicate bicalcique (C_2S) est un constituant important du clinker Il présente un certain nombre de polymorphes, le plus important étant le β - C_2S on distingue ainsi à partir des températures élevées α - C_2S qui passe à travers un certain nombre de polymorphes étroitement liés (α' , α'_L et α'_H) et une forme γ - C_2S à plus basse température .

La phase la plus abondante du clinker est l'alite, une forme impure de silicate tricalcique (C_3S). Le silicate tricalcique ne fond pas seulement d'une manière incongrue, mais elle est également instable à des températures inférieures à 1250 °C et pendant le refroidissement elle se décompose en C_2S et C. À 2070 °C, il se décompose en une masse fondue plus pauvre en oxyde de calcium et en une certaine quantité de cristaux de CaO (Hewlett, 2004).

Phase	Polymorphe	Nom	Point de fusion (°C)
CaO·SiO ₂	α -CS ²²	Pseudowollastonite	1544
	β -CS ²²	Wollastonite	1125
	β -CS ²³	Parawollastonite 2M	1125
3CaO·2SiO ₂ ²⁴		Rankinite	1464
2CaO·SiO ₂	α -C ₂ S		2130
	α' -C ₂ S	High	1435
		Low	
	β -C ₂ S		670
	γ -C ₂ S		735

Figure I.8. les différentes phases dans le système binaire (CaO-SiO₂) (Hewlett, 2004)

La figure I.8 présente les modifications des compositions de phases de la réaction (CaO-SiO₂) en fonction du temps, dont la cinétique de cette réaction a été étudiée par Jander (Jander and Hoffman, 1934)

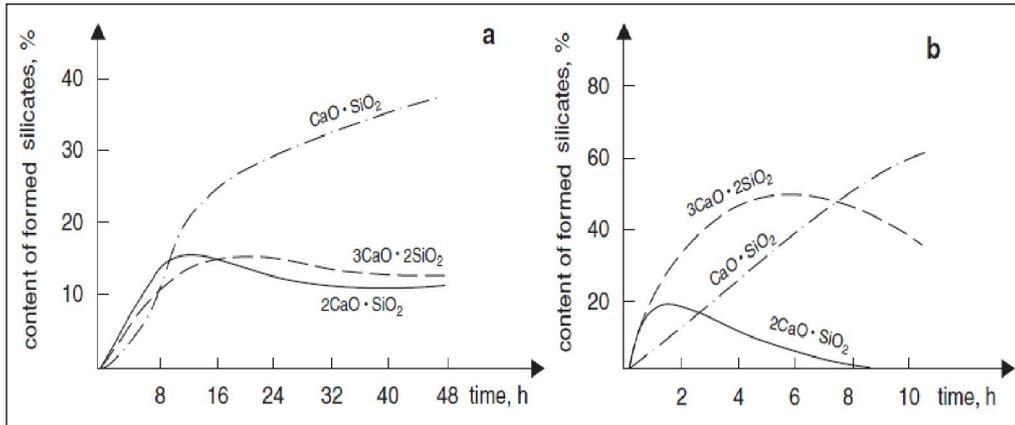


Figure I.9. La teneur des produits des réactions CaO avec SiO₂ en fonction du temps : (a) à l'air sec à 1000 °C; (b) dans l'air humide à 1000 °C. (Jander and Hoffman, 1934)

I.4.2.2. Le système CaO–Al₂O₃

Cinq composés se forment dans le système CaO–Al₂O₃ : C₃A, C₁₂A₇, CA, CA₂ et CA₆ (Fig. I.10)

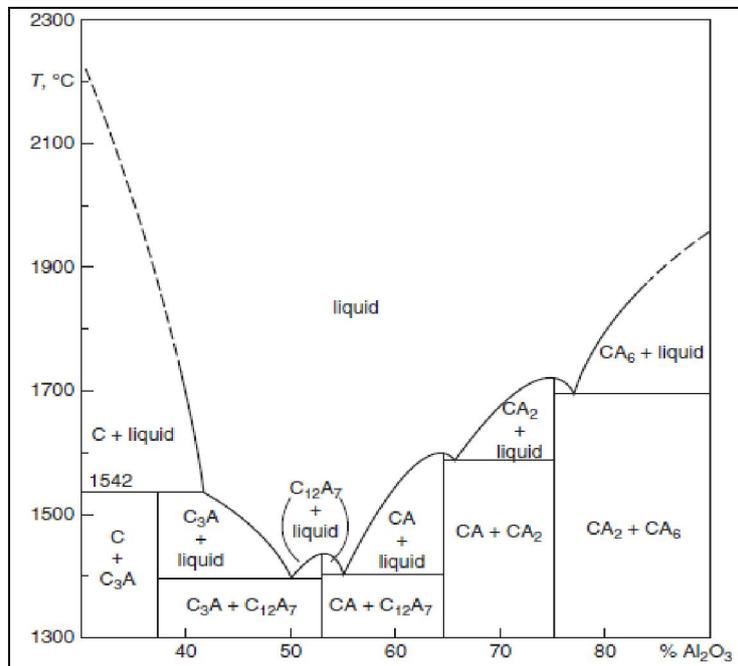


Figure I.10 le système CaO–Al₂O₃ (Kurdowski, 2014)

– Le C₃A : fond de manière incongrue à 1542 °C, il est cubique à l'état pur; les deux modifications cristallographiques souvent citées dans la littérature, à savoir orthorhombiques et monocliniques, sont stabilisées par environ 6 % de Na₂O (Cervantes Lee and Glasser, 1979) à l'exception de C₁₂A₇, toutes les autres phases fondent également de manière non homogène (Hewlett, 2004). Le tableau I.8 présente les différentes phases, les phases CA et C₁₂A₇ sont

importantes pour les ciments alumineux, par contre CA_2 , CA_6 et $\alpha-Al_2O_3$, peuvent être présentes chez ceux qui ont une teneur élevée en alumine (Robson, 1962).

Tableau I.8 . Les phases binaires dans le système $CaO-Al_2O_3$ (Hewlett, 2004) .

Phase	Point de fusion (°C)
C_3A	1539
$C_{12}A_7$	1374
CA	1602
CA_2	1762
CA_6	1830

Toutes les phases binaires du système $CaO-Al_2O_3$ à l'exception de CA_6 sont actives hydrauliquement à une température ambiante. Cependant, C_3A est la plus importante de ces phases dans les ciments Portland, influençant fortement les caractéristiques de prise initiale en raison de son hydratation rapide, qui nécessite un retardement, normalement par addition de gypse.

I.4.2.3. Le système ternaire $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$

Dans ce système (Fig. I.11), la phase la plus importante pour les ciments Portland et alumineux est la Brownmillerite, la seule phase ternaire du système. On considère que sa composition est.

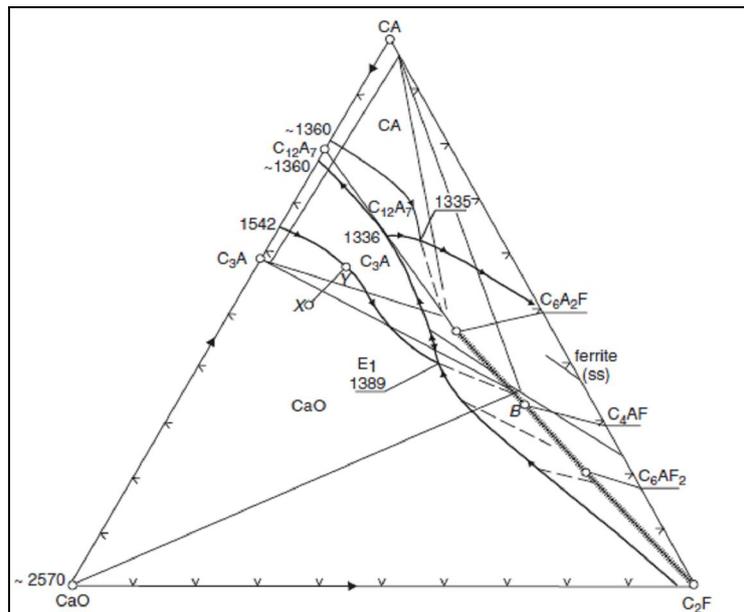


Figure I.11. Le système $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ (Kurdowski, 2014)

$\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$ où x est compris entre 0,48 et 0,7; si CaO est également présent, X est fixé à 0,48, donnant une composition proche de C_4AF . Cette phase est connue sous le nom de ferrite qui, dans les ciments réels, contient plusieurs autres ions en solution solide. La formation de solution solide ne se limite pas à cette phase, se dissout également dans C_3A , C_{12}A_7 et CA jusqu'à des taux d'environ 4,5 % à 1325 °C, exprimés en Fe_2O_3 (Hewlett, 2004).

I.5. LA COMPOSITION ET LA MICROSTRUCTURE DU CLINKER

I.5.1. Le clinker et la norme

La définition donnée dans l'ENV 197-1 définit le clinker de ciment Portland comme matériau hydraulique qui doit comprendre au moins deux tiers en masse de silicates de calcium ($\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$) et ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), le reste contenant de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres oxydes. Le rapport en masse (CaO/SiO_2) ne doit pas être inférieur à 2. La teneur en oxyde de magnésium (MgO) ne doit pas dépasser 5,0 % en masse (Hewlett, 2004). La norme ASTM C 219-94 considère un clinker partiellement fondu constitué principalement de silicates de calcium hydrauliques » (Hewlett, 2004).

I.5.2. Composition chimique du clinker

La composition chimique du clinker est complexe, cependant, il est facile de remarquer que la somme des quatre composants, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 est généralement supérieure à 95 %. La composition chimique du clinker peut être donnée par les limites (plage) présentées dans le tableau I.9.

Tableau I.9. Composition chimique du clinker. (Rouessac And Rouessac, 1998)

Éléments	Minimum	Maximum
Perte au feu	0.2	1.1
SiO_2	20.0	24.3
Al_2O_3	3.7	7.1
Fe_2O_3	1.7	5.7
CaO	61.0	68.1
MgO	1.7	4
SO_3	0.05	1.3
K_2O	0.05	1.4
Na_2O	0.05	0.7
TiO_2	0.15	0.4
Mn_2O_3	0.05	1.2
P_2O_5	0.05	0.6
Cl	0.00	0.1

I.5.3. Composition minéralogique du clinker

Le clinker de ciment Portland est un matériau multiphase complexe dont les caractéristiques et les propriétés dépendent non seulement de la composition chimique de crue, mais également de la pyrotechnologie qui le transforme en clinker. Deux clinkers peuvent avoir exactement la même composition chimique, mais des caractéristiques microstructurales très différentes. Ils peuvent avoir exactement la même composition de phase et avoir encore des propriétés hydrauliques différentes, car, par exemple, après la trempe, la taille moyenne des cristaux d'alite peut être très différente d'un clinker à l'autre, caractéristique qui influence fortement sa réactivité et sa résistance après broyage (Aïtcin, 2004a).

Le clinker produit industriellement comprend quatre phases principales, dont la composition est donnée dans le tableau I.10.

Tableau I.10. Les quatre phases principales, produits de cuisson dans le clinker

Notation cimentaire	Silicates		Aliminates		Référence
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
(%)	50-75	15-30	05-10	05-10	(Cherkaoui, 2010)
massique des phases	45-79.7	5.7 - 29.8	1.1 - 14.9	2.2- 16.5	(Rouessac And Rouessac, 1998)
	60-65	10-20	08-10	08-10	(Jean-Pierre And Angélique, 2008)
	55-65	15-20	8-12	8-12	(Kurdowski, 2014)
	50-70	5-25	2-12	0-15	(Dreux And Festa, 2007)

Un refroidissement plus lent permet la cristallisation des phases C₃A et C₄AF et réduit ainsi la teneur en verre dans le clinker, il a été observé que les ciments produits à partir de clinkers à refroidissement lent avaient tendance à fixer plus rapidement et présentait des propriétés de résistance au sulfate moins bonnes que les ciments produits à partir de clinkers refroidis rapidement (Soroka, 1997).

Les exigences de composition spécifiées pour le ciment Portland concernent à la fois le clinker et le ciment. Les méthodes de test à utiliser sont celles décrites dans la norme BS EN 196. Taylor (1994) en donne une analyse détaillée.

Les exigences de composition pour le clinker sont les suivantes : C₃S + C₂S > 66,7 %; C/S > 2,0; MgO < 5,0 %. (Bye, 1999)

I.5.4. Microstructure du clinker

Ainsi, le clinker de ciment Portland est un matériau multiphase complexe dont les caractéristiques et les propriétés dépendent non seulement de la composition chimique de la farine crue, mais également de la pyrotechnologie qui le transforme en clinker. Deux clinkers peuvent avoir exactement le même produit chimique composition, mais des caractéristiques microstructurales assez différentes. Ils peuvent avoir exactement la même composition de phase et avoir encore des propriétés hydrauliques différentes, car, par exemple, après la trempe, la taille moyenne des cristaux d'alite peut être très différente d'un clinker à l'autre, caractéristique qui influence fortement sa réactivité et sa résistance après broyage.

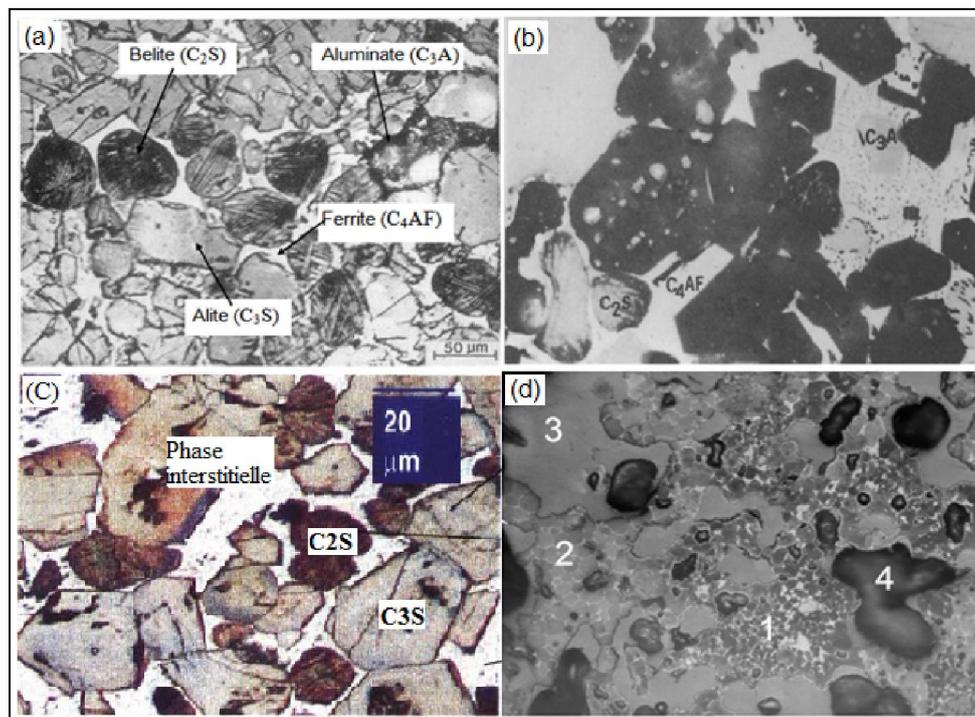


Figure I.12 . Les principaux minéraux du Clinker :

- a) Micrographe en lumière réfléchi d'une section polie de clinker (H. Taylor, 1997) ;
- b) Photomicrographie montrant les quatre principaux constituants du clinker (Soroka, 1997) ;
- c) Micrographie de clinker (Philip, 2001) ;
- d) Microstructure du clinker:1-alite, 2-belite,3-C₃A and C₄AF, 4-pores (Marcela, Dominik and Karel, 2017).

Nature et morphologie des phases : La morphologie la répartition et la nature des quatre principaux composants minéralogiques du clinker peuvent être illustrées à travers des imageries avancées de la microstructure par différentes techniques de microscopie : micrographe en lumière

réfléchi figure I.12 (a), photomicrographie figure I.12 (b et d) et microscopie optique figure I.12 (c). La microstructure du clinker montre les phases suivantes :

- L'alite (C_3S - densité 3150 kg / m^3). Les cristaux d'alite sont prismatiques, parfois pseudo-hexagonaux, ayant souvent des visages bien définis. Cependant, on trouve des formes moins régulières avec des coins arrondis et des faces avec des angles rentrants. La structure interne observée inclut les lamelles et autres manifestations de jumelage et les inclusions de bélite sont courantes (Gerry, 2011)
- La bélite (C_2S - densité 3280 kg/m^3). Bélite se produit généralement comme cristaux arrondis, souvent constitués de lamelles ou marqués de stries indiquant un jumelage et/ou une exsolution de solution solide, les deux effets résultant de transformations polymorphes (Gerry, 2011).
- La phase interstitielle est composée principalement de ferrite C_4AF et aluminat C_3A Figure I.12 (a) (Gerry, 2011).

L'aluminat tricalcique (densité 3030 kg /m^3) et la phase ferrite cristallisée dans la masse fondue avec un degré de séparation qui augmente avec la diminution du taux de refroidissement.

Normalement, C_3A est cubique, mais en présence d'un alcali non combiné à du sulfate, des solutions solides contenant un alcali peuvent se former. L'alcali est retenu par le C_3A pendant le refroidissement et tout ou partie de la solution solide obtenue sera orthorhombique. Cette phase se développe sous forme de cristaux allongés ressemblant à des lattes et présente une biréfringence.

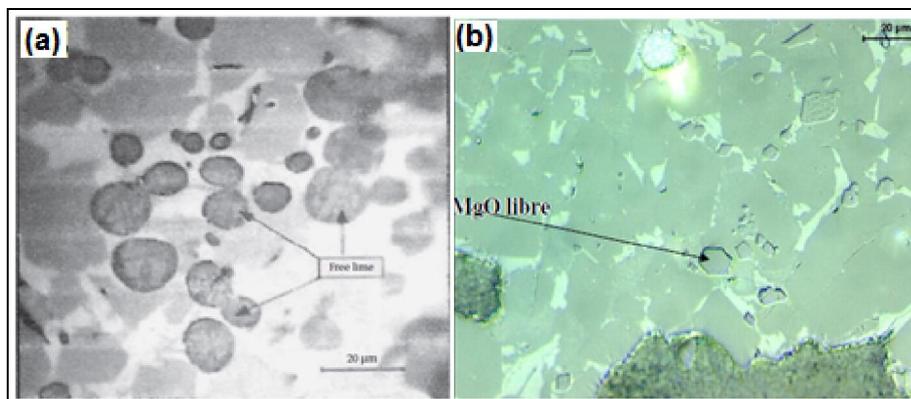


Figure I.13. (a) : Photomicrographie de clinker montrant la chaux libre à l'état dispersé (Anjan, 2018).

(b) Microscopie optique : MgO libre ou Périclase (Pisch, 2009)

La phase ferrite (densité dans la région de 3700 à 3900 kg /m^3 variable en raison de la variation de sa composition) se distingue par sa couleur en section mince et sa réflectivité élevée en section

polie. On pense que la couleur noire du clinker est due à des éléments tels que le magnésium, le titane et silicium en solution solide dans la phase ferrite et oxydation lors du refroidissement dans le système de refroidissement du séchoir.

En plus des quatre phases principales C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF (figure I.12) un clinker industriel est susceptible de contenir des quantités mineures de sulfates de périclase (MgO), de chaux libre (CaO) et d'alcalins (figure I.13).

I.5.5. Clinker de l'industrie cimentière en Algérie

Une caractérisation du clinker local (Algérie) par microscopie et diffraction aux rayons x

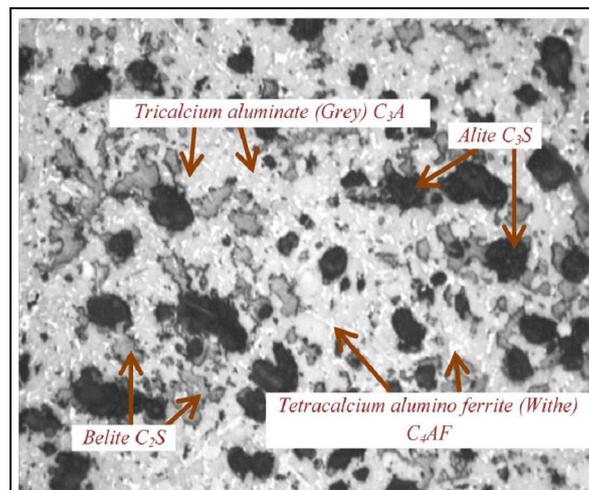


Figure I.14. Observation au microscope optique d'une section polie de clinker (Algérie) (Mekti *et al.*, 2018)

La figure (I.14), illustrent clairement les phases principales du clinker, des phases angulaires et arrondies de C_2S et C_3S ainsi une phase interstitielle de CA_3 et C_4AF .

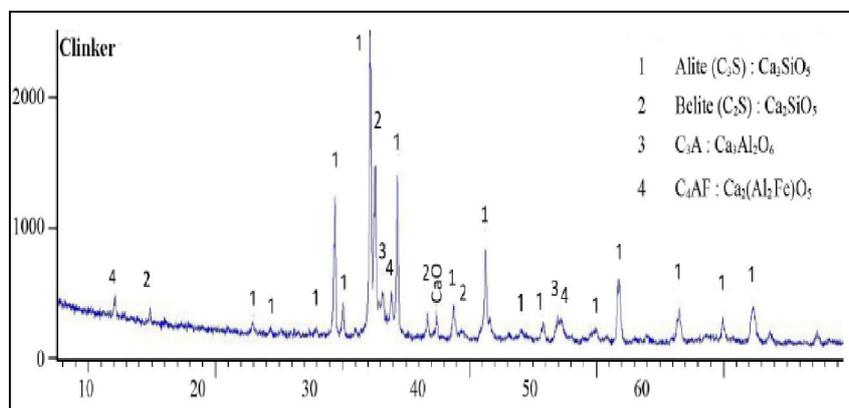


Figure I.15. Diagramme de diffraction des rayons X du clinker d'elhadjar (Mekti *et al.*, 2018)

Trois des polymorphes (Figure I.17) appartiennent au système triclinique (T), trois autres au système monoclinique (M), et le septième appartient au système trigonal rhomboédrique (R). Cependant, les clinkers industriels montrent généralement la présence de M1 ou M3 ou de leur mélange. Rarement, la variété T2 a été observée. La phase d'alite a généralement un niveau d'impureté de 3–4 % et sa densité augmente de 3,15 à 3,15 % de C₃S pur (Anjan, 2018)

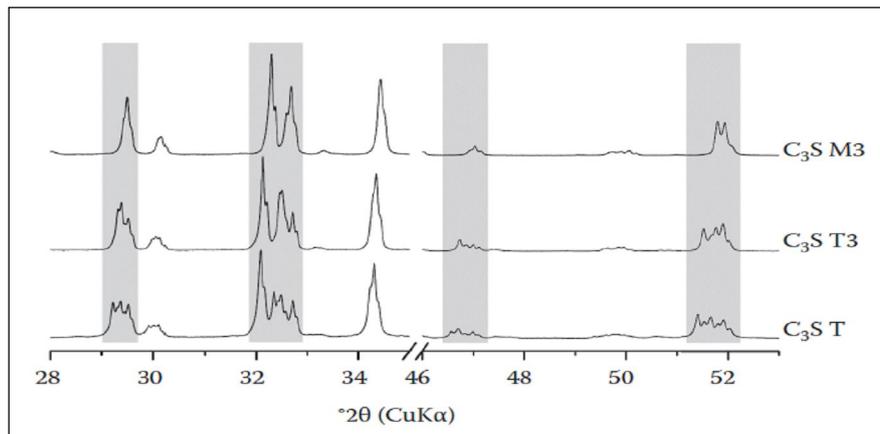


Figure I.18. Analyse DRX de polymorphes d'alite (C₃S) (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016)

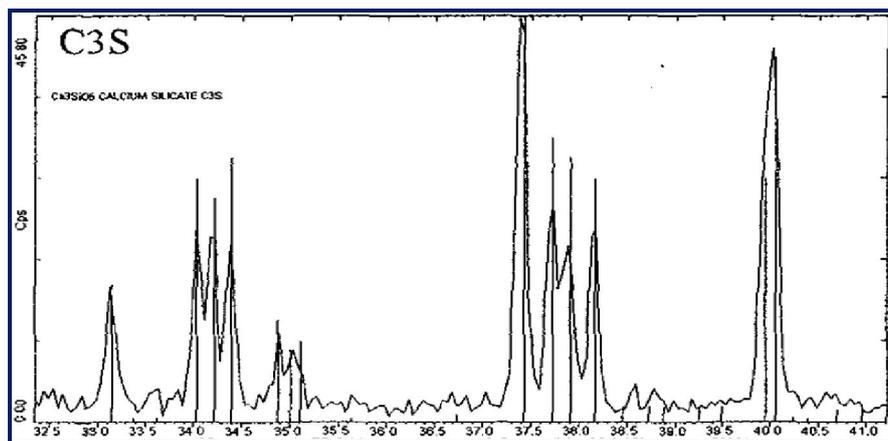


Figure I.19. Diffraction de l'alite (C₃S) (Signes-Frehel, Maes and Hachnel, 1996)

Analyse DRX de polymorphes d'alite (C₃S) (Figure I.18 et I.19) montrant des différences nettes dans les profils de pics caractéristiques avec la structure cristalline changeante. La comparaison illustre une nette augmentation du nombre de pics de diffraction avec une symétrie cristalline décroissante de monoclinique à triclinique (M3 > T3 > T). Dans le ciment Portland industriel, une solution solide de magnésium et de sulfate dans la structure C₃S conduit normalement à la stabilisation des polymorphes d'alite monoclinique (M1 et M3) (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

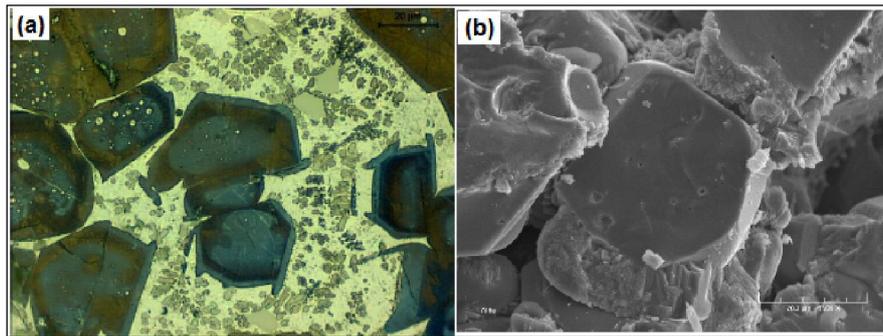


Figure I.20. Microscopie de l'alite (C_3S) : (a) Optique), (b) MEB) (Pisch, 2009)

La morphologie des (C_3S) peut être caractérisée par différentes techniques de microscopie (figure I.20) qui montre sa forme angulaire.

➤ Silicate bicalcique (C_2S)

Le C_2S représente entre 15 et 30 % du ciment Portland. Sa désignation cimentière est la bélite qui est une forme impure de C_2S , dans le clinker industriel, la bélite se trouve sous forme de solution solide renfermant des ions étrangers que dans le C_3S , mais ils y sont en plus grande quantité. La bélite fournit au ciment sa résistance à long terme.

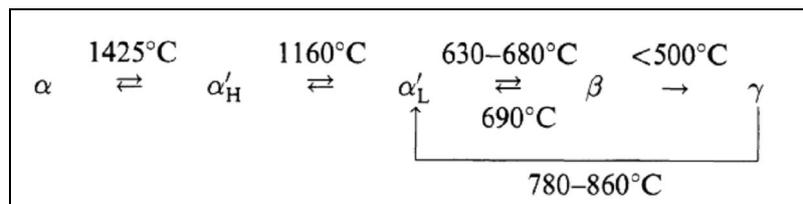


Figure I.21. Polymorphes de C_2S (Taylor, 1990)

La bélite ou C_2S présente au moins 4 formes allotropiques (α , α' , β , γ) et leur domaine de stabilité est différent selon le chauffage et le refroidissement (figure I.21). La forme β est celle que l'on rencontre le plus souvent dans les clinkers industriels. À 1420°C , il y a formation de α - C_2S et aux températures $< 1420^\circ\text{C}$ α - C_2S , qui pendant le refroidissement du clinker à 680°C se transforme en β - C_2S métastable. Au-delà de cette température, le β - C_2S peut se transformer en γ C_2S . Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de volume de 10 %, ce qui provoque la pulvérisation du clinker. La forme γ est pratiquement inerte en action avec l'eau (Dupain, Lanchon and Arroman, 2004).

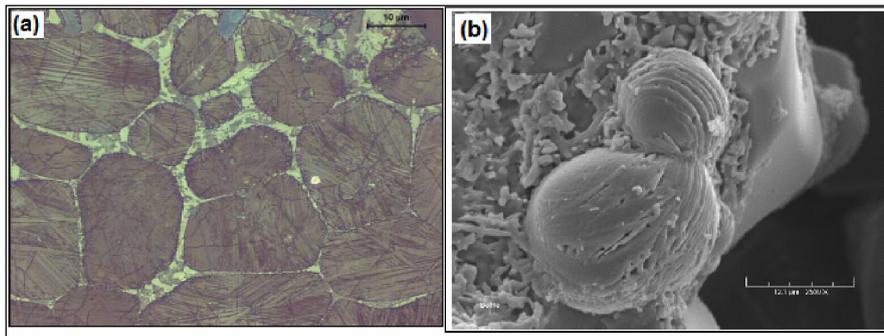


Figure I.22. Microscopie de bélite (C_2S) : (a) Optique, (b) MEB (Pisch, 2009)

Contrairement au C_3S , la caractérisation de la morphologie par différentes techniques de microscopie de C_2S (figure I.22) montre sa forme arrondie et la diffraction au rayon x (figure I.23) montre une structure cristalline.

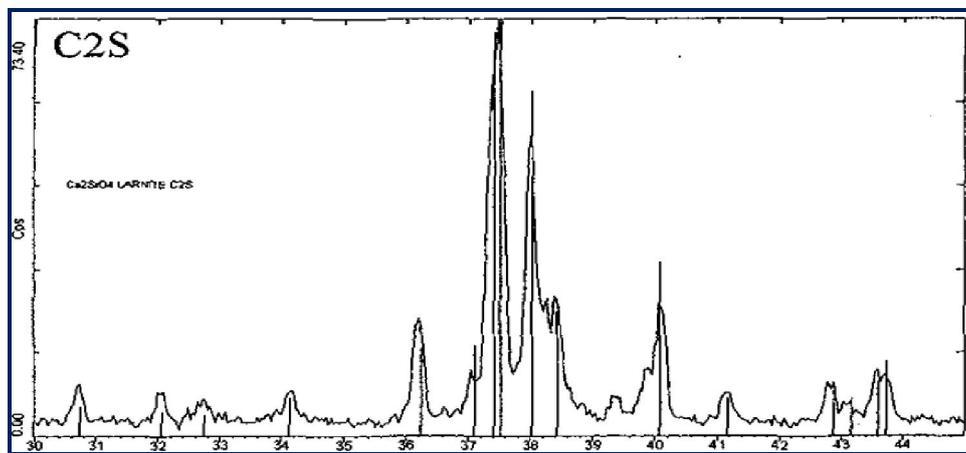


Figure I.23. Diffraction de la bélite (C_2S) (Signes-Frehel, Maes and Haehnel, 1996)

➤ l'aluminate tricalcique (C_3A)

Dans le ciment Portland, l'aluminate tricalcique se présente sous forme impure, la teneur en ciment du ciment Portland ordinaire varie de 5 % à 10 %. La phase C_3A n'a pas de transformation polymorphe, mais des éléments étrangers peuvent se produire sous forme de solutions solides dans C_3A jusqu'à 10 %, mais seuls les éléments alcalins provoquent des modifications de la symétrie cristalline par rapport aux formes orthorhombique et monoclinique. Le C_3A pur est cubique en symétrie. Les différentes formes cristallines de C_3A montrent des variations dans leurs Propriétés. Cette phase est particulièrement sensible à l'utilisation d'additifs chimiques.

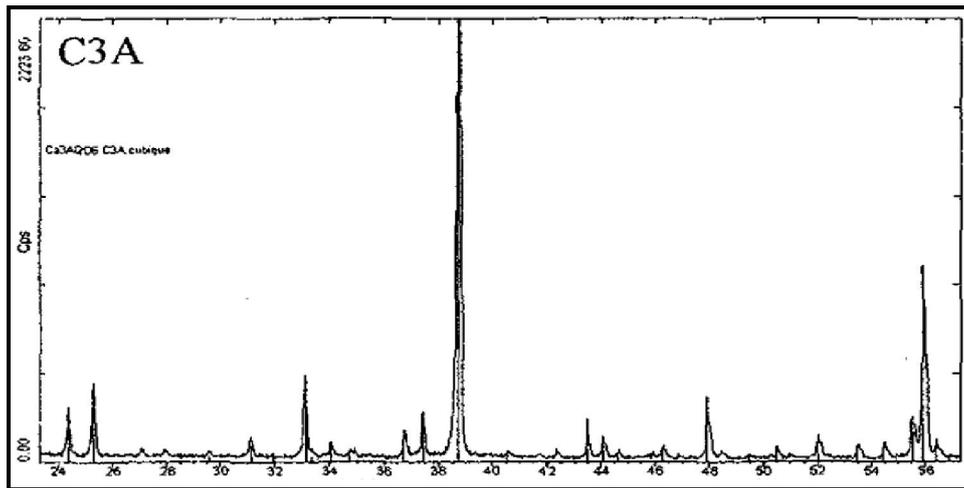


Figure I.24. Diffraction de C₃A (Signes-Frehel, Maes and Haehnel, 1996)

➤ Aluminoferrite tétracalcique (C₄AF)

Dans le ciment Portland, la phase C₄AF (la félite) se présente sous la forme d'une solution solide dont la composition varie d'environ C₆A₂F à environ C₆AF₂, la valeur médiane étant assez proche de celle de C₄AF. La teneur en félite du ciment Portland ordinaire varie de 5 % à 10 %, avec une moyenne d'environ 8 % (Soroka, 1997).

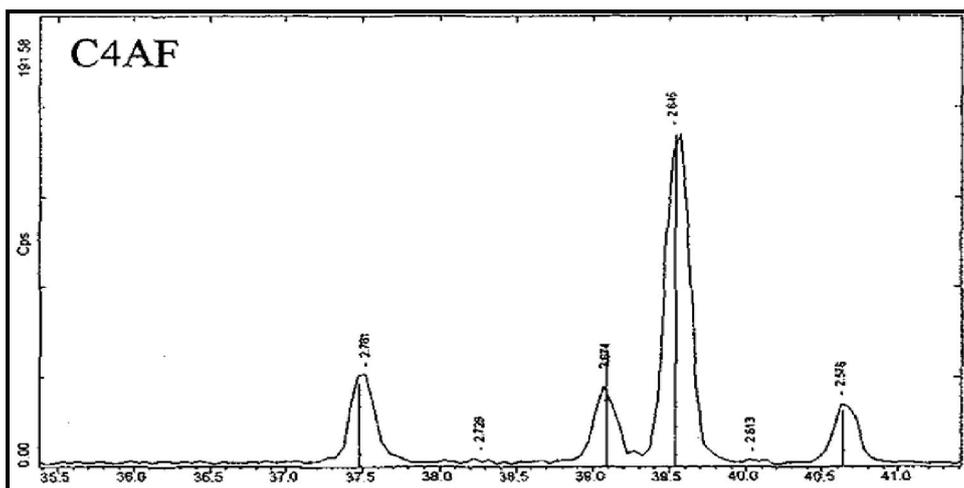


Figure I.25. Diffraction de C₄AF (Signes-Frehel, Maes and Haehnel, 1996)

La réactivité de l'aluminoferrite tétracalcique dans l'eau est modérée et elle augmente avec la teneur en alumine. Plus précisément, il s'agit d'une série de solutions solides de composition suivante : Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅, dans laquelle, pour C₄AF, x = 0,5. La phase C₄AF a une densité de 3,732 et possède une symétrie orthorhombique.

La phase ferrite est considérée comme ayant de faibles propriétés hydrauliques. Néanmoins, cela

contribue au développement de la force en ciment. Il a été observé que C_6AF_2 s'hydrate plus rapidement que C_4AF (Soroka, 1997).

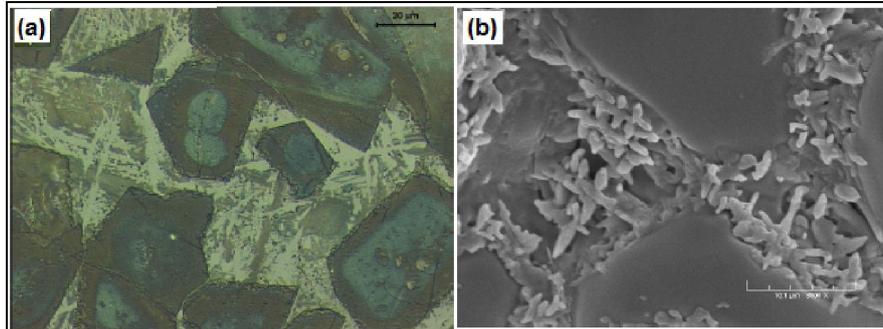


Figure I.26. Microscopie de C_3A et C_4AF : (a) Optique, (b) MEB (Pisch, 2009)

Les phases C_3A et C_4AF sont liquides à la température de formation du clinker, et elles constituent au cours du refroidissement, une phase interstitielle qui cristallise entre les cristaux de C_3S et C_2S .

Tableau I.11. Composition en phase primaire du clinker (Anjan, 2018)

Phases	Composition de base	Éléments étrangers présents	État cristallographique
Alite	silicate tricalcique (C_3S)	Al, Fe, Mg, Cr, Ti, S, P, Ba, Mn, Na, K	7 polymorphes
Belite	Silicate bicalcium (C_2S)	Al, Fe, Mg, Cr, Ti, Mn, V, Ba, S, P, Na, K	5 polymorphes
Aluminate de calcium (celite)	Aluminate tricalcique (C_3A)	Fe, Mg, Si, Ti, Na, K	Pas de polymorphes, éléments étrangers sous forme de solutions solides; les alcalis modifient la symétrie cristalline
Aluminoferrite de calcium (brownmillerite)	Tétracalcium alumino-ferrite	Mg, Si, Ti, Mn, Cr	Série de solutions solides entre C_2F et phase hypothétique C_2A jusqu'à C_4AF

I.5.6. Méthodes de détermination des phases de clinker selon Bogue

I.5.6.1. Calcul de Bogue

Les équations de Bogue sont importantes pour la quantification de la composition des différentes phases du clinker.

Les calculs sont effectués à partir des Hypothèses : (H Taylor, 1997)

1. les compositions principales sont ; les quatre phases suivantes C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF .
2. le Fe_2O_3 se présente sous forme de C_4AF ;

l'oxyde de fer est totalement consommé pour être présent dans une solution solide d'aluminoferrite de composition C_4AF

3. l' Al_2O_3 restant se présente sous la forme C_3A ;

l'alumine n'est pas totalement consommée pour satisfaire le fer contenu dans la ferrite est le reste est considéré comme étant présent en tant que C_3A

4. déduire de la teneur en CaO les montants attribuables à C_4AF , C_3A et la chaux libre, et résolvez deux équations simultanées pour obtenir le contenu de C_3S et C_2S .

Ceci conduit aux équations suivantes dans lesquelles les formules chimiques représentent le % en masse de chaque oxyde, dans lesquelles on suppose que CaO a été corrigée pour la chaux libre

Clinker ordinaire (Bogue, 1955)

$$C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,718 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4290 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ÉQ. 6}$$

$$C_2S = -3.0710 \text{ CaO} + 8.6024 \text{ SiO}_2 + 5.0683 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1.0785 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ÉQ. 7}$$

$$= 2.867 \text{ SiO}_2 - 0.7544 \text{ C}_3\text{S} \quad \text{ÉQ. 8}$$

$$C_3A = 2,650 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,692 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ÉQ. 9}$$

$$C_4AF = 3,043 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ÉQ.10}$$

Cette approche est applicable aux ciments si CaO est encore corrigé en déduisant 0.7 SO_3 . Parce que les composants d'oxydes mineurs sont ignorés, le total pour les quatre phases principales plus la chaux libre ne sera pas additionnée à 100 %. Il est implicite dans l'approche que l'ensemble des MgO est supposé se produire sous forme de périclase. La composition de phase calculée par la méthode de Bogue est liée au LSF en effet le rapport $C_2S / C_3A < 0.546$, calculé sans corriger la teneur en CaO de la chaux libre, correspond à un LSF > 1.0.

A cet effet La norme américaine ASTM C 150-94 (ciment Portland) propose des formules (dérivées de celles de Bogue) permettant de calculer la composition minéralogique à partir de l'analyse chimique.

L'inversion de la matrice ASTM C150 Bogue fournit un ensemble d'équations, communément appelées calculs Bogue, pour l'alite, la bélite, l'aluminate et la ferrite, respectivement

Matrice d'après (Stutzman et al., 2014)

$$\begin{bmatrix} CaO \\ SiO_2 \\ Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \\ SO_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.7368 & 0.6512 & 0.6226 & 0.4610 & 0.4119 \\ 0.2632 & 0.3488 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.3774 & 0.2100 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.3290 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.5881 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} C_3S \\ C_2S \\ C_3A \\ C_4AF \\ C\bar{S} \end{pmatrix}$$

$$C_3S = (4.071 * \% CaO) - (7.600 * \% SiO_2) - (6.718 * \% Al_2O_3) - (1.430 * \% Fe_2O_3) - (2.852 * \% SO_3) \quad \text{ÉQ. 11}$$

$$\begin{aligned} C_2S &= (2.867 * SiO_2) - (0.7544 * C_3S) \\ &= (-3.075 * CaO) + (8.608 * SiO_2) + (5.703 * Al_2O_3) + (1.071 * Fe_2O_3) + (2.154 * SO_3) \end{aligned} \quad \text{ÉQ. 12}$$

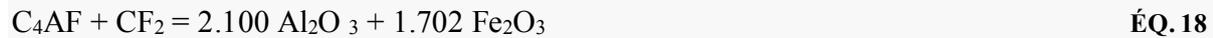
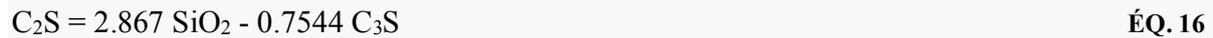
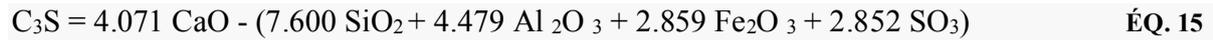
$$C_3A = (2.65 * Al_2O_3) - (1.692 * Fe_2O_3) \quad \text{ÉQ. 13}$$

$$C_4AF = (3.043 * Fe_2O_3) \quad \text{ÉQ. 14}$$

Ces équations (11) - (14) (Kumar Mehta and Monteiro, 2017) s'appliquent aux cas les plus courants où le rapport Al_2O_3 / Fe_2O_3 est égal ou supérieur à 0,64 et la on peut supposer que la composition de la phase ferrite est C_4AF , En dérivant les formules ci-dessus, les étapes suivantes sont supposées :

1. Tout le SO_3 présent est combiné avec CaO pour donner $CaSO_4$, et l'équivalent $CaO = 0,70$ ($\% SO_3$) est soustrait du CaO total présent.
2. Tous les Fe_2O_3 présents sont combinés en $4CaO-Al_2O_3Fe_2O_3$: (C_4AF) et les quantités de $Al_2O_3 = 0,64$ ($\% Fe_2O_3$) et $CaO = 1,40$ ($\% Fe_2O_3$) sont soustraits du totaux appropriés.
3. L' Al_2O_3 restant est combiné en $3CaOAl_2O_3$: (C_3A) et une quantité supplémentaire de $CaO = 1,65$ ($\% Al_2O_3$) est soustrait du CaO restant total.
4. Le SiO_2 se combine initialement avec CaO pour former $2CaOSiO_2$, donnant une valeur provisoire figure de silicate dicalcique. Le CaO associé à $SiO_2 = 2,87$ ($\% SiO_2$) est soustrait du chiffre total de CaO et le CaO restant est ensuite combiné à une partie du $C_2S = 4,071$ ($\% CaO$) pour former C_3S (Hewlett, 2004).

Dans les ciments à faible teneur en alumine, où le rapport A / F est inférieur à 0,64, on suppose que la phase ferrite est constituée de $C_4AF + C_2F$ et que le ciment ne contient pas de C_3A . . En conséquence, les équations suivantes sont utilisées dans le calcul de la composition du composé :



1.5.6.2. Calcul de Bogue modifié

Des différences importantes sont donc observées entre les valeurs numériques fournies par les équations mathématiques (calcul de Bogue) et la quantification par analyse d'images (Stutzman *et al.*, 2014), les incertitudes réelles dans les estimations de phase par calcul de Bogue proviennent d'une combinaison de sources : incertitudes de mesure des masses d'oxyde, différences entre les phases supposées et la composition réelle due à la substitution et modifications de composition pendant le refroidissement reflétant l'absence d'équilibre.

Tableau I.12 La composition moyenne des phases de clinker de Taylor, basée sur une large gamme d'analyses à la microsonde (masse en %) (Taylor, 1989)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Total
Alite	0.1	0.7	0.7	16.8	0.1	0.1	0.1	47.7	0.0	0.0	0.5	66-7
Belite	0.0	0.1	0.3	4.1	0.0	0.0	0.1	8.2	0.0	0.0	0.1	13.0
Aluminate	0.1	0.1	2.2	0.3	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.4	7.0
Ferrite	0.0	0.3	2.2	0.4	0.0	0.0	0.0	4.7	0-2	01	21	9.9
Chaux libre	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.9
Percilase	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Sulfate	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.9
Insol.res	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Residuel	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Total	0.3	1.6	5.3	21.6	0.2	1.0	1.0	65-6	0.2	0.1	3.1	100.1

Taylor (Taylor, 1989) a suggéré des améliorations pour réduire le biais d'estimation : analyse chimique des masses globales, corrections pour les composants non présents dans les quatre phases principales (chaux libre, résidu insoluble) et, idéalement, des données sur les éléments présents dans les phases autres que les cinq oxydes, il prend en compte les données modernes sur le fractionnement des éléments en phases de clinker, en utilisant des données provenant de plusieurs sources. Le tableau (I.12) indique les compositions moyennes des phases de clinker de ciment qui, suggère-t-on, se rapprochent de celles rencontrées dans les clinkers « réels ».

➤ **Formule de bogue modifié :**

$$\sum a_{ij} \cdot x_j = b_i$$

• a_{ij} : la fraction en poids du composant oxyde « i » soit (CaO, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃) dans la phase j soit (C₃S, C₂S, C₄AF et C₃A),

- x_{ij} : est le pourcentage en poids de la phase j dans le clinker .
- b_i : est le pourcentage du composant oxyde i dans le clinker

$$\begin{cases} a_{11}.x_1 + a_{12}.x_2 + a_{13}.x_3 + a_{14}.x_4 = b_1 \\ a_{21}.x_1 + a_{22}.x_2 + a_{23}.x_3 + a_{24}.x_4 = b_2 \\ a_{31}.x_1 + a_{32}.x_2 + a_{33}.x_3 + a_{34}.x_4 = b_3 \\ a_{41}.x_1 + a_{42}.x_2 + a_{43}.x_3 + a_{44}.x_4 = b_4 \end{cases}$$

La quantification des quatre phases principales consiste à déterminer (x_1, x_2, x_3 et x_4) qui ont respectivement (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF).

I.5.7. Les Modules Chimiques

❖ **Indice de Vicat** : D'après (Dreux and Festa, 2007)

I > 0.5 : Le ciment est dite basique

I < 0.5 : Le ciment est dite neutre

I = 1 : Le ciment est dite acide

$$I = \frac{\text{Fraction acide}}{\text{Fraction basique}} = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$

Actuellement on préconise les règles suivantes (Dreux and Festa, 2007) :

$$1.4 < \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 1.45 \quad \text{Et} \quad 0.45 < \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} < 0.50$$

❖ **Module hydraulique** :

$$\text{MH} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

D'après (Mekti et al., 2018)

$$2 < \text{MH} < 2.1$$

D'après (Noui, 2018 ; Kedjour, 2003)

$$1.7 < \text{MH} < 2.3$$

En général, MH = 2.

MH < 1,7 → Ciment à résistance faible.

MH > 2,3 → Cuisson difficile, résistance initiale élevée et volume du ciment pas constant.

❖ **Module silicique**

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

D'après (Mekti et al., 2018 ; Kedjour, 2003)

$$2.2 < MS < 2.6$$

D'après (Noui, 2018)

$$1.7 < M3 < 2.3$$

En général, MS = 2,2 à 2,6.

MS < 2 → Cuisson facile, phase liquide en excès.

Selon le rapport SiO₂/Al₂O₃ qu'on obtient, la viscosité de la phase liquide peut descendre à des valeurs qui permettent au C₄AF d'infiltrer les briques. Le croûtage, quoiqu'excessif, est instable et est lavé. Le clinker est dur, tendance à la formation de boules de linker, four instable et consommation calorifique basse.

MS > 3 → Cuisson difficile en raison de la réduction de la phase liquide, clinker poussiéreux. Le croûtage est instable par sa faible résistance aux chocs thermiques, chaux libre élevée, four instable, charge thermique élevée, ciment à résistance élevée et prise lente (Kedjour, 2003) .

❖ **Module Alumino-ferrique.**

$$MAF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

D'après (Mekti et al., 2018 ; Noui, 2018 ; Kedjour, 2003)

$$1.5 < MAF < 2.5$$

Le MAF contrôle principalement la viscosité de la phase liquide et la cinétique de formation de C₃A jusqu'à 1338 °C. ↗ MAF conduit à une ↗ du % de la phase liquide

MAF < 1,5 → Phase liquide fluide et sa densité est élevée favorisant ainsi l'infiltration des réfractaires par des phases étrangères.

C₃A faible, la chaux se combine avec Fe₂O₃ pour former C₂F et C₄AF.

Le ciment présente une chaleur d'hydratation faible, une résistance initiale faible avec une prise lente.

MAF > 2,5 → Phase liquide importante ce qui rend difficile la formation de C₃S, résistance initiale élevée.

En raison de l'↗ du C₃A, la chaleur d'hydratation du ciment ↗ et le temps de prise devient court

❖ **Facteur de saturation en chaux.** (Boualem, 2004)

$$\text{Si MgO} \leq 2 \Rightarrow \text{LSF} = \frac{\text{CaO} - 0.7\text{SO}_3}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Si MgO} > 2 \Rightarrow \text{LSF} = \frac{\text{CaO} - 1.5 \text{SO}_3}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

❖ **Facteur de saturation en chaux.** (Anjan, 2018)

$$\text{Si M AF} < 0.64 \quad \text{LSF} = \frac{\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Si MAF} > 0.64 \quad \text{LSF} = \frac{\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

D'après (Mekti et al., 2018 ; Kedjour, 2003; Boualem, 2004) $90 < \text{LSF} < 100$

le facteur de saturation de la chaux ne doit pas dépasser l'unité. En conséquence, la norme BS 12 précise que ce facteur ne doit pas être supérieur à 1,02 * ni inférieur à 0,66, calculé à l'aide de la formule suivante : (Soroka, 1997)

1.6. LE CIMENT PORTLAND

Le clinker est véhiculé vers les trémies des broyeurs où il est finement broyé avec 3 à 5 % de gypse afin de régulariser la prise ce qui donne naissance au ciment Portland.

1.6.1. Composition chimique du ciment Portland

Les procédures pour l'analyse chimique des ciments sont données dans plusieurs normes (Hewlett, 2004).

- BS EN 196-7 : 1992. Méthodes de prélèvement et de préparation d'échantillons de ciment.
- BS EN 196-2 : 1995. Analyse chimique du ciment.
- BS EN 196-21 : 1992. Détermination de la teneur en chlorure, en dioxyde de carbone et en alcalis du ciment.
- ASTM C 114-88. Analyse chimique du ciment hydraulique.

Le ciment. En conséquence, le ciment Portland est principalement constitué de chaux (CaO), de silice (SiO₂), d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de fer (Fe₂O₃). Le contenu combiné des quatre oxydes représente environ 90 % du poids du ciment et ils sont généralement appelés «oxydes majeurs». Les 10 % restants sont constitués de magnésie (MgO), d'oxydes alcalins (Na₂O et

K_2O), d'oxyde de titane (TiO_2), de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et de gypse (5 %). Ceux-ci sont appelés « constituants mineurs » (Figure).

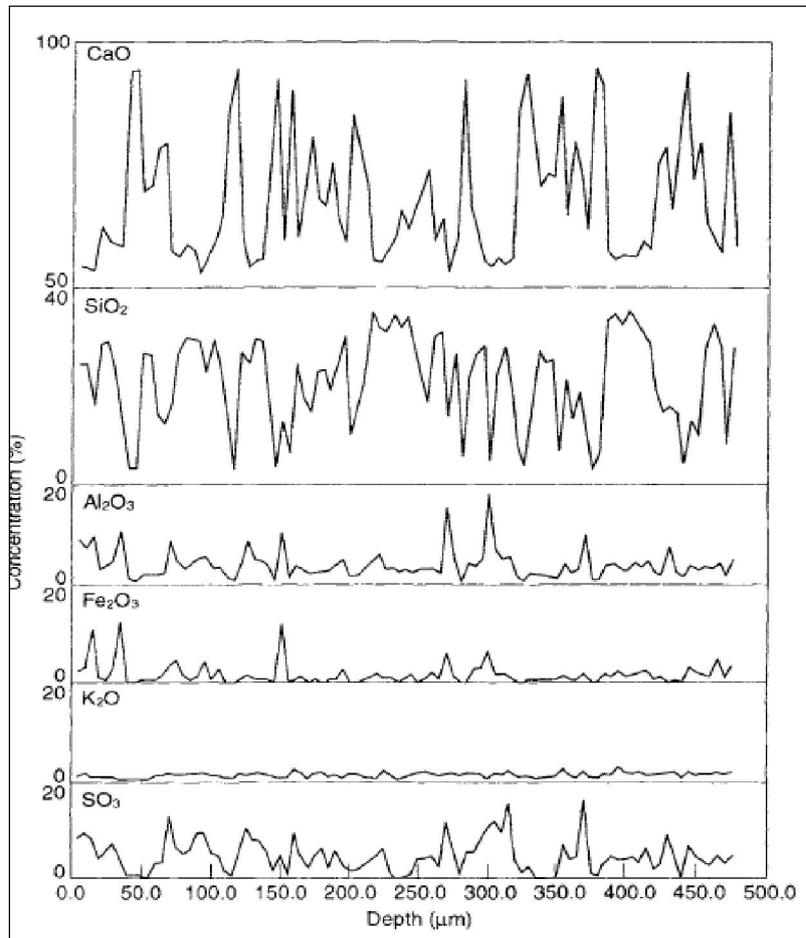


Figure I.27. Composition en oxyde d'une pâte de ciment Portland mature, déterminée le long d'une ligne droite sur une surface polie par microanalyse à sonde électronique (Hewlett, 2004).

Les exigences de composition spécifiées pour le ciment Portland couvrent le clinker et le ciment.

Les méthodes de test à utiliser sont celles décrites dans la norme BS EN 196.

Les exigences de composition pour le clinker sont les suivantes : $C3S + C2S > 66,7\%$; $C/S > 2,0$; $MgO < 5,0\%$ (Gerry, 2011).

La composition spécifique du ciment dépend du type de produit et de la composition spécifique des matières premières entrant dans sa fabrication. La composition chimique normale du ciment Portland généralement se situe dans la plage suivante tableaux I.13.

Tableau I.13. Composition approximative en oxydes limites de ciment Portland

Oxydes	Compositon Pondérale (%)		
	(Soroka, 1997)	(Anjan, 2018)	(Bye, 1999)
SiO ₂	17-25	20–23	19-23
CaO	60-67	63–65	63-67
Fe ₂ O ₃	0.5-6.0	3–5	1.5-4.5
Al ₂ O ₃	3-8	4–8	3-7
MgO	0.1-5.5	2–3	0.5-2.5
SO ₃	1-3	2.0–3.5	2.6-3.5
Na ₂ O+Na ₂ O	0.5-1.3	0.4–1.2	0.17-1.6
Free CaO	-	0.5–1.5	0.5-1.5

I.6.2. Composition minéralogique du ciment Portland

Les quatre phases principales qui constituent la majeure partie du ciment Portland sont : normalement présent dans les proportions suivantes Tableau I.14.

Tableau I.14. Composition approximative du ciment Portland en phases principales (Anjan, 2018)

Phases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
Compositon (%)	55 ± 5 %	25 ± 5 %	8 ± 2 %	10 ± 2 %	< 5 %

La diffraction quantitative des rayons X (DRX) offre un grand potentiel pour l'analyse quantitative des phases de ciment (Figure I.28).

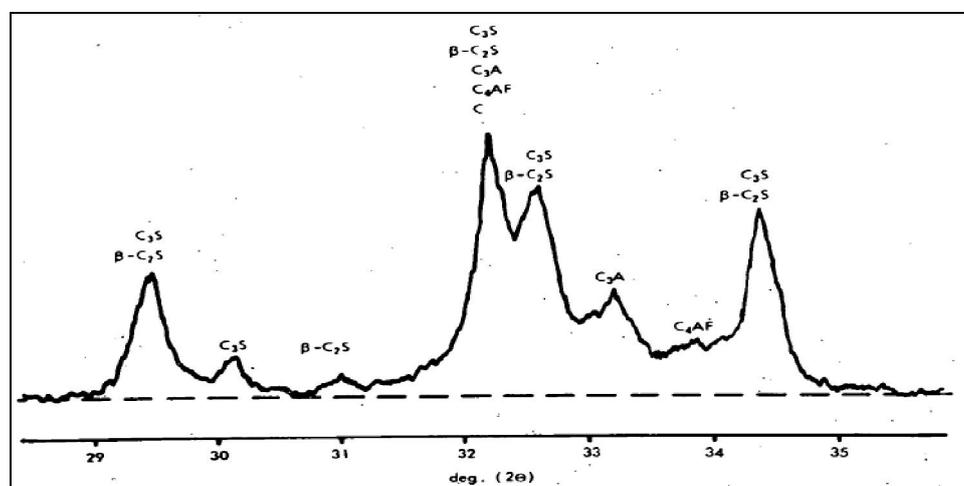


Figure I.28. Partie du diagramme de diffraction aux rayons X pour le ciment (Odler, 2004).

I.6.3. L'Hydratation du ciment Portland

L'hydratation d'un ciment est le processus de transformation d'une suspension de particules en un solide dur et résistant. Au cours de cette réaction, la microstructure se construit ainsi que le réseau poreux. Cette réaction physico-chimique obéit à des lois de thermodynamique et de cinétique (Saillio, 2013).

Les réactions qui se passent dès le début du gâchage et se poursuivent dans le temps, elles sont extrêmement complexes.

La considération la plus importante sur l'hydratation du ciment est le rôle joué par l'eau qui est (Parrott and Killoh, 1989) :

- Perdu ou gagné à une limite en raison de facteurs environnementaux;
- Développe des gradients de concentration par rapport à la limite de séchage;
- Maintenu dans les pores par des forces capillaires et limite ainsi la diffusion;
- Affecte le taux d'hydratation du ciment.

Lorsque le ciment est mélangé à de l'eau, les différents composants du ciment réagissent avec l'eau et s'hydratent. L'eau qui est entrée en réaction devient chimiquement liée. Ce type d'eau peut se trouver dans les états suivants : (Gomes, 1997)

- eau présente dans les phases cristallines;
- l'eau présente dans le gel, que ce soit dans les couches elles-mêmes ou dans les espaces intercouches;
- eau absorbée ou monocouche, dont la plupart se trouveront à la surface des microspores.

L'eau liée chimiquement peut également être appelée «eau non évaporable» qui à des températures normales (10 à 30 °C) et des humidités relatives (10 % à 90 % HR) ne fait pas partie de la solution des pores. (Taylor, 1987)

I.6.4. L'hydratation des principales phases du ciment Portland

L'hydratation du ciment est très complexe en raison de l'interférence de différents processus et de l'interaction mutuelle entre les différentes phases du clinker entrant dans la réaction avec de l'eau. (Kurdowski, 2014).

Dans le cas de l'hydratation du ciment Portland, les phases anhydres qui le constituent conduisent en se dissolvant à une solution sursaturée par rapport à des phases hydratées moins solubles qui

vont précipiter. Cette réaction est donc régie par des lois thermodynamiques de dissolution et de précipitation de phases. Pour plus de simplicité, l'hydratation des différentes phases est décrite séparément dans la littérature (Saillio, 2013).

1.6.4.1. L'hydratation des silicates de calcium

Le silicate tricalcique, Ca_3SiO_5 , ou C_3S , on le nomme alite, ce n'est pas du silicate tricalcique pur, il contient un certain nombre d'impuretés en substitution dans son réseau cristallin.

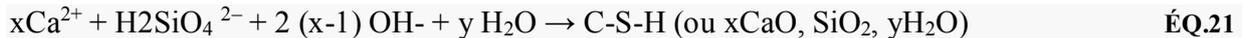
- Dès qu'il est en contact avec l'eau, après une hydroxylation superficielle qui transforme les ions du solide en ions présents en solution le C_3S et le C_2S se dissolvent selon :

Équations de dissolution (Jean-Pierre and Angélique, 2008).

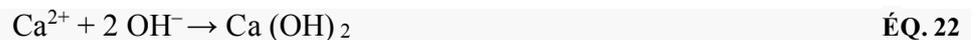


- La solution devient rapidement sursaturée par rapport à un hydrate moins soluble, l'hydrosilicate de calcium, noté C-S-H en notation cimentière, selon l'équation suivante :

Équations de précipitation (Jean-Pierre and Angélique, 2008).



La stœchiométrie du C-S-H, généralement définie par le rapport molaire CaO/SiO_2 il est en moyenne de 1,7 dans une pâte de ciment Portland ordinaire (Tylor, 1997). De ce fait, en se dissolvant le silicate tricalcique libère plus d'ions calcium et hydroxyde que le C-S-H n'en consomme, la solution s'enrichit en ces ions et devient sursaturée par rapport à l'hydroxyde de calcium qui précipite sous forme de Portlandite (Jean-Pierre and Angélique, 2008) :



L'équation bilan rassemble les équations (EQ21 et EQ22) pour donner :

1) L'équation bilan de l'hydratation de l'alite C_3S s'écrit :

D'après (Kolani, 2012; Hewlett, 2004 ; Lamberet, 2005) :

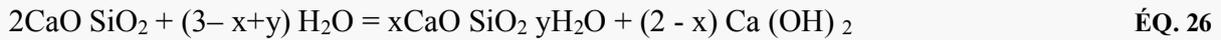


$$\text{Ou } x = \text{Ca/Si} \quad \text{et } y = \text{H}_2\text{O/Si}$$



2) L'équation bilan de l'hydratation de la Bélite C_2S s'écrit :

D'après (Kolani, 2012; Hewlett, 2004) :



La figure I.29, représente le taux d'hydratation des silicates

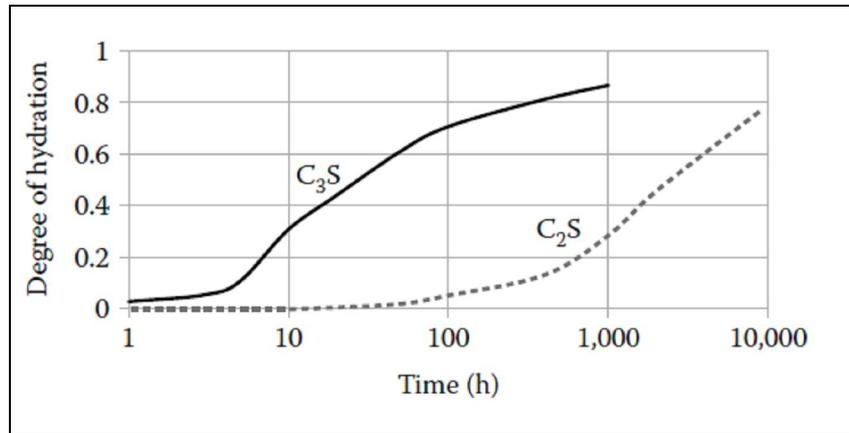
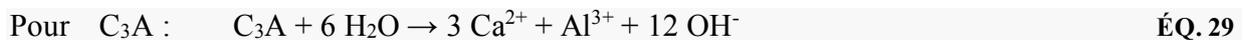


Figure I.29. Comparaison des taux d'hydratation de C2S et de C3S (Tokyay, 2016)

I.6.4.2. L'hydratation des aluminates de calcium

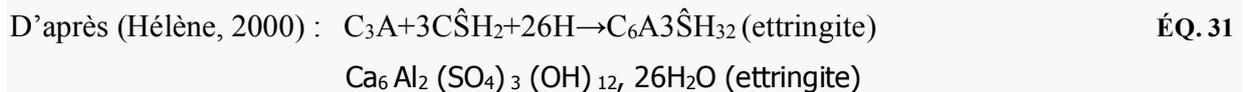
Pour l'hydratation des phases d'aluminate de calcium (C₃A et C₄AF) les réactions de dissolution suivent le même type de processus que dans le cas des silicates de calcium intervient lorsque l'aluminate tricalcique est mis au contact de l'eau. Son hydrolyse et sa dissolution conduisent à :

Équations de dissolution (Jean-Pierre and Angélique, 2008 ; Kolani, 2012)



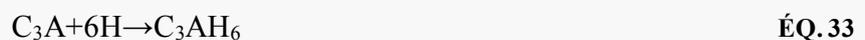
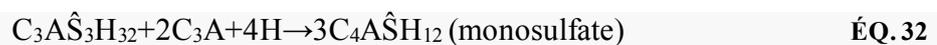
L'équation bilan de l'hydratation de C₃A et C₄AF s'écrit :

Pour l'hydratation du C₃A en présence de gypse pour former l'ettringite (Ŝ: SO₃)



Pour l'hydratation du C₃A en présence de l'ettringite pour former monosulfate

D'après (Hélène, 2000) et (Bresson, 2006) :



Le produit d'hydratation final de C₃A peut être représentée par l'équation suivante :

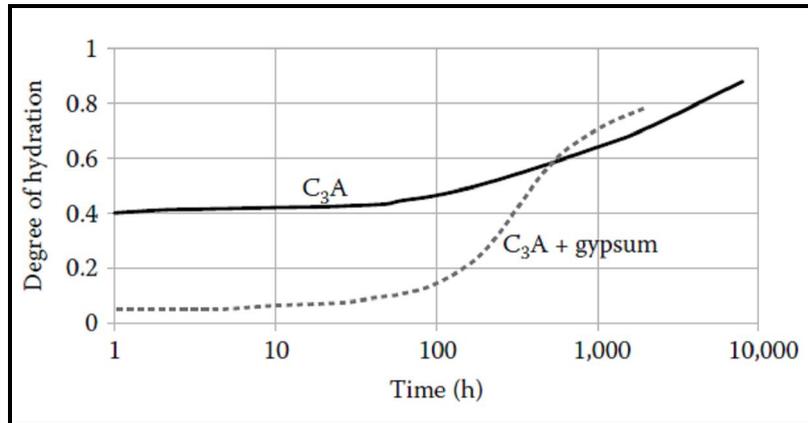


Figure I.30. Comparaison des taux d'hydratation de C₃A et C₃A + gypse (Tokay, 2016)

Pour l'hydratation du C₄AF en présence de gypse (Hélène, 2000) :



Le produit d'hydratation final de C₄AF peut être représenté par l'équation suivante :

D'après (Soroka, 1997) :

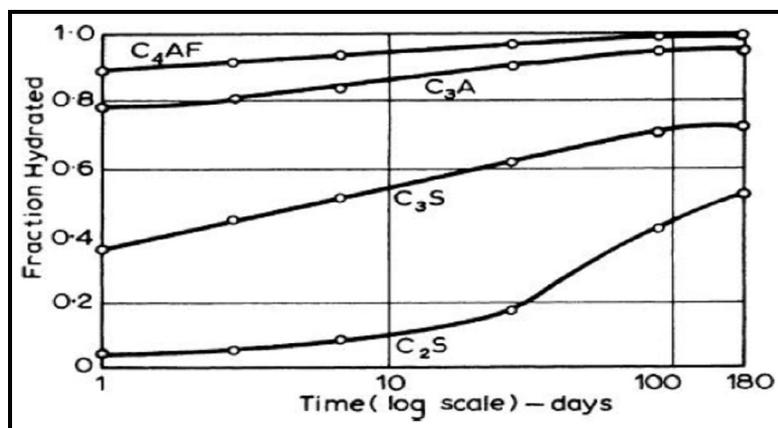
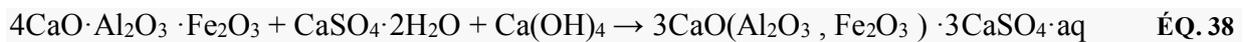


Figure I.31. Développement typique de l'hydratation des composants purs d'un CP (Neville, 2011).

I.6.5. Représentation du mécanisme de prise et du durcissement

Le ciment durci est une véritable "roche artificielle" qui évolue dans le temps passant par plusieurs phases (Figure I.32)

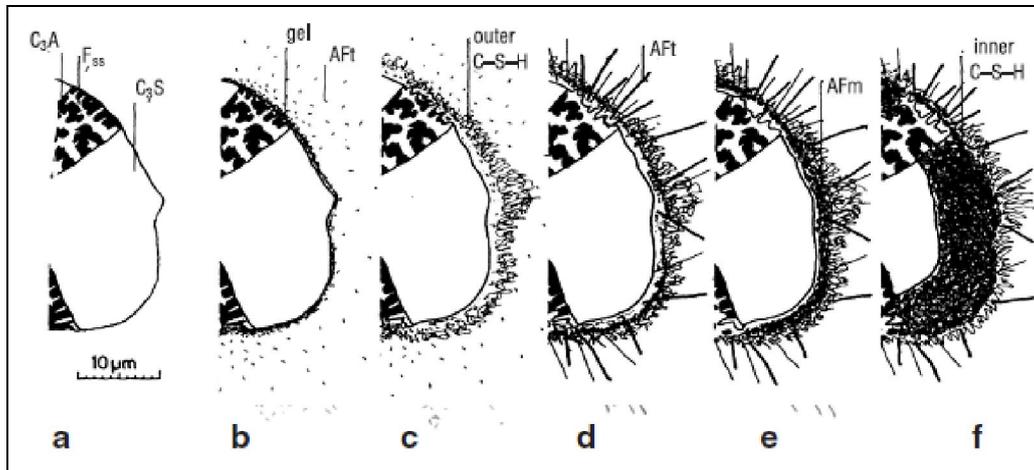


Figure I.32. Développement de la microstructure lors de l'hydratation du ciment Portland

(H Taylor, 1997)

Les modifications de la microstructure au cours du processus d'hydratation selon Taylor (H Taylor, 1997) :

- a/ grain de ciment non hydraté.
- b/ après 10 minutes, le gel riche en alumine précipite sur les grains de ciment; les tiges courtes AFt nucléent dans la solution et au bord du gel.
- c/ après 10 h, le produit externe C – S – H commence à se former sur les tiges, laissant un espace entre la surface du grain et la coque hydratée.
- d/ après 18 h, la nouvelle hydratation de C3A [et/ou C2 (A, F)] produisant de longues tiges de produit interne AFt, C – S – H commence à se former à l'intérieur de la coque.
- e/ pendant les 1 à 3 jours, C3A réagit avec AF à l'intérieur de la coque en formant des plaques hexagonales de AFm; la formation de C – S – H interne se poursuit, ce qui réduit la séparation des grains anhydres et de la coque hydratée.
- f/ après 14 jours, les C – S – H internes suffisent à combler l'espace libre, les C – S – H extérieurs deviennent plus fibreux

I.6.6. La réactivité hydraulique des différentes phases

Il existe des relations entre les structures cristallines et la réactivité hydraulique (Soroka, 1997)

C₃S : La réactivité du silicate tricalcique est rattachée à.

- L'irrégularité de ses liaisons Ca-O
- La présence de sites vacants dans un réseau cristallin

L'accélération de l'hydratation est due à des défauts de structure cristalline (lacunes, désordre de substitution et d'addition).

C_2S : La forme γ n'est pratiquement pas hydraulique. La forme β offre une bonne réactivité. L'hydratation des formes α et α' n'est connu qu'à travers celle des variétés stabilisées à la température ambiante par des éléments étrangers tels que les alcalins.

Le potassium donne une solution solide α' plus réactive que β et le sodium stabilise la forme α plus réactive que β .

C_3A : La grande réactivité du C_3A peut être rattachée à l'irrégularité des liaisons Ca-O et à la présence de sites vacants.

Les variétés cristallines des solutions solides $C_3A + Na_2O$ correspondent à des réseaux compacts elles s'hydratent plus lentement que la phase pure.

C_4AF : Les Alumino-ferrites s'hydratent de la même façon que C_3A . Il existe des variations des réactivités entre les différents éléments de la série des solutions solides C_2Al-x . Fx.

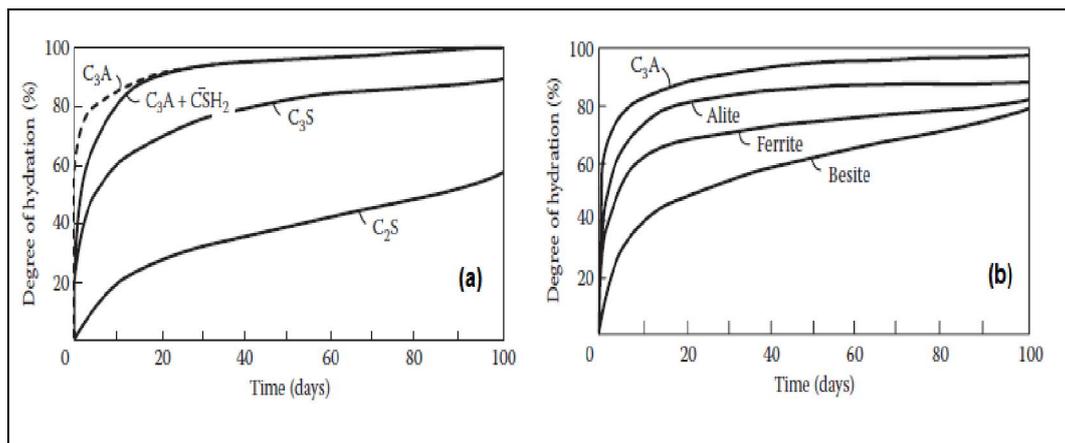


Figure I.33. Taux d'hydratation des composés de ciment purs : a) pâtes de phases pures et (b) phases dans une pâte de ciment normale (Anjan, 2018) .

La figure (I.33) montre la réactivité des différentes phases du ciment en termes de degré d'hydratation avec le temps. Ce qui montre que la réactivité diminue dans l'ordre suivant :

$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ (Anjan, 2018) .

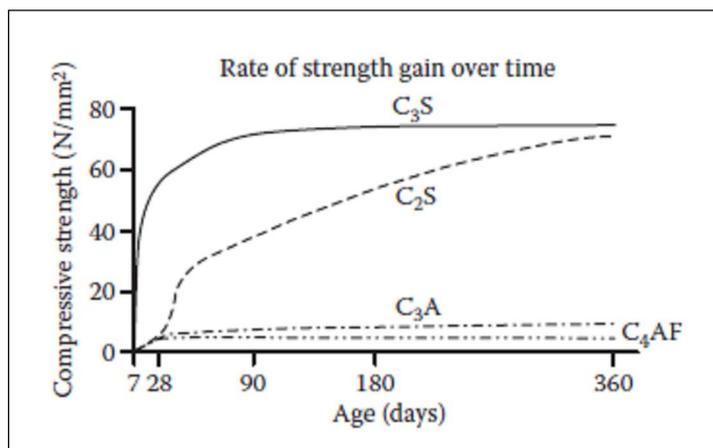


Figure I.34. Développement de la résistance des phases de ciment avec le temps
(Anjan, 2018 ; Soroka, 1997)

Toutefois, si le gain de résistance dans le temps est pris en compte pour les différentes phases, l'ordre est différent, comme illustré à la figure (I.34) et le tableau (I.15) présente leurs principales propriétés

Tableau I.15 .Propriétés des majeurs constituants du ciment Portland (Soroka, 1997)

Phase	Alite (C ₂ S)	Bélite (C ₃ S)	Aluminate tricalcique (C ₃ A)	Alumino-ferrite de calcium (C ₄ AF)
Taux d'hydratation	Rapide (h)	Lent (j)	Instantané	Très rapide (mn)
Développement de résistance	Rapide (j)	Lent (sm)	Très rapide (1 j)	Très rapide (1 j)
Résistance ultime	Haute	Probablement haute	Faible	Faible
Chaleur d'hydratation	Moy (500 j/g)	Faible (250 j/g)	Très haute (850 j/g)	Moy (420 j/g)
Remarques	Constituant caractéristique du CP		Instable dans l'eau Sensible à l'attaque des sulfates	Impact pour le ciment caractérisé par sa couleur grise

I.6.7. La microstructure et les hydratés

Le mécanisme d'hydratation du ciment Portland conduit à plusieurs hydrates et le tableau (I.16) résume les principaux hydratés dans la matrice cimentaire.

Tableau I.16. Principaux hydrates dans la pâte de ciment (Richardson and Groves, 1993 ; Lamberet, 2005)

Hydrates	Densité (g.cm ⁻³)	Eau (wt %)	Morphologie typique
CH : Portlandite Ca (OH) ₂	2.22	24	Plaques hexagonales
Gel hydraté de silicate de calcium : C-S-H Produit extérieur Produit intérieur	1.2 – 2.3	32 pour Ca/Si =1.7	Variables
Ettringite : At Ca ₃ Al ₂ O ₆ . 3CaSO ₄ . 32H ₂ O	1.775	46	Cristaux hexagonaux, aiguilles
Monosulfate : AFm C ₃ A.CS.H ₁₂ C ₄ AH ₁₃ C ₂ ASH ₈ C ₄ AC H ₁₁ C ₂ AH ₈	2.0 2.05 1.94 2.17 1.95	35 42 53 34 42	Plaques minces hexagonales
Hydrogarnet : C ₃ AH ₆	2.52	29	Petits cristaux équiaxes
AH ₃	2.4	35	Plus ou moins cristallin

I.6.7.1. Description des Phases hydratées

Les proportions (en masse) :

Le graphique ci-dessus (figure I.36) résume le pourcentage volumétrique des hydrates dans la matrice cimentaire pour un rapport E/C de 0,5.

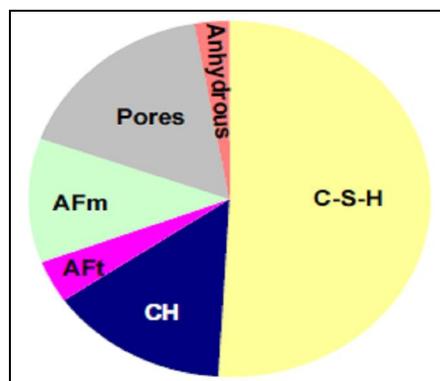


Figure I.35. Le pourcentage volumétrique des différentes phases dans un ciment Portland âgé de 14 mois, E /C = 0,5 (Lamberet, 2005)

Les proportions de chaque phase pour une pâte de ciment complètement hydratée sont estimées par S. Diamond (tableau I.17) :

Tableau I.17 .Proportions massiques des hydratés (Baron, J And Ollivier, 1992)

Hydratés	Gel de C-S-H	Portlandite CH	Ettringite et monosulfate	Clinker non hydraté
Compositon (%)	≈ 70 %	≈20 %	≈7 %	≈3 %

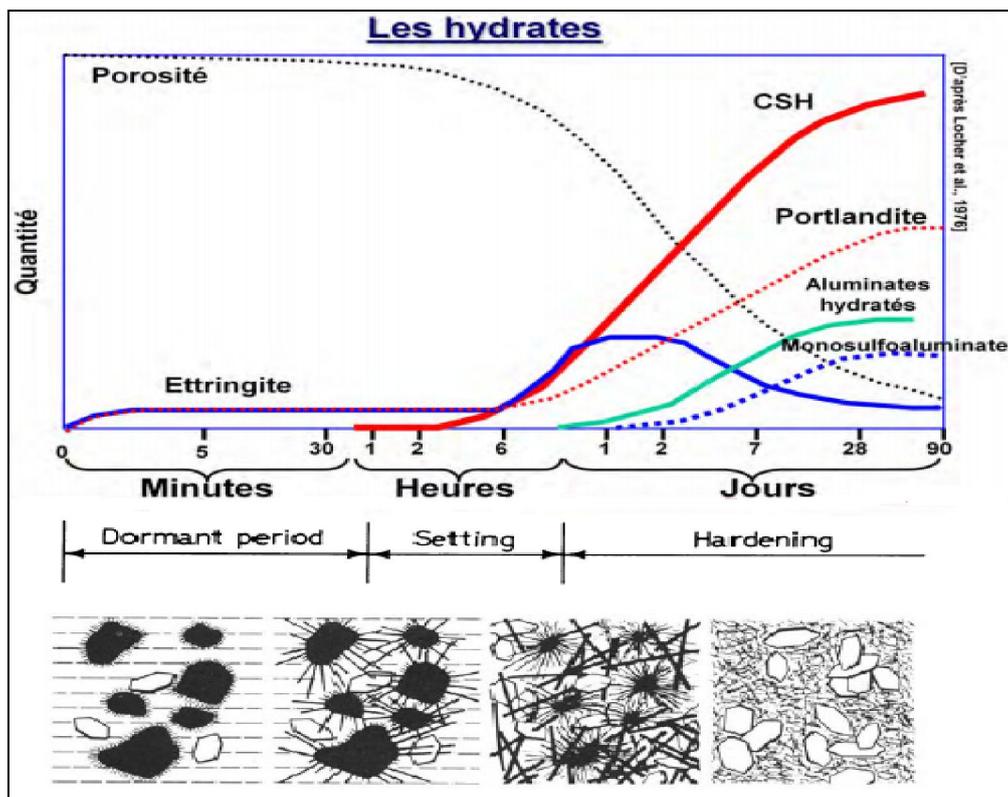


Figure I.36. L'ordre d'apparition des différents hydrates et leur quantité relative d'après (Tokuy, 2016 ; Soroka, 1997)

- **Les phases cristallines sont :**
 - L'hydroxyde de calcium
 - L'ettringite
 - Le monosulfoaluminate de calcium hydraté
- **Les phases moins cristallisées sont :**
 - Le gel de C-S-H
 - Le reste de la phase vitreuse du clinker

– L'hydroxyde de calcium amorphe

La microscopie électronique à balayage (MEB), ouvre des possibilités pour l'analyse quantitative du ciment, l'examen au MEB de spécimens bien préparés révélera une mine de détails sur la microstructure (Figure, I.37).

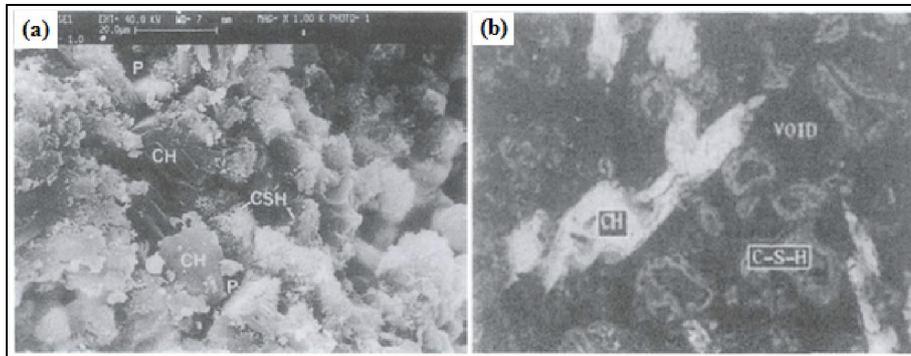


Figure I.37. (a) Image électronique d'un ciment Portland hydraté ;

(b) MEB Image électronique d'une surface polie d'un ciment Portland hydraté (Odler, 2004)

Les composants majoritaires de la pâte de ciment sont des silicates de calcium hydratés, principales phases responsables des propriétés liantes du matériau. Ces silicates de calcium hydratés sont des oxydes, notés C-S-H selon la nomenclature adoptée classiquement par les cimentiers. Leur notation est fondée sur la nature de l'élément oxydé, ainsi « C » représente la calcite CaO, « S » la silice SiO₂ et « H » l'eau H₂O.

– Les C-S-H présentent une structure lamellaire (TAYLOR 1997 ; NONAT 2004). Chaque feuillet est composé d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdre de silicate. Les feuillets sont superposés les uns aux autres. L'espace Interfeuillet (Figure I.38) est occupé par des molécules d'eau ainsi que quelques ions calciums (Saillio, 2013).

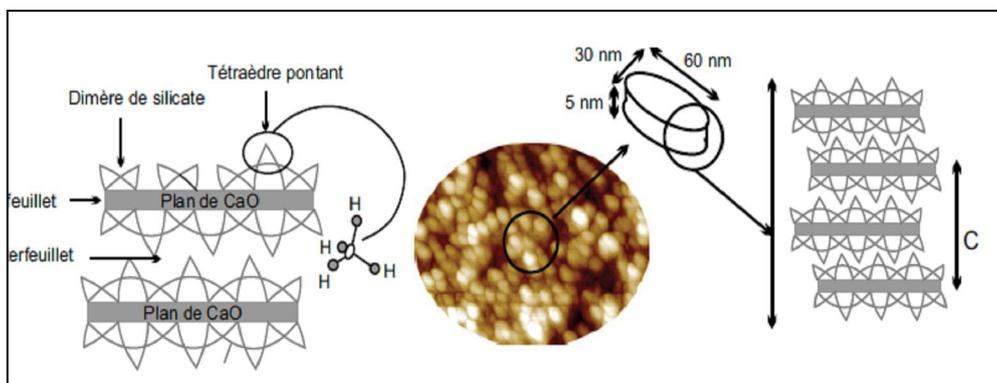


Figure I.38. Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H et relation avec la morphologie (Jean-Pierre and Angélique, 2008)

Le nombre de tétraèdres pontant et de calcium en inter feuillet dépend de la concentration de la solution interstitielle en hydroxyde de calcium ; c'est cette dépendance qui est à l'origine de la variation du rapport Ca/Si des C-S-H. Il semble bien qu'il existe trois phases distinctes de C-S-H, C-S-H- α correspondant à $0,66 < \text{Ca/Si} < 1$, C-S-H- β correspondant à $1 < \text{Ca/Si} < 1,5$ et C-S-H- γ correspondant à $1,5 < \text{Ca/Si} < 2$. Dans un ciment CEM I, on rencontrera essentiellement Les C-S-H de plus haut rapport Ca/Si (**Jean-Pierre and Angélique, 2008**).

– Taylor (Taylor, 1986) fût le premier à proposer un modèle des C-S-H se basant sur une structure silicatée. La présence de la coexistence de deux types de structures a été démontrée par des données de diffraction des rayons X (DRX), thermogravimétrie (ATG) et microscopie électronique en transmission : le C-S-H (I) pour des rapports faibles ($C/S < 1$) et dont la structure s'apparente à celle de la Tobermorite et C-S-H(II) pour des rapports plus élevés ($C/S > 1$) avec une structure qui se rapproche de celle d'un autre minéral lamellaire naturel, la Jennite (Gmira, 2003).

– Le type de C-S-H varie en fonction de son origine (C3S, C2S) et des conditions d'hydratation et peut être classé en 4 types morphologiques (Diamond, 1986) :

Type I : il se présente sous la forme de feuillets très minces qui s'enroulent sur eux-mêmes en formant des tubes creux et gravitant autour des grains de ciment anhydre. Cette cristallisation leur donne un aspect en hérissos et se manifeste aux premiers âges de l'hydratation.

Type II : les particules de CSH-II se présentent sous forme alvéolaire (nid d'abeilles).

Type III : il présente une morphologie sous forme de petits disques ou de sphères assemblées pour former des amas de particules. Ce type de morphologie est rencontré dans les pâtes mures.

Type IV : ce dernier type correspond à une morphologie particulièrement dense et amorphe.

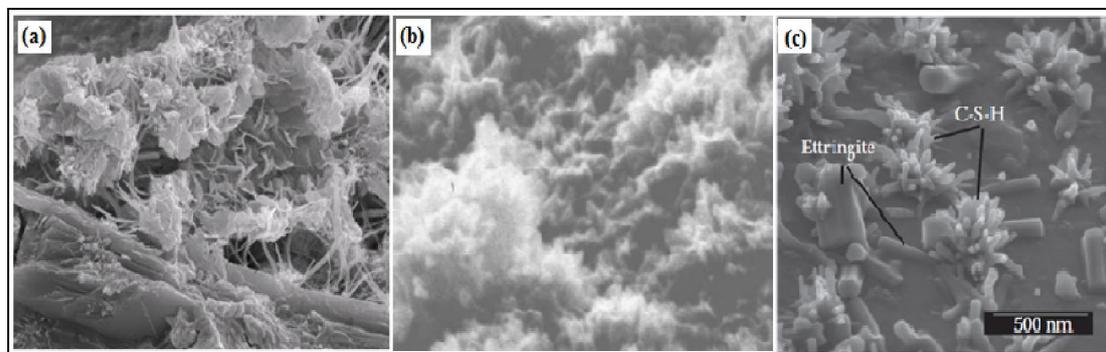


Figure I.39. (a) Image MEB montrant du C-S-H lamellaire ou en feuille, de fins faisceaux de fibres. d'après (Stutzman, 2001; Merlini et al., 2008) ; (b) d'après (Gmira, 2003) ; (c) d'après (Bresson, 2006)

En ce qui concerne sa stabilité les C-S-H sont très peu solubles dans une solution saturée par rapport à la Portlandite (1 mg/L). Mais lorsque le pH diminue et descend en dessous de 10, ils se dissolvent au profit de la formation de la silice dont la solubilité est moindre (Greenberg, Chang and Anderson, 1960)

– Les C-S-H sont de très petite taille (5 à 60 nm) conduisant à une surface spécifique très élevée (250 m²/g évalué par l'adsorption/désorption d'azote) (Kantro, Brunauer Et Weise 1961). La densité est évaluée selon les auteurs (Viallis-Terisse, Nonat et Petit 2001) à 4,8 sites/nm². (Saillio, 2013)

À haut pH, comme c'est le cas dans la pâte de ciment, la plupart des sites sont ionisés, ce qui donne une densité de charges de surface parmi les plus élevées des minéraux. Cette haute densité de charges de surface est à l'origine de la cohésion du ciment et joue un rôle important dans l'interaction des espèces ioniques avec la surface. (Jean-Pierre and Angélique, 2008).

1.6.7.2. L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La Portlandite est le nom minéralogique de l'hydroxyde de calcium cristallisé. Son nom vient, du fait qu'on la trouve dans le ciment Portland hydraté.

C'est la phase la plus soluble parmi tous les hydrates. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 1,6 g/L à 20 °C ce qui correspond à un pH de 12,6 (pour une température de). Son équilibre de dissolution est responsable du maintien du pH élevé dans la solution interstitielle avec la présence d'ions alcalins (sodium ou potassium) (Jean-Pierre and Angélique, 2008).

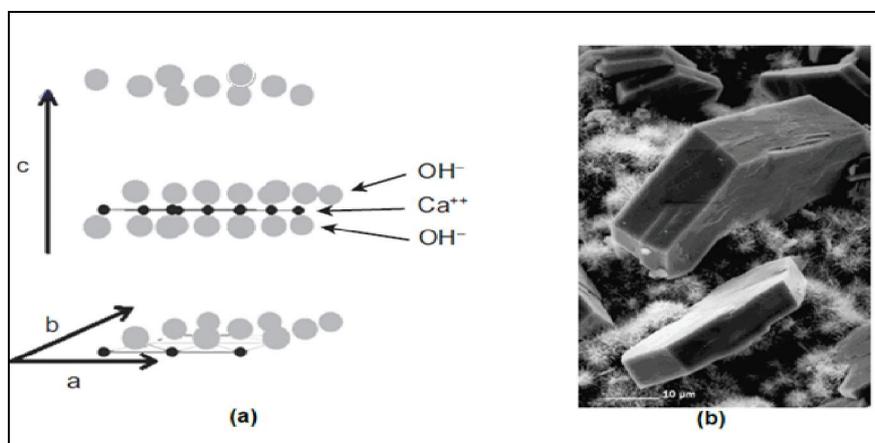


Figure I.40. (a) structure cristalline de la Portlandite ; (b) image en microscopie électronique à balayage de cristaux de Portlandite .(Jean-Pierre and Angélique, 2008).

Sa structure est très cristallisée. Elle se présente sous forme de cristaux hexagonaux (Figure I.40). Elle est constituée de plans d'ions calcium en environnement octaédrique assuré par 3 ions OH- ce qui constitue un feuillet répété à l'infini selon l'axe perpendiculaire au plan (Saillio, 2013)

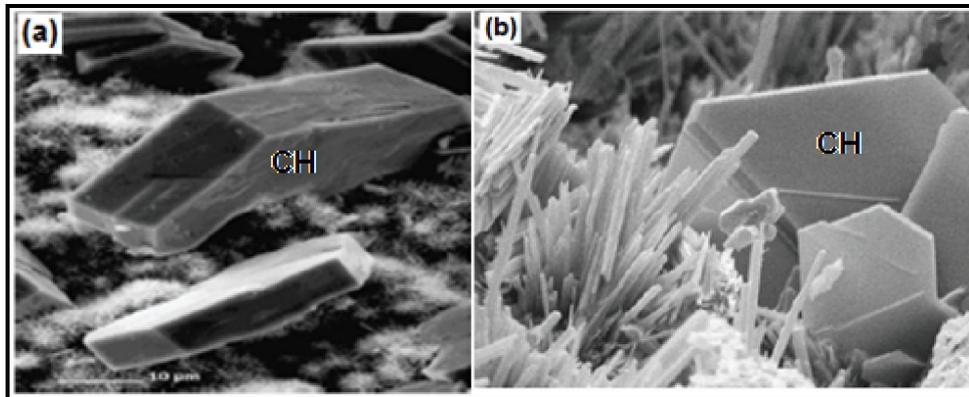


Figure I.41. (a) : Plaquette de Portlandite (Stutzman, 2001) ; (b) : Portlandite ainsi que des C-S-H (Saillio, 2013).

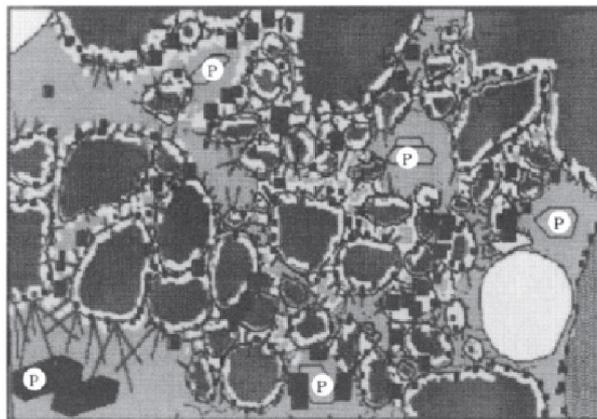


Figure I.42. Microstructure d'une pâte de ciment : (P) Portlandite (Aitcin, 2004)

I.6.7.3. L'hydrogrenat ou C_3AH_6

Le C_3AH_6 , $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ est la forme la moins soluble des aluminates de calcium hydratés. Il présente la même structure cristalline que le grenat $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ dans laquelle chaque tétraèdre de silicate est remplacé par quatre ions hydroxydes qui occupent la position des oxygènes des sommets du tétraèdre (figure I.43). Il existe en fait un domaine de solution solide entre les deux pôles $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ et $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. L'hydrogrenat est le produit de l'hydratation des ciments alumineux, on le trouve rarement dans les ciments Portland hydratés à des températures normales (Jean-Pierre and Angélique, 2008)

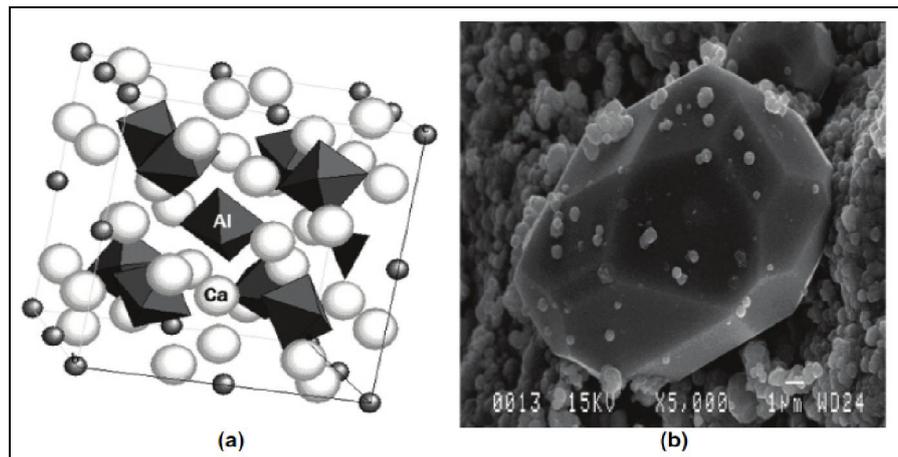


Figure I.43. (a) structure cristalline de l'hydrogrenat ; (b) image de MEB de cristaux d'hydrogrenat.
(Jean-Pierre and Angélique, 2008)

I.6.7.4. L'ettringite (AFt)

Les phases AFt (Figure I.44) appelées ettringite. La structure de cette phase est très cristallisée et se différencie de celle des AFm.

L'**ettringite** ou sel de Candlot est un trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ est de forme trigonale. Sa structure est formée de colonnes de $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ parallèles aux ions de sulfates et aux molécules d'eau.

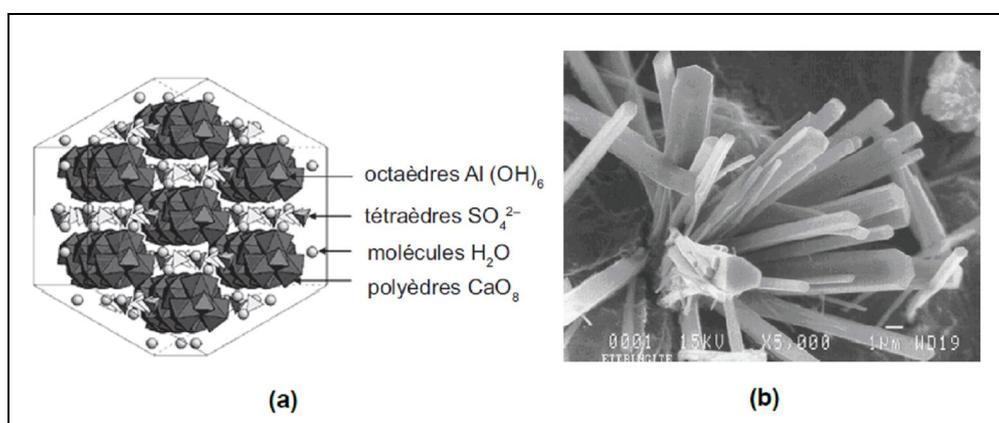


Figure I.44. (a) structure cristalline de l'ettringite ; (b) image en microscopie électronique à balayage de cristaux d'ettringite (courtoisie D. Damidot). (Jean-Pierre and Angélique, 2008)

Elle est constituée de colonnes de cations coordonnées par les oxygènes des hydroxydes et des molécules d'eau. Les ions sulfates n'assurent pas de rôle dans la coordination des cations, mais uniquement dans le respect de l'électroneutralité (Saillio, 2013).

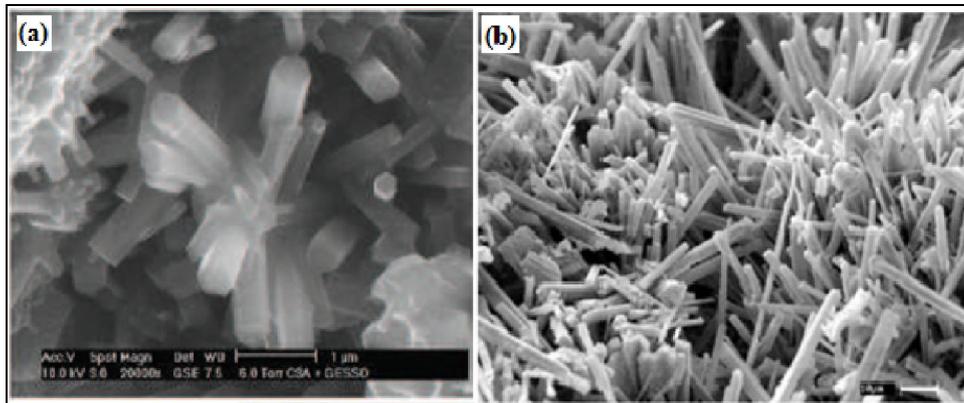


Figure I.45. Images au MEB des aiguilles d'ettringite : (a) d'après (Stutzman, 2001; Merlini et al., 2008) ; (b) d'après (Gmira, 2003)

I.6.7.5. Le monosulfate (AFm).

Les phases AFm. Ces phases dérivent de la structure de la Portlandite et apparaissent donc cristallisées. Certains ions calcium de valence sont substitués par des aluminiums de valence supérieure. Le déficit de charge est compensé dans l'espace interfeuillet par des anions. Sans pollution extérieure, les anions sont des hydroxydes. En présence d'autres ions comme les sulfates, les carbonates ou les chlorures, ceux-ci vont se substituer aux ions hydroxydes pour former des composés monosubstitués (monosulfoaluminates, monocarboaluminates, monochloroaluminates).

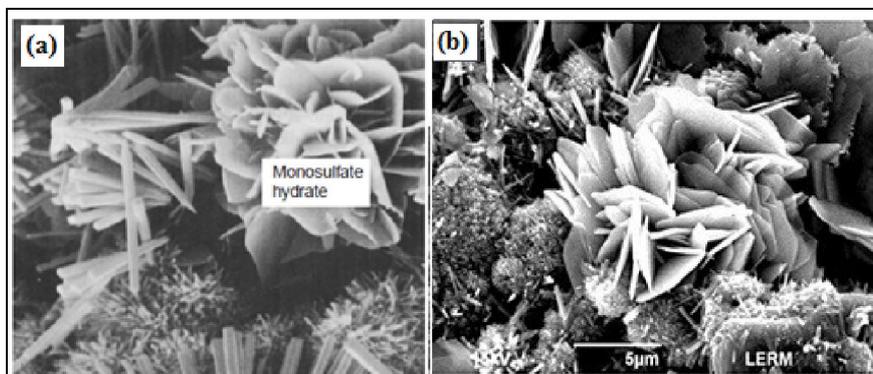


Figure I.46 . (a) : Micrographie électronique à balayage d'un hexagonal typique des cristaux de monosulfate hydraté et des cristaux d'ettringite (Kumar Mehta and Monteiro, 2017)
(b) : Monosulfoaluminate de calcium Afm (Bresson, 2006)

Selon les différents auteurs (Matschei, Lothenbach Et Glasser 2007) (Balonis, et al. 010), différentes solutions solides d'AFm peuvent coexister. Ce mécanisme de fixation d'anions est particulièrement important dans la diffusion d'espèces agressives et sera développé par la suite (voir section 2.3.2.2). (Saillio, 2013).

I.6.7.6. Réseau poreux des Matériaux Cimentaires

Tous les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux (c'est ce qui permet essentiellement l'avancée des agents agressifs dans la matrice cimentaire). Cette porosité a plusieurs origines (Jean-Pierre and Angélique, 2008 ; Saillio, 2013) :

- des bulles d'airs incorporées lors du gâchage,
- des pores de C-S-H,
- les espaces intergrains des anhydres partiellement hydratés,
- des capillaires remplis ou partiellement remplis de la solution interstitielle.

La porosité est de l'ordre de 50 % pour les pâtes de ciment et de 10 à 20 % pour les bétons.

Cette différence s'explique par la faible porosité des granulats dans les bétons inférieure à 5 % (Xing, 2011). La connectivité et la taille de ces pores varient en fonction du liant utilisé. Les liants avec additions minérales et surtout les laitiers sont réputés pour donner des pores plus petits que ceux d'un CEM I et des réseaux plus tortueux ce qui freine la diffusion d'espèces comme les chlorures ou les sulfates (Powers Et Brownyard 1948) (Feldman 1983) (Frias 2000) (Lammertijn 2008). (Saillio, 2013)

Cependant, à l'intérieur du système de pores capillaires, il doit exister des zones étroites où les surfaces solides s'approchent des points de contact, de sorte que les distributions de la taille des pores des deux systèmes se chevauchent. Powers et Brownyard (1948) distinguent deux types de porosité (tableau.I.18) : la porosité du gel qui est contenue dans un assemblage de particules de C-S-H et la porosité capillaire entre les régions séparées remplies de gel et de cristallines phases (Gerry, 2011).

La distribution en taille des pores accessibles peut être examinée par porosimétrie au mercure (MIP) dans laquelle le volume de mercure pénétrant dans un échantillon de pâte est mesuré en fonction de la pression croissante (P), qui est liée au diamètre (d) des pores vient de pénétrer à cette pression par l'équation (Gerry, 2011) :

$$P = 4 \gamma \cdot \cos(\Theta) / d$$

Où γ est la tension superficielle du mercure et Θ son angle de contact progressif avec le solide

Tableau I.18 .Classification des pores dans les pâtes de ciment durcies (Bye, 1999)

Désignation	Diamètre	Description	Rôle de l'eau	Propriétés influencées
Pores capillaires	10-0.05 μm	Grands capillaires	Eau apparent	Résistance perméabilité
	50-10 nm	moyens capillaires	forces de tension superficielle modérées	Résistance perméabilité, retrait à humidité élevée
pores gel	10-2.5 nm	Petit (gel)	Les ménisques génèrent des forces capillaires de forte tension superficielle	Retrait à 50 % h
	2.5-0.5 nm	Micropores	Eau fortement adsorbée, pas de ménisque	Retrait, fluage
	< 0.5 nm	Micropores	Eau de structure impliquée dans le collage	dans une pâte de ciment retrait, fluage

Le MIP a été très largement utilisé dans l'étude des pâtes de ciment et les résultats obtenus ont été relativement cohérents, mais il est douteux que les distributions de la taille des pores ainsi obtenues soient approximativement correctes. Ils peuvent encore avoir une signification comparative (figure.I.47)

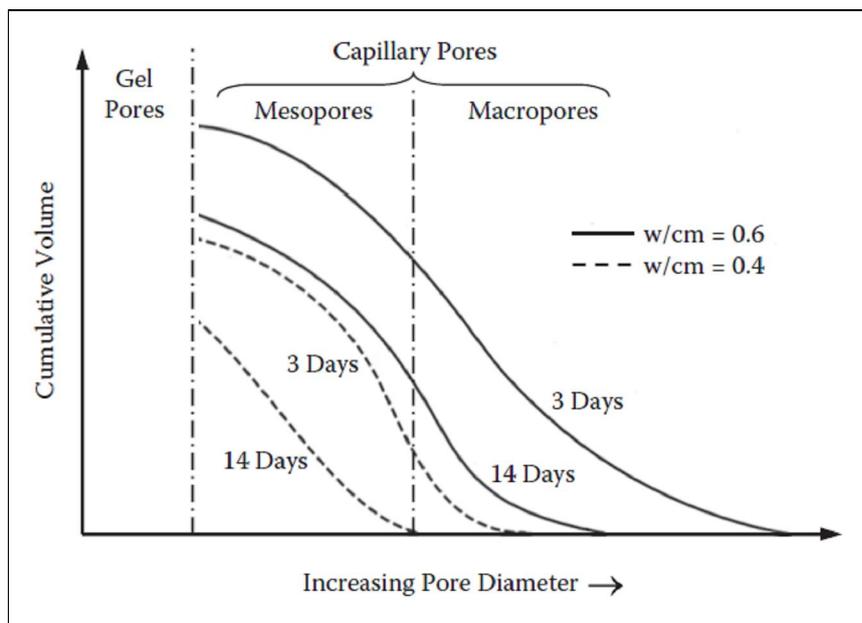


Figure I.47. La distribution de la taille des pores dans la pâte de ciment Portland (Thomas, 2016)

Les matériaux cimentaires sont poreux. La taille des pores dans les matériaux de ciment hydratés Trois grandes catégories de pores sont souvent citées. La première catégorie est le vide de compactage/air. Ce sont les pores les plus larges dans une matrice de ciment avec des tailles allant de quelques micromètres à millimètres et résultent d'une mise en place imparfaite. La deuxième catégorie est les pores capillaires. Il y a un consensus commun pour que capillaires soit les espaces restants qui ne sont pas occupés par des produits d'hydratation ou des grains de ciment n'ayant pas réagi. La fraction volumique des pores capillaires diminue avec l'hydratation à mesure que le ciment réagit progressivement avec l'eau capillaire pour former des hydrates. Ainsi, la taille des pores capillaires passe de quelques micromètres initialement à quelques nanomètres dans des échantillons bien hydratés (Muller *et al.*, 2013). La troisième catégorie de pores est généralement appelée pores en gel. Les pores du gel sont la porosité intrinsèque de l'hydrate de C-S-H (ou gel de C-S-H) et sont considérés par de nombreux auteurs comme faisant partie de celle-ci. Les pores de gel sont un terme générique définissant tous les pores de C-S-H. Ce sont des pores de taille nanométrique (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

I.6.8. Cinétique et chaleur d'hydratation

Les minéraux du ciment présentent des vitesses d'hydratation différentes. C_3A et C_3S s'hydratent plus vite que C_4AF et C_2S la réaction d'hydratation du ciment Portland est exothermique, la quantité de chaleur dégagée par hydratation d'un gramme de ciment Portland se répartissent comme présenté dans le tableau I.19 le dégagement de la chaleur et l'historique d'hydratation se déroule en des phases différentes selon un mécanisme de dissolution et de précipitation dès le contact avec l'eau. Le premier signal correspond aux réactions immédiates entre le C_3S et l'eau, le second effet thermique traduit la précipitation de $Ca(OH)_2$ et C-S-H.

Tableau I.19. La chaleur d'hydratation (Neville, 2000)

Constituants du C.P	Chaleur d'hydratation [J/gr]		
	7 Jours	28 Jours	6 mois
C3S	460	502	502
C2S	84	189	251
C3A	773	857	865
C4AF	168	209	293

Les différentes périodes expliquant l'historique de l'hydratation en matière de formation des hydratés et la variation de la cinétique des réactions, de la prise au durcissement sont résumées par la courbe de calorimétrie isotherme d'un ciment (Figure I.48).

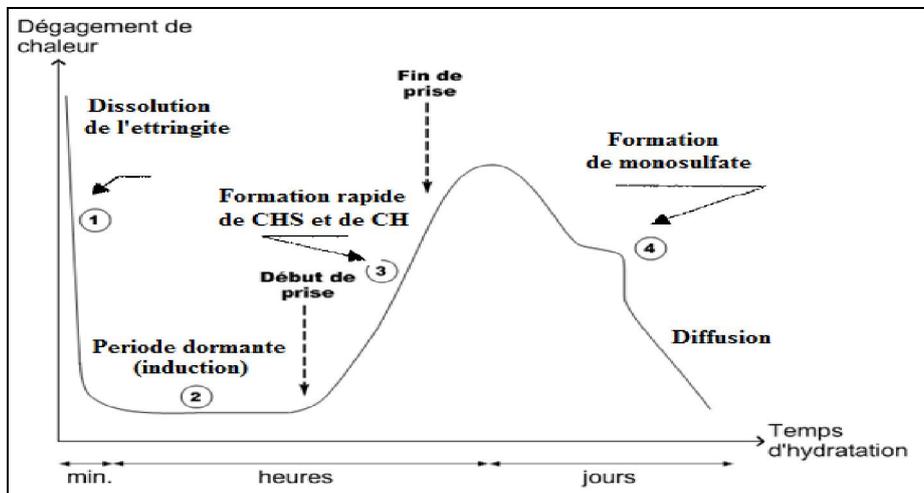


Figure I.48. Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un Ciment (Neville, 2000)

Période 1. Réactions initiales

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment et dure quelques minutes. Le C_3S et le C_3A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables). Cela correspond donc à une phase de dissolution. Les ions entrent en solution.

Période 2. Période dormante

Durant cette période, des ions Ca^{2+} et OH^- sont libérés. Ceci augmente alors le pH de la solution, ralentissant la dissolution des constituants. Le dégagement de chaleur est alors faible. Cette période correspond à la phase durant laquelle le matériau cimentaire est maniable (figure I.49).

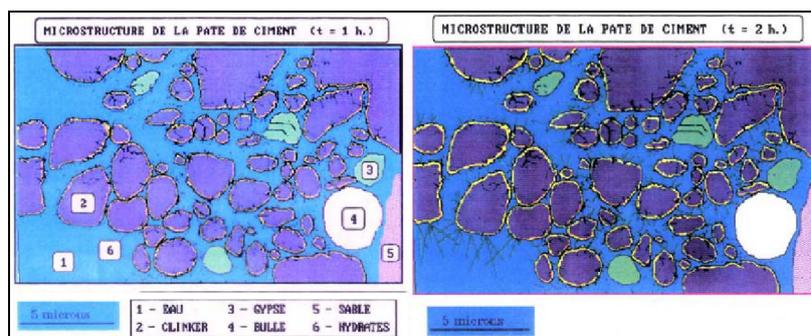


Figure I.49. Période de début du gâchage (gauche), période dormante (droite) (Gmira, 2003)

Période 3. Période d'accélération

Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique, la conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. Cette sursaturation induit la précipitation de la Portlandite.

Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (Etringite, Portlandite, C-S-H). Cette grande activité chimique dégage beaucoup de chaleur, augmentant la température du matériau. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer permettant alors la création d'un solide rigide. La prise du matériau cimentaire se situe donc dans cette période (figure I.50). Elle correspond au moment où le matériau passe de sa phase liquide à sa phase solide, c'est-à-dire qu'un chemin continu de particules liées mécaniquement traverse le solide.

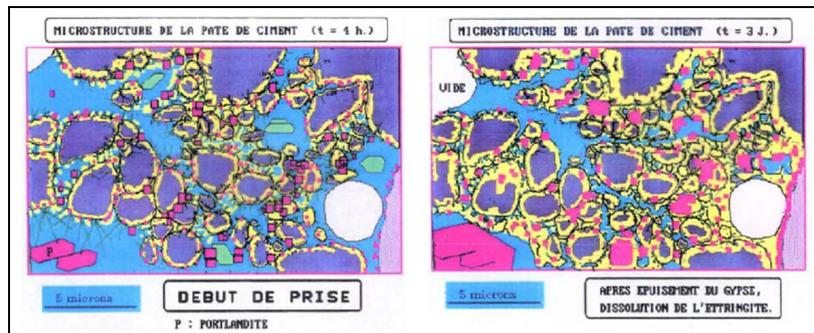


Figure I.50. Période de prise (gauche), période de durcissement (droite) (Gmira, 2003)

Période 4. Période de ralentissement

Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel. Ainsi, cette période se traduit sur la courbe par une diminution de la chaleur dégagée. Si le réseau poreux est fermé, une partie du ciment n'est jamais atteinte et donc ne sera jamais hydratée.

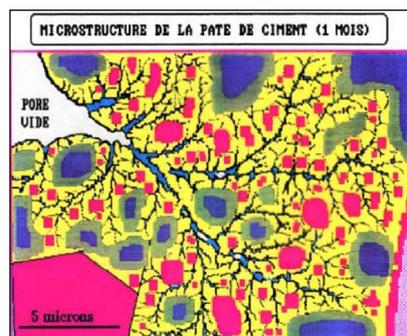


Figure I.51. Période de ralentissement (Gmira, 2003)

De plus la quantité d'eau au départ doit être suffisante pour hydrater tout le ciment. D'après Van Breugel (2001), la valeur critique est. $(E/C)_{crit} \approx 0.4$. C'est aussi durant cette période que l'étringite de type AFt se dissout afin de se transformer en type AFm. Cette réaction correspond à la partie bosselée de la courbe de calorimétrie présentée à la figure I.51.

Fausse prise.

Les phénomènes de la fausse prise (raidissement très rapide de la pâte empêchant la mise en place) sont généralement expliqués par une rigidification de la pâte due à la formation de gros cristaux entre les grains de ciment, LOCHER présente 3 cas possibles de la fausse prise.

- Lorsque la réactivité de l'aluminate tricalcique et des sulfates est élevée, la quantité d'étringite formée est telle qu'un raidissement prématuré intervient.
- Lorsque la réactivité des l'aluminate l'emporte sur celle de sulfates, c'est la formation de l'aluminate hydraté ou de mono-sulfo-aluminate de calcium hydraté qui provoque la fausse prise.
- Lorsque la solution interstitielle est sursaturée en sulfates (en raison par exemple de la présence accidentelle d'anhydrite dans le ciment), le raidissement est provoqué par la formation de cristaux de gypse.

I.6.9. Méthodes d'étude de la microstructure du ciment

Une caractérisation complète de la microstructure d'un matériau polyphasique, tel que le ciment, doit comporter des informations quantitatives sur les proportions relatives des phases et leur répartition dans l'espace.

1. Les techniques indirectes ou en masse donnent des informations sur les caractéristiques moyennes de l'ensemble de la microstructure. Des exemples de techniques indirectes sont la thermogravimétrie (TG) et la diffraction aux rayons X (DRX), qui peuvent être utilisés pour déterminer les quantités de certaines phases, ainsi que des méthodes utilisées pour obtenir des informations sur la distribution de la taille des pores, telle que la porosimétrie à intrusion de mercure (MIP), absorption du méthanol et analyse de relaxation par résonance magnétique nucléaire. L'avantage des techniques indirectes réside dans le fait qu'elles fournissent des informations sous une forme quantitative, de sorte que différents échantillons puissent être comparés de manière objective. (Scrivener, 1989b) (Shah, 1994).

2. Les techniques directes ou microscopiques fournissent des informations qui prennent généralement la forme d'images sur la manière dont les phases des composants sont disposées dans la microstructure. Les images sont extrêmement précieuses pour donner une impression vive de la microstructure, mais les comparaisons entre différents échantillons sont plus subjectives et reposent sur l'expérience et l'interprétation de l'observateur. (Scrivener, 1989) La plupart des découvertes sur la microstructure du ciment ont été réalisées par microscopie électronique.

Les techniques de microscopie électronique les plus importantes pour l'étude de la microstructure du ciment sont :

- Microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces fracturées de ciment ou de béton.
- L'imagerie électronique rétrodiffusée (BEI) de sections polies dans le MEB utilisant des détecteurs conçus pour maximiser le contraste en raison de différences de composition et pour minimiser celui associé à la topographie.
- Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) de sections amincies aux ions.
- Analyse par microsonde électronique (EMPA) (Dalglish et Pratt, 1982).

I.7. PROPRIÉTÉS TECHNIQUES DU CIMENT PORTLAND

I.7.1. La résistance mécanique

L'essai le plus important de la qualité du ciment consiste à déterminer la résistance à la compression qu'il produit dans un mortier selon la méthode d'essai au prisme au mortier de la norme EN 196.

La résistance à la compression développée dans un mortier (ou un béton) dépend des matériaux utilisés, des proportions du mélange, de la procédure de mélange et de l'efficacité avec laquelle le mélange est compacté dans un moule, ainsi que de la température, de l'humidité et du temps de durcissement.

L'aluminate tricalcique, en présence des autres minéraux du clinker, favorise la croissance rapide de la résistance pendant les premiers jours de durcissement. L'alumino-ferrite tétracalcique se comporte assez activement pendant le durcissement. On prend, la résistance à 28 jours pour unité, la croissance de la résistance d'un ciment Portland ordinaire serait de 0,36 à 3 jours, 0,67 à 7 jours, 1,5 à une année et 2,5 à deux ans (Gerry, 2011).

I.7.2. La consistance normale

La norme EN 196 ne spécifie toutefois pas un rapport fixe eau/ciment. Au lieu de cela, les pâtes sont examinées selon une gamme de rapport pour établir qui devait produire une pâte dans laquelle un diamètre de 10 mm piston, qui est maintenu dans l'appareil utilisé pour l'aiguille Vicat, pénètre à 6 ± 1 mm du fond du même moule. Cette pâte est décrite comme ayant consistance standard et puisque le résultat est sensible à l'historique du cisaillement, la procédure de mélange est spécifiée (Gerry, 2011).

La consistance normale caractérise les propriétés rhéologiques des pâtes. Elle consiste à la détermination de la valeur rationnelle de E/C (eau/ciment). C'est la quantité d'eau nécessaire pour l'obtention d'une pâte normale.

I.7.3. La prise du ciment

C'est l'épaississement et la perte de mobilité de la pâte. Une des plus importantes propriétés techniques du ciment est sa rapidité de prise. La confection des éléments devient difficile (début de prise) ou impossible (fin de prise).

Les délais de prise sont les moments après la fin du mélange où une pâte de ciment pure présente des résistances spécifiées à la pénétration d'une aiguille. Les principales variables qui influencent la pénétration sont la teneur en eau de la pâte, la température, la charge et la dimension de l'aiguille et, bien sûr, la réactivité du ciment. L'aiguille utilisée porte le nom de Vicat (1828). Les délais de prise initiale et finale, pour lesquels des valeurs minimales sont spécifiées dans les normes. Généralement, le gypse est utilisé en quantité de 3 à 6 %, en qualité de régulateur de prise (Gerry, 2011).

I.7.4. L'uniformité de la variation volumique

On dit qu'un ciment n'est pas sain si l'hydratation d'une pâte durcie s'accompagne finalement d'une expansion excessive, provoquant des fissures et une diminution de la résistance. Des procédures d'hydratation accélérées sont couramment utilisées dans la production de ciment pour vérifier qu'il ne possède pas cette propriété. L'appareil simple conçu par Le Chatelier sert à indiquer l'expansion d'une pâte selon la norme EN 196.

L'expansion provoquée par l'hydratation très lente des cristaux d'oxyde de magnésium (périclase) n'est pas un problème si les calcaires pauvres en magnésium sont utilisés toutefois, en

cas de problème potentiel, un durcissement accéléré dans un autoclave est nécessaire pour sa détection. L'expansion observée dépend de la taille ainsi que de la quantité de cristaux de périclase présents. Le refroidissement rapide d'un clinker en production réduit l'expansion observée lors du test en autoclave en limitant la croissance des cristaux de périclase.

La chaux libre contribue à l'expansion mesurée qui augmente également avec la teneur croissante en C3A dans le ciment. Un taux excessif de sulfate dans le ciment est un autre facteur à l'origine de l'expansion à long terme. Des limites maximales basées sur l'expérience (exprimées en % SO₃) sont données dans toutes les normes pour le ciment (Gerry, 2011).

1.7.5. La chaleur d'hydratation

L'hydratation des minéraux du clinker est une réaction exothermique. Cette exothermie entraînant l'échauffement de toute la masse du béton peut jouer un rôle positif ou négatif. La chaleur d'hydratation n'est pas déterminée comme une mesure de test de routine, mais elle revêt une importance majeure lorsqu'un ciment est fourni pour être utilisé dans une grande structure en béton avec un faible rapport surface / volume. Dans de telles constructions, il faut éviter un taux élevé de dégagement de chaleur dans les premiers stades de l'hydratation du ciment, entraînant un différentiel de température trop important entre la surface et le noyau de la structure, sinon des contraintes suffisantes pour provoquer une fissuration peuvent se développer. Des augmentations de température de plusieurs dizaines de degrés sont enregistrées au bout de trois jours dans du béton durci de manière adiabatique, l'augmentation réelle dépendante de la composition, de la finesse et de la proportion du ciment utilisé (Gerry, 2011).

Il a été établi que le C3S et C3A se caractérisent, non seulement, par un grand effet exothermique, mais aussi, par la grande vitesse de son dégagement. Par contre le C2S et C4AF sont peu exothermiques et leur vitesse de dégagement de chaleur est lente.

L'augmentation de la phase vitreuse dans le clinker, de la finesse de mouture et l'existence de certaines additions accélère l'hydratation et le durcissement.

Les méthodes de détermination de la chaleur d'hydratation sont édictées par la norme EN 196.

1.7.6. Le retrait et le gonflement

Si l'élément en ciment ou en béton se trouvait dans une atmosphère ayant une humidité relative inférieure à celle d'équilibre de l'élément, les dimensions de ce dernier diminuent ; c'est le retrait.

Si l'élément se trouvait dans une atmosphère à humidité relative supérieure à celle d'équilibre de l'élément, les dimensions de ce dernier augmentent ; c'est le gonflement.

Le gonflement entraîne aussi l'apparition des tensions internes, qui cependant, sont moins importantes que celles du retrait.

Le retrait peut-être dû au processus chimique, dans ce cas, il est appelé « contraction ».

La valeur du retrait dépend d'un grand nombre de facteurs. Ainsi, les ciments alitiques et à grande finesse de mouture ont un faible retrait.

La diminution de E/C et l'utilisation d'agrégats fins donnent le même effet.

La valeur du retrait varie de 3 à 5 mm/m et avec le temps s'annule.

I.8. CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de collecter l'essentiel de connaissances concernant le ciment Portland. Partant de la matière première et ses constituants principaux entrant dans la fabrication du ciment ; leurs natures, leurs origines et leurs compositions chimiques favorables, passant à une analyse physico-chimique de la cuisson et l'identification des phases principales de formation dans différents systèmes d'oxydes. En outre, une revue générale sur les compositions chimiques et minéralogiques des phases principales du clinker, ainsi leurs natures, morphologies et microstructures, nous a permis une description technico-fonctionnelle approfondie du clinker et ses différentes phases minéralogiques et en fin, un mémoire des réactions d'hydratation de différentes phases et une spécification de différents hydratés, composition, morphologie et leurs effets sur les propriétés d'un ciment.

CHAPITRE II. CIMENT AVEC AJOUTS CIMENTAIRES

II.1. LES AJOUTS CIMENTAIRES

Introduction

Les ajouts cimentaires sont des matériaux présentant une granulométrie très fine que l'on incorpore le plus souvent au ciment Portland et donnent ses propriétés au béton, grâce à une activité hydraulique et/ou pouzzolanique. Les ajouts permettent soit d'améliorer les caractéristiques du béton ou de lui conférer des propriétés spécifiques. Des ajouts, tels que les cendres volantes, la pouzzolane, le laitier granulé de haut fourneau (LGHF), les fumées de silice et les fillers 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 ou ternaire. 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. (Dreux and Festa, 2007)

Selon la norme NF EN 206-1. Une addition (ajout) est un matériau minéral finement divisé et pouvant être ajouté au béton pour améliorer certaines de ses propriétés, ou pour lui conférer des propriétés particulières. Les additions peuvent être utilisées : soit en substitution partielle au ciment de type CEM I pour constituer un liant équivalent conformément aux spécifications de la norme NF EN 206-1, soit incorporé au béton sans substitution du ciment.

II.2. CLASSIFICATION DES AJOUTS

Les ajouts peuvent être naturels ou artificiels, inertes ou actifs. Les ajouts peuvent réagir en tant que matériau hydraulique, hydraulique latent ou pouzzolanique, ou encore sous forme de fillers. Une classification normalisée dans un contexte de leur utilisation dans l'industrie cimentaire qui prime l'aspect fonctionnel des ajouts, selon la norme NF EN 206-1, il existe deux types d'additions, par ailleurs, le cadre normatif français propose six matériaux répondant à la définition « additions pour béton hydraulique » à savoir :

- ❖ les additions quasiment inertes (type I) selon la norme EN 206-1
 - Les additions calcaires (NF P 18-508)
 - Les additions siliceuses (NF P 18-509)

- Les fillers (NF P 18-501)
- ❖ les pouzzolanes ou les additions à caractère hydraulique latent (type II)
 - La fumée de silice (NF P 18-502)
 - Les cendres volantes (NF P 18-505)
 - Le laitier vitrifié moulé de haut fourneau (NF P 18-506)

Tableau II.1 .Classification des ajouts selon leur réactivité. (Bouglada, 2008)

TYPE	REACTIVITE	MATERIAUX
Hydraulique	Fortement réactif	Ciments spéciaux-chaux hydraulique
Hydraulique Latent		Laitier granule-cendres volantes riches en calcium (calciques)
Pouzzolanique	Fortement réactif	Fumée de silice
	Moyennement réactif	Cendres volantes pauvres en calcium, pouzzolanes naturelles (verre volcanique, tufs volcaniques, trass phonolithe, terres a diatomées)
	Faiblement réactif	Scories cristallines
Inerte	Non réactif	Fillers (farine calcaire...)

II.2.1. Les ajouts inertes de type I :

Ce sont les ajouts inertes par exemple les fillers calcaires. Leur principale fonction est un rôle de remplissage. Une partie du clinker peut être remplacée sans grand impact sur les propriétés finales par un matériau inerte comme le carbonate de calcium qui a une bonne affinité pour les hydrates de ciment. Ces matériaux ne sont pas totalement inertes puisque, ils peuvent réagir partiellement avec les phases aluminates pour former des carboaluminates de calcium qui sont les AFm les plus stables. Enfin, l'effet filler conduit à une augmentation des cinétiques d'hydratation due à l'effet physique de nucléation. (Saillio, 2013).

II.2.2. Les ajouts actifs de type II:

les ajouts de type II, sont classés en deux familles en fonction de la nature de leur activité que ça soit pouzzolanique ou hydraulique (Saillio, 2013).

- ❖ La première famille est composée d'ajout de types pouzzolaniques comme par exemple les cendres volantes, les fumées de silice, la pouzzolane ou le métakaolin.

❖ La deuxième famille regroupe les ajouts potentiellement hydrauliques. On distingue généralement dans les ajouts cimentaires les laitiers granulés issus de hauts-fourneaux (Brouwers et Chen 2007). Ils sont constitués de différents oxydes : CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO.

Michael Thomas (Thomas, 2013) présente un classement des additions minérales selon leurs réactivités pouzzolanique et hydrauliques en même temps, suivant le Tableau II.2.

Tableau II.2. Réactivité pouzzolanique et hydrauliques des différents ajouts cimentaires (Thomas, 2013)

Ajouts minéraux	Pouzzolanité	Hydraulicité	Teneur en Calcium
Fumé de silice	XXXXX		Faible (<1 %)
Metakaolin	XXXXX		↓
Cendre.V. teneur en CaO faible	XXXX		
Cendre.V teneur en CaO faible élevée	XXX	XX	
Laitier. H.F	X	XXXX	Élevée (>30 %)

II.3. LES DIFFÉRENTS TYPES D'AJOUTS

II.3.1. Notation conventionnelle des ajouts minéraux.

Généralement, on utilise dans les ciments et les bétons les ajouts minéraux suivants : les cendres volantes, les fumées de silice. La pouzzolane, les laitiers de haut fourneau et les fillers calcaires.

Tableau II.3. Notations conventionnelles des principaux constituants des ciments selon la norme EN 197-1 (Rouessac and Rouessac, 2004 ; Tokyay, 2016)

Constituant	Notation	Constituant	Notation
Clinker	K	Pouzzolanes industrielles	Q
Laitier granule haut fourneau	S	Cendres volantes calciques	W
Fumée de silice	D	Schistes calcinés	T
Pouzzolanes naturelles	Z	Calcaire (TCO < 0,5 %)	L
Cendres volantes siliceuses	V	Calcaire (TCO < 0,2 %)	LL
Fillers (constituants secondaires)	F	Mélange de deux ou plusieurs ajouts minéraux	M

Les principaux composants et leurs désignations utilisés dans la norme EN 197-1 sont donnés dans le tableau III.3.

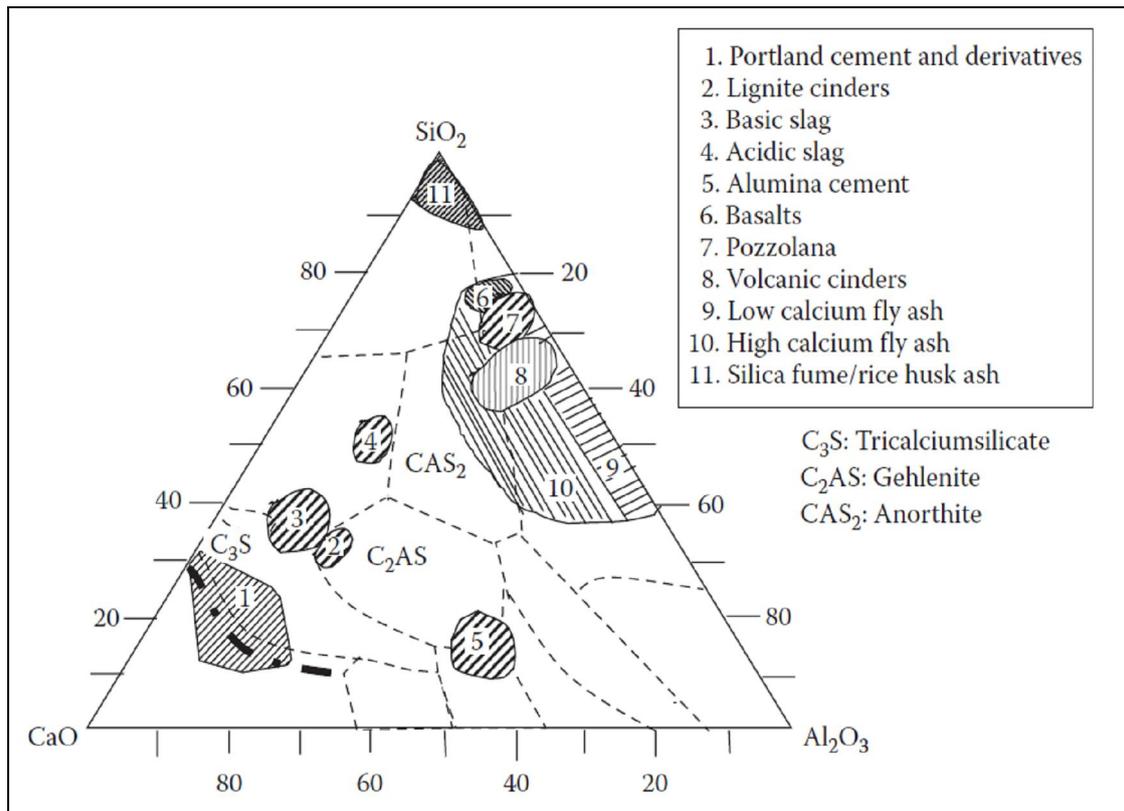


Figure II.1. Représentation des principaux ajouts cimentaires dans le diagramme ternaire CaO-SiO₂-AL₂O₃ (Aïtcin, 2004 ; Jayant, 2013; Gerry Bye, 2011)

Les principaux ajouts minéraux sont distingués généralement par leur composition chimique qui détermine la nature des ajouts selon la teneur en oxydes notamment (SiO₂- CaO - Al₂O₃) qui peuvent être représentés dans le diagramme ternaire Figure II.1.

II.3.2. Les cendres volantes

II.3.2.1. Généralités

Lors de sa combustion dans les centrales thermiques, le charbon pulvérisé passe à travers une zone de très haute température dans le four. Les composants volatiles et le carbone sont brûlés, tandis que les impuretés minérales telles que l'argile, le quartz et les feldspaths passent en fusion, les produits en fusion sont rapidement entraînés vers la zone froide où ils se solidifient en de petites sphères de verre. La majorité de ces sphères sont emportées par le courant gazeux vers l'extérieur. Ces cendres sont récupérées dans un précipitateur électrostatique.

Les cendres volantes peuvent avoir différentes compositions chimiques et physiques dépendant des impuretés contenues dans le charbon utilisé.

Les particules de cendres volantes se présentent sous forme de petites sphères de diamètre allant de 1 μm à 200 μm (50 % < 30 μm). Leur surface spécifique Blaine varie entre 250 et 400 m^2/kg (domaine analogue à celui des ciments). La forme et la granulométrie des cendres volantes ont un effet important sur l'ouvrabilité et la demande en eau des bétons frais (Amouri, 2009)

II.3.2.2. Classifications des cendres volantes et l'aspect normatif

II.3.2.2.1. La Norme P 18-505

Ce sont des poudres fines constituées principalement de particules vitreuses, de formes sphériques, dérivées de combustibles pulvérisés, ayant des propriétés pouzzolaniques et composées essentiellement de SiO_2 et Al_2O_3 dont la réactive est moins de 25 % (en masse). Le coefficient de prise en compte de ces additions est compris entre 0,4 et 0,6 selon l'indice d'activité à 28 jours et 90 jours des cendres volantes, déterminé selon la norme NF EN 450.

II.3.2.2.2. Cendres volantes (F et C)

La norme ASTM C 618 : Spécification standard pour les cendres volantes de charbon et la pouzzolane naturelle brute ou calcinée à utiliser dans le béton. Cette spécification divise les cendres volantes en deux classes F et C en fonction de leur source et de leur composition, comme indiquée dans le tableau 2.5, qui diffèrent l'une de l'autre par leur teneur en CaO (Thomas, 2013).

II.3.2.2.3. Les cendres volantes de classe F

Les cendres volantes de classe F, contenant moins de 10 % de CaO produit de la combustion de l'antracite et du charbon bitumineux (Norman, 2005)

II.3.2.2.4. Les cendres volantes de classe C

Les cendres volantes de classe C, contenant entre 15 % et 35 % de CaO produit de la combustion de la lignite (Norman, 2005).

La majorité des cendres volantes (classes F et C) contiennent approximativement 60 % à 85 % de verre, 10 % à 30 % de phases cristallines et 10 % de carbone non calciné.

Tableau II.4. Classes de cendres volantes selon la norme ASTM C618 (Thomas, 2013).

Spécification	Classe	Description	Exigences chimiques
ASTM C618	F	Cendres volantes normalement produites à partir de charbon anthracite ou bitumineux brûlant Les cendres volantes ont des propriétés pouzzolaniques	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70 \%$
	C	Cendres volantes normalement produites à partir de lignite ou de charbon subbitumineux possède des propriétés cimentières en plus des propriétés pouzzolaniques certaines cendres volantes de classe C peuvent contenir plus de 10 % de calcaire	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50 \%$
SAA3001	F CL CH	Cendres volantes pauvres en CaO Cendres volantes à teneur modérée CaO Cendres volantes riches en CaO	CaO < 15 % 15 % < CaO < 20 % CaO > 20 %

II.3.2.2.5. Cendres volantes (V et W)

- La norme européenne sur le ciment, EN 197-1 (2012), considère deux groupes standard des cendres volantes ; silice (V) et calcaire (W).

Les cendres volantes siliceuses de type V : Elles présentent des propriétés pouzzolaniques et sont constituées de silice réactive entre 40 et 55 % proportion qui ne doit jamais inférieure à 25 % (en masse) et d'alumine entre 20 et 53 % et la proportion de CaO réactive doit être inférieure à 5 % de CaO réactive d'après Dreux et festa (Dreux and Festa, 2007) et au plus 10 % CaO réactive d'après Tokyay (Tokyay, 2016).

Les cendres volantes calciques de type W : Outre les propriétés pouzzolaniques, elles peuvent présenter des propriétés hydrauliques. Sont souvent moins utilisées, la teneur en silice réactive ne doit pas être inférieure à 25 % et doivent contenir plus de 10 % de CaO (Tokyay, 2016) et d'après Dreux et festa (Dreux and Festa, 2007) plus de 5 % de CaO réactives.

Par définition, la silice réactive est la silice de la cendre volante traitée avec de l'acide chlorhydrique soluble dans le liquide bouillant.

La solution d'hydroxyde de potassium (KOH) et la chaux réactive correspondent à la teneur totale en chaux moins la chaux de CaCO₃ et CaSO₄ présentes dans les cendres volantes (Tokyay, 2016).

II.3.2.3. Composition chimique des cendres volantes.

La composition chimique d'une variété de cendres volantes obtenues à partir de différents types de charbon est présentée dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Composition chimique des C.V obtenue à partir de différents types de charbon (Tokyay, 2016).

Oxyde (%)	Type de charbon à partir duquel les cendres volantes sont obtenues			
	Anthracite	Bitumineux	Sous-bitumineux	Lignite
SiO ₂	47–68	7–68	17–58	6–45
Al ₂ O ₃	25–43	4–39	4–35	6–23
Fe ₂ O ₃	2–10	2–44	3–19	1–18
CaO	0–4	1–36	2–45	15–44
MgO	0–1	0–4	0–8	3–12
Na ₂ O	–	0–3	–	0–11
K ₂ O	–	0–4	–	0–2
SO ₃	0–1	0–32	3–16	6–32

La composition chimique des cendres volantes est déterminée par les types et les proportions relatives des matières minérales présentes dans le charbon utilisé. La silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), l'oxyde de fer (Fe₂O₃), la chaux (CaO) et la magnésie (MgO) constituent plus de 85 % de la plupart des cendres volantes. En règle générale, les cendres volantes résultant de la combustion de charbons lignitiques et sous-bitumineux contiennent plus de chaux que les cendres volantes de charbons bitumineux et d'anthracite. (Tokyay, 2016).

II.3.2.4. Composition minéralogique des cendres volantes.

Les phases minérales des cendres volantes obtenues à différentes températures de combustion, même dans cet intervalle, peuvent présenter des variations considérables en nature et en quantité (Hubbard et Dhir, 1984; Tokyay et Erdoğan, 1998). En revanche, les impuretés présentes dans le charbon se reflètent dans la composition minéralogique du FA (Tokyay, 2016). Les phases minérales courantes présentes dans les cendres volantes obtenues à partir d'anthracites et de lignites sont indiquées avec leurs plages de quantités dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Composition minéralogique des cendres volantes (Tokyay, 2016).

Minéral		Taux en (%)	
Nom	Formule	Cendres volantes de l'anthracite	Cendres volantes de la lignite
Quartz	SiO ₂	2.0–8,5	2.0–6,0
Mullite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	6.5–14,0	1.0–5,0
Hématite	Fe ₂ O ₃	1.5–7,0	2.0–6,0
Magnétite	Fe ₃ O ₄	0.5–10,0	0.6–2,5
Lime	CaO	≤ 3.5	5.0–30.0
Anhydrite	CaSO ₄	Nil	0.7–16,9
Plagioclasea	NaAlSi ₃ O ₈ –CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Nil	Nil –28.0
Amorphe	–	45.0–95,4	30.0 – 80,0

Tableau II.7. Compositions typiques des cendres volantes siliceuses (v) (Hewlett, 2004)

Minéral	Teneur en (%)
Mullite Al ₆ Si ₂ O ₁₃	1-9
Quartz SiO ₂	9-43
Magnétite Fe ₃ O ₄	3-11
Hématite Fe ₂ O ₃	2-9
Charbon	1-12
Aluminosilicate amorphe	29-74

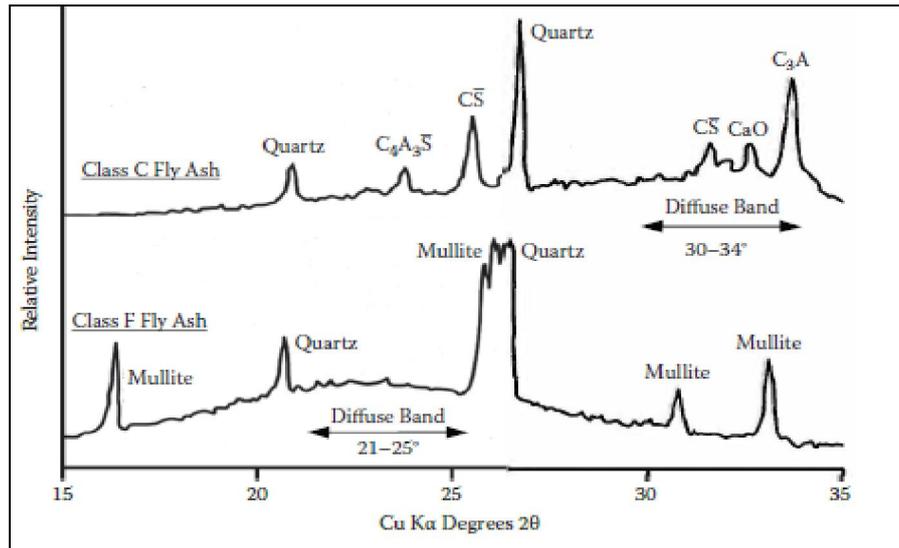


Figure II.2. Diagrammes de diffraction des rayons X pour les cendres volantes des classes F et C (Thomas, 2013).

II.3.2.5. Microscopie et morphologie des particules des cendres volantes.

Les cendres volantes sont principalement constituées de particules sphériques, la morphologie de ces particules dépend en grande partie du type et de la finesse du charbon à partir duquel il est

obtenu, ainsi que des conditions de combustion et du procédé de collecte utilisés dans la centrale thermique. En conséquence, elles peuvent être sphériques, angulaires ou de forme irrégulière, les surfaces des particules étant lisses, rugueuses ou revêtues.

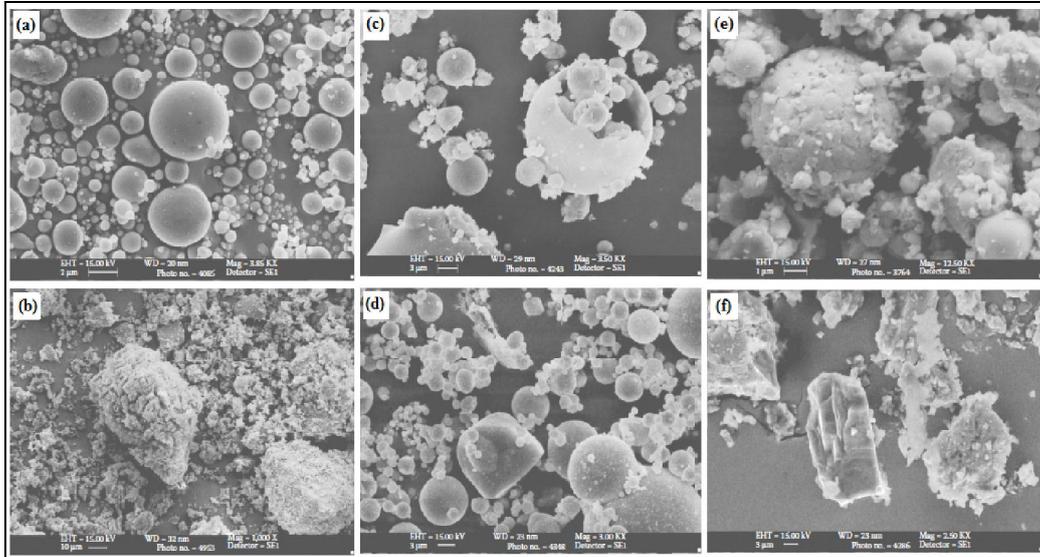
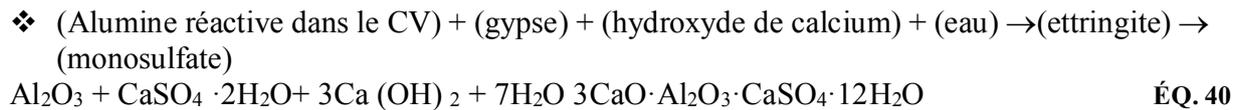
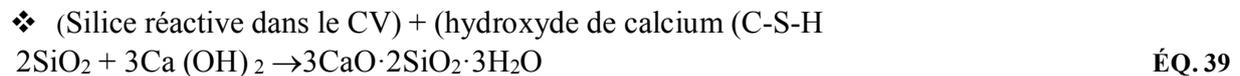


Figure II.3. Images au MEB des cendres volantes ; (a) cénosphères et sphères solides ; (b) chaux libre massive ; (c) plérosphère, (d) de quartz angulaires. ; (e) sphère recouverte de magnétite et (f) cristal de calcite ; (g) carbone non brûlé avec des microsphères et (h) cristaux de mellite agglomérés (Tokyay, 2016).

II.3.2.6. Réactivité des cendres volantes

Les cendres volantes pauvres en calcium, produites par la combustion de charbon anthracite ou bitumineux dans les centrales thermiques, qualifiée de pouzzolane normale, sont constituées de verre de silicate, modifié avec de l'aluminium et du fer. La teneur en CaO est <10 %. Utilisé en combinaison avec le PC, il forme des composés donnant de la force, réagissant avec le CH, en raison de son activité pouzzolanique (Jayant, 2013).



❖ Tétracalcium-aluminate hexagonale hydrate C_4AH_{13} est formé à basses concentrations ou en absence du gypse.



Le laitier présent sous forme de quartz ou de A-S cristallin est inerte et ne participe pas à la réaction. La phase ferreuse se trouve principalement sous forme cristalline sous forme d'hématite (Fe_2O_3) ou de magnétite (Fe_3O_4) et ne participe donc pas aux réactions pouzzolaniques.

II.3.3. La fumée de silice (D)

II.3.3.1. Généralités

Les fumées de silice sont un sous-produit de la fabrication du silicium ou de différents alliages de ferrosilicium. Les fumées de silice sont produites lors de la réduction d'un quartz très pur par du charbon dans un four à arc, à la température de 2000 °C (Norman, 2005).

Cependant, la chimie impliquée dans le four est plus complexe. SiO vapeur et carbure de silicium (SiC) forment des produits intermédiaires. SiO vapeur qui s'échappe des contacts du four avec l'air pour former Les fumées de silice ($\text{SiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) (Tokyay, 2016).

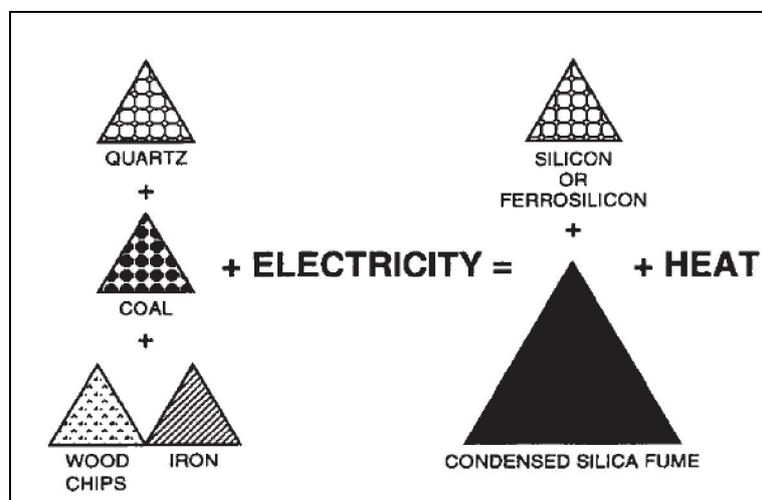


Figure II.4. Principe de production de la fumée de silice (Aïtcin, 2004).

Les fumées de silice se présentent sous forme de fines particules sphériques d'un diamètre moyen d'environ 0,1 μm . Leur surface spécifique est de 20 m^2/g à 25 m^2/g . La finesse et la forme vitreuse des fumées de silice font d'elles un produit très réactif. Leur teneur en silice vitreuse varie de 75 % à 95 %. Les fumées de silice agissent de trois façons dans les matériaux cimentaires : action physique, physicochimique et pouzzolanique (Amouri, 2009).

La production mondiale de SF disponible est estimée à 1,2 million de tonnes par an (Fidjestol et Dåstol, 2014).

La fumée de silice est disponible dans le commerce dans les quatre types suivants. L'utilisation finale détermine sous quelle forme SF doit être fourni (Jayant, 2013).

- Fumée de silice **non densifiée** (masse volumique apparente, jusqu'à 350 kg/m^3) : il s'agit d'un « tel que produit »
- Fumée de silice **densifiée** ($480\text{--}720 \text{ kg/m}^3$) : La densification de SF est effectuée dans les silos de stockage installés à la fonderie.
- Fumée de silice granulée (environ 1000 kg/m^3) : les pellets de 10-25 mm de diamètre sont formés en ajoutant de l'eau à la SF sur un granulateur à disque
- **Boue** de fumée de silice (masse volumique apparente : $1300\text{--}1400 \text{ kg/m}^3$, la boue contient de 50 % à 52 % de fumée de silice (masse))

II.3.3.2. Aspect normatif de la Fumée de silice

L'ENV 197-1 stipule que :

La fumée de silice est constituée de très fines particules sphériques à haute teneur en silice amorphe. Si la proportion de fumée de silice dans le ciment dépasse 5 % en masse (c'est-à-dire un constituant principal), alors seule la fumée de silice qui répond aux exigences suivantes doit être utilisée :

Silice amorphe (SiO_2) ≥ 85 % en masse, perte au feu ≤ 4 % en masse, surface spécifique (non traitée) $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour broyer avec le clinker et le gypse, la fumée de silice peut être dans son état d'origine ou compactée ou transformée en boulettes (avec de l'eau). La fumée de silice provient de la réduction du quartz de haute pureté avec du charbon dans des fours à arc électrique dans la production d'alliages de silicium et de ferrosilicium.

Norme P 18-502 (mars 1992)

Les fumées de silice sont des produits de la condensation et filtration des fumées de l'électrometallurgie du silicium et de ses alliages, elles sont constituées par des particules dont la taille moyenne est inférieure au micromètre. En plus de rôles de correcteur granulaire, elles ont une activité pouzzolanique plus ou moins importante.

La production est répartie en deux classes A et B dont les caractéristiques physico-chimiques sont données au tableau II.8 (Caré *et al.*, 2000)

Tableau II.8. Caractéristiques physico-chimiques des fumées de silices (Caré *et al.*, 2000)

Composition	A	B
SiO ₂	> 85%	70 à 85 %
CaO	<1,2 %	20 %
S. spécifique massique BET (m ² /kg)	20 000 à 35 000	10 000 à 20 000

II.3.3.3. Composition chimique de la fumée de silice .

La composition chimique de différentes fumées de silice obtenues lors de la production de silicium métallique et de différents alliages de silicium dépend fortement de la composition du produit principal obtenu à partir du four, laquelle est directement liée à la composition brute de l'alimentation (Tokyay, 2016).

Tableau II.9. Compositions chimiques typiques des fumées de silice, différentes usines de silicium en métal et d'alliages (Tokyay, 2016) .

Corposants	Teneur en FS (%) de différentes productions de métaux et alliages						
	Si	FeSi-75 %	FeSi-75% Recuperation De chaleur perdue	FeSi-75 %	FeCrSi	CaSi	SiMn
SiO ₂	94	89	90	83	83	53,7	25
Fe ₂ O ₃	0,03	0,6	2,9	2,5	1	0,7	1,8
Al ₂ O ₃	0,06	0,4	1	2,5	2,5	0,9	2,5
CaO	0,5	0,2	0,1	0,8	0,8	23,2	4
MgO	1,1	1,7	0,2	3	7	3,3	2,7
Na ₂ O	0,04	0,2	0,9	0,3	1	0,6	2
K ₂ O	0,05	1,2	1,3	2	1,8	2,4	8,5
C	1	1,4	0,6	1,8	1,6	3,4	2,5
S	0,2		0,1				2,5
MnO		0,06		0,2	0,2		36
LOI	2,5	2,7		3,6	2,2	7,9	10

* 75 % correspondent à la quantité de silicium dans l'alliage.

Les fumées de silice sont principalement composées de silice (tableau II.9). La teneur en SiO₂ des fumées de silice varie en fonction du type d'alliage produit. Plus la teneur en silicium de l'alliage est élevée, plus la teneur en SiO₂ de la fumée de silice est élevée. La fumée de silice produite lors de la fabrication du silicium métallique contient généralement plus de 90 % de SiO₂. La fumée de silice produite lors de la fabrication de 75 % d'alliage Fe-Si a une teneur en SiO₂ supérieure à 85 % (Aïtcin, 2004).

II.3.3.4. Composition minéralogique de la fumée de silice

L'analyse minéralogique par diffractogrammes X de différentes fumées de silice illustrés à la figure II.5 montre que la fumée de silice est composée principalement de silice vitreuse, ce qui indique le caractère siliceux amorphe de la fumée de silice. Le refroidissement de la vapeur de SiO et son oxydation en SiO₂ se produisent si rapidement que les tétraèdres de SiO₂ n'ont pas le temps de s'organiser de manière ordonnée pour donner une forme de silice cristalline (Tokyay, 2016).

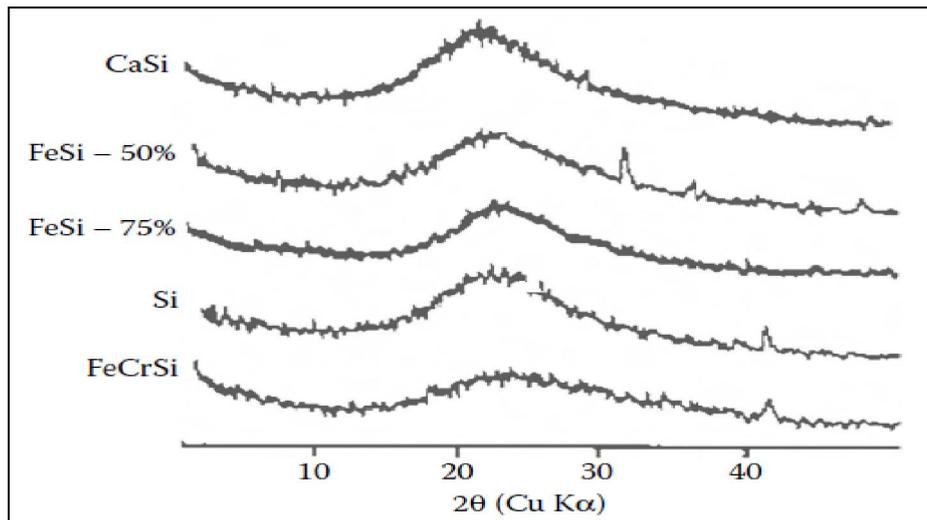


Figure II.5. Diffractogramme des rayons X d'une fumée de silice (Tokyay, 2016)

II.3.3.5. Microscopie et morphologie des particules de la fumée de silice.

D'un point de vue physique, les particules de fumée de silice semblent être parfaitement sphériques, avec des diamètres allant de moins de 0,1 μm à environ 1 ou 2 μm , de sorte que la sphère moyenne des fumées de silice est 100 fois plus petite qu'une particule moyenne de ciment. Certaines des recherches antérieures effectuées au moyen d'une analyse au tamis et de la méthode de perméabilité à l'air de Blaine sur la finesse de la fumée de silice avaient montré qu'environ 3,7 % de ses particules retenaient sur un tamis de 45 μm et que la surface spécifique était comprise entre 3 000 et 8 000 m^2/kg . (Pistilli, Wintersteen and Cechner, 1984).

Par conséquent, un microscope électronique à transmission doit être utilisé pour obtenir des photographies des particules de fumée de silice, comme illustré à la figure II.6 (Aïtcin, 2004).

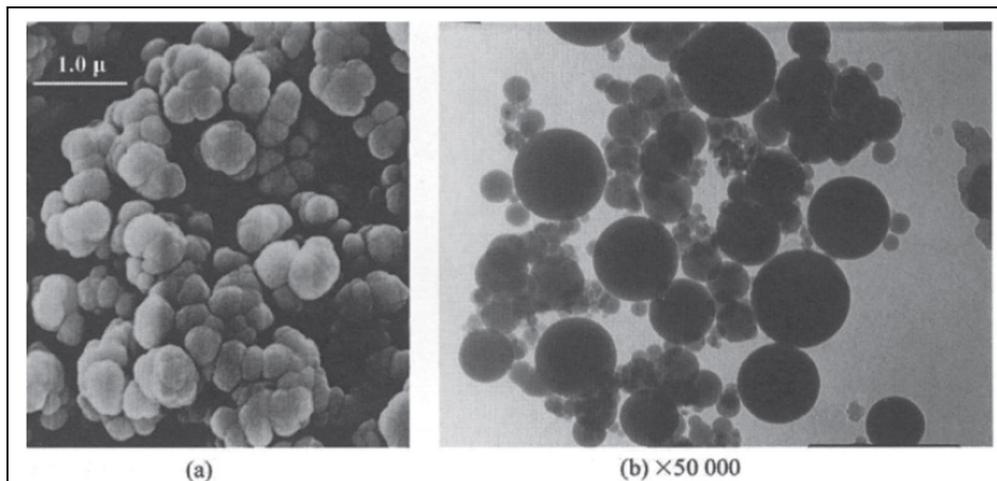


Figure II.6. Images au microscope électronique de la fumée de silice : (a) microscope électronique à balayage - particules de fumée de silice naturellement agglomérées dans une fumée de silice telle que produite; (b) microscope électronique à transmission - particules individuelles dispersées (Aïtcin, 2004)..

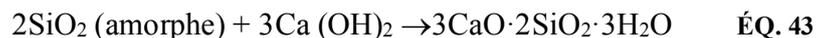
II.3.3.6. Réactivité de la fumée de silice

La fumée de silice contient entre 85 % et 98 % de silice sous forme amorphe et la matière cristalline peut contenir du quartz, de la cristobalite et du carbure de silicium. Il contient également du carbone en très petites quantités (chapitre 3). On suppose que la matière cristalline et le carbone ne participent pas à la réaction d'hydratation, ce qui pourrait être écrit sous une forme généralisée comme dans Réaction (Jayant, 2013) :



Les résultats (Jayant, 2013) de teneur en eau et de porosité montrent que la réaction a lieu sans aucune liaison d'eau supplémentaire, supérieure à celle contenue dans les molécules de CH (c'est-à-dire $z = 0$) et le produit de réaction a la stœchiométrie de $CySxHy$.

De plus, les valeurs de consommation à long terme de CH montrent qu'un rapport C/S de 1,5 peut être envisagé. Ainsi, la réaction 42 se réduit à la réaction (43)



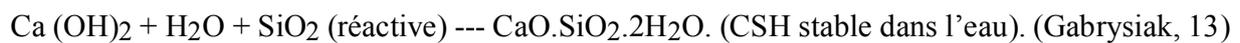
II.3.4. La pouzzolane

II.3.4.1. Généralités

Les pouzzolanes 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 (Miller, 1993).

ENV 197-1 stipule que :

Les matières pouzzolaniques sont des substances naturelles ou des pouzzolanes industrielles, siliceuses ou silico-alumineuses, ou une combinaison de celles-ci. Bien que les cendres volantes et les fumées de silice aient des propriétés pouzzolaniques, elles sont spécifiées dans des clauses distinctes. Les matières pouzzolaniques ne durcissent pas lorsqu'elles sont mélangées à de l'eau, mais, lorsqu'elles sont finement broyées et en présence d'eau, elles réagissent à température ambiante normale avec l'hydroxyde dissous ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) pour former des composés de silicate de calcium et d'aluminate de calcium participant au développement des résistances. Ces composés sont similaires à ceux qui se forment lors du durcissement des ciments hydrauliques (Hewlett, 2004).



II.3.4.2. Différents types de pouzzolane et l'aspect normatif

Une classification précise des pouzzolanes est presque impossible, car la définition au sens large inclut une multitude de matériaux différents. Cependant, les matériaux pouzzolaniques peuvent être divisés en deux groupes principaux : les pouzzolanes naturelles et les pouzzolanes artificielles.

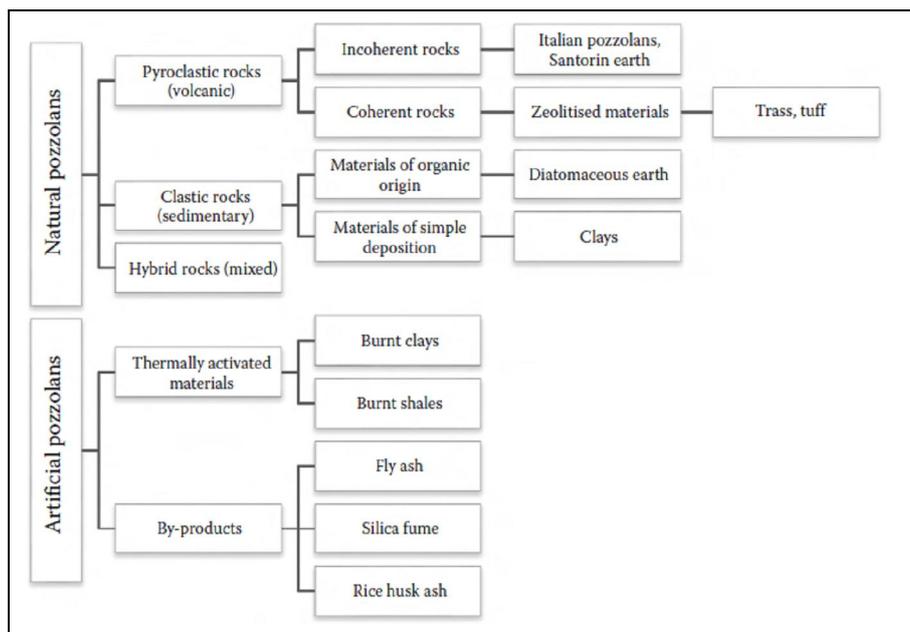


Figure II.7. Classification des pouzzolanes (Tokyay, 2016).

La différence fondamentale entre les deux groupes est que les premiers ne nécessitent aucun traitement, sauf le broyage, tandis que ces derniers sont soit obtenus par traitement thermique de matériaux sans ou très peu de pouzzolanité, soit en tant que sous-produits industriels soumis à des températures élevées, puis à un refroidissement brutal au cours des processus industriels à partir desquels ils sont obtenus (Tokyay, 2016)

II.3.4.2.1. Pouzzolane naturelle (Z)

L'ENV 197-1 stipule que :

Les pouzzolanes industrielles sont des argiles et schistes traités thermiquement et activés, des scories refroidies par air à partir de plomb, de cuivre, de zinc et d'autres produits de l'industrie des ferro-alliages. Les pouzzolanes industrielles ne doivent pas augmenter sensiblement la demande en eau du ciment, nuire de manière significative à la résistance du béton ou du mortier, ni réduire la protection du ferrailage contre la corrosion (Hewlett, 2004).

Les pouzzolanes artificielles sont toute matière essentiellement composée de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ayant subi un traitement thermique pour lui assurer des propriétés pouzzolaniques. Elles sont des déchets des efférentes industries. On distingue. Soit des résidus de fabrication industrielle tel que le Mach fers, cendre de bois ou de houille, soit des débris de brique et de tuile fabriquées avec des argiles pures des températures modérées . On distingue aussi le schiste cuit, et les déchets de l'industrie à base de méta kaolinite (Norman, 2005).

II.3.4.2.2. Pouzzolane industrielle ou artificielle (Q)

Selon l'ENV 197-1, les pouzzolanes naturelles sont généralement des substances d'origine volcanique (pyroclastique) ou des roches sédimentaires (clastiques). De composition chimique et minéralogique appropriée.

– La première catégorie comprend les matériaux formés par la trempe du magma en fusion lorsqu'il est projeté dans l'atmosphère lors d'éruptions volcaniques explosives. L'éruption explosive a deux conséquences : (1) les gaz, initialement dissous dans le magma, sont libérés par la diminution soudaine de la pression. Cela provoque une structure microporeuse dans le matériau résultant. (2) Le refroidissement rapide des particules de magma en fusion lorsqu'il est mis en contact avec l'atmosphère entraîne une trempe, responsable de l'état vitreux du matériau solidifié (Tokyay, 2016).

Les matériaux pouzzolaniques d'origine volcanique peuvent se trouver dans la nature sous des formes lâches (incohérentes) ou compactées (cohérentes). Les dernières résultent des processus post-dépôt tels que l'altération, le compactage, la cimentation et le durcissement du matériau initialement lâche. Ces processus peuvent transformer la structure d'origine en caractère argileux ou zéolitique. La transformation en structure argileuse réduit la pouzzolanité alors que la zéolitisation l'améliore (Massazza, 1988)

– La deuxième catégorie de pouzzolanes naturelles comprend les argiles et la terre de diatomées. Les argiles ont une réactivité pouzzolanique très limitée, sauf si elles sont traitées thermiquement. La terre de diatomées, qui est une roche sédimentaire, est constituée essentiellement des restes fossilisés de diatomées (un type d'algue). Il a une structure siliceuse amorphe, mais peut contenir des phases cristallines allant jusqu'à 30 % en masse (Aruntaş et al, 1998).

Types de pouzzolanes naturelles (Thomas, 2013)

- Pozzolanes volcaniques vitreuses
- Tuf volcanique
- Argile et schistes calcinés
- Terre de diatomées et silice opaline
- Cendre de balle de riz

II.3.4.3. Composition chimique de la pouzzolane naturelle

Les compositions chimiques des pouzzolanes naturelles varient beaucoup avec la silice (SiO_2) qui prévaut sur les autres constituants. L'alumine (Al_2O_3) a la deuxième masse la plus élevée, puis vient l'oxyde de fer (Fe_2O_3). Dans la plupart des normes relatives à l'utilisation de pouzzolanes naturelles dans le ciment et le béton, la somme de ces trois oxydes est limitée à un minimum (70 % en masse) pour que la pouzzolane soit appropriée (Tokyay, 2016)

La proportion de CaO réactive est négligeable. La teneur en SiO_2 réactif ne doit pas être inférieure à 25 % en masse. Dreux and Festa, 007)

Les compositions chimiques des matériaux pyroclastiques dépendent de la composition du magma éjecté. La terre de diatomées est très riche en silice, car elle est formée à partir des squelettes siliceux de diatomées (Hewlett, 2004).

Tableau II.10. Plage de la composition chimique de pouzzolane naturelle (%) (Hewlett, 2004)

oxydes	Fourchette
Silice	50-75
Alumine	10-20
Oxyde ferrique	3-9
Chaux	2-9
Magnésie	1-6
Oxyde de sodium (Na ₂ O)	1-3
Oxyde de potassium (K ₂ O)	1-4

Tableau II.11. Composition chimique de diverses pouzzolanes naturelles (%) (Thomas, 2013)

Type de pouzzolane	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	LOI
Tuf romain (Italie)	44,7	18,9	10,1	10,3	4,4	6,7	4,4
Terre de Santorin (Grèce)	65,1	14,5	5,5	3	1,1	6,5	3,5
Trass rhénan (Allemagne)	53	16	6	7	3	6	9
Ponce de Jalisco (Mexique)	68,7	14,8	2,3	—	0,5	9,3	5,6
Terre de diatomées (États-Unis)	86	2,3	1,8	—	0,6	0,4	5,2
Cendre de balle de riz	92,15	0,41	0,21	0,41	0,45	2,39	2,77
Métakaolin	51,52	40,18	1,23	2	0,12	0,53	2,01
Moler (Danemark)	75,6	8,62	6,72	1,1	1,34	1,36	2,15
Gaize (France)	79,55	7,1	3,2	2,4	1,04	—	5,9
Schiste opalin	65,4	10,1	4,2	4,6	2,7	1,4	6,3

II.3.4.4. Composition minéralogique de la pouzzolane naturelle

De nombreux minéraux différents peuvent être présents dans les pouzzolanes naturelles. Cependant, le constituant fondamental est toujours une phase vitreuse de nature siliceuse.

La teneur en verre des pouzzolanes naturelles d'origine volcanique généralement varie de 50 % à 97 % et le reste est constitué principalement d'argiles, de quartz et de feldspaths. La phase vitreuse dans les terres à diatomées peut être aussi basse que 25 % et certaines peuvent être presque totalement vitreuses. Le reste est composé de minéraux argileux, de quartz et de feldspath. Les minéraux de certaines pouzzolanes naturelles sont répertoriés dans le tableau II.12.

Tableau II.12. Composition minéralogique de diverses pouzzolanes naturelles (Tokyay, 2016)

Type	Référence	Phases minérales
Pyroclastique (incohérente)	Costa and masazza(1974)	Verre, feldspaths, quartz, olivine, minéraux argileux
	Mehta (1981)	Verre, quartz, anorthite, labradorite
	Edrogu (1996)	Verre, augite, albite, hornblende
	Mielenz et al (1950)	Glass, calcite, quartz, feldspar, sanidine, montmorillonite
Pyroclastique (cohérente)	Ludwing and Schwiete(1963)	Verre, quartz, feldspaths
	Edrogu et al (1999)	Glass, quartz, calcite, albite, hornblende
	Edrogu (1996)	Verre, clinoptilolite, quartz, sanidine, illite
Clastique (terre de diatomées)	Aruntas et al (1998)	Verre, quartz, feldspath, smectite
	Takemoto and Uchikawa(1980)	Opale, quartz, cristobalite

II.3.4.5. Microscopie et morphologie de la pouzzolane naturelle.

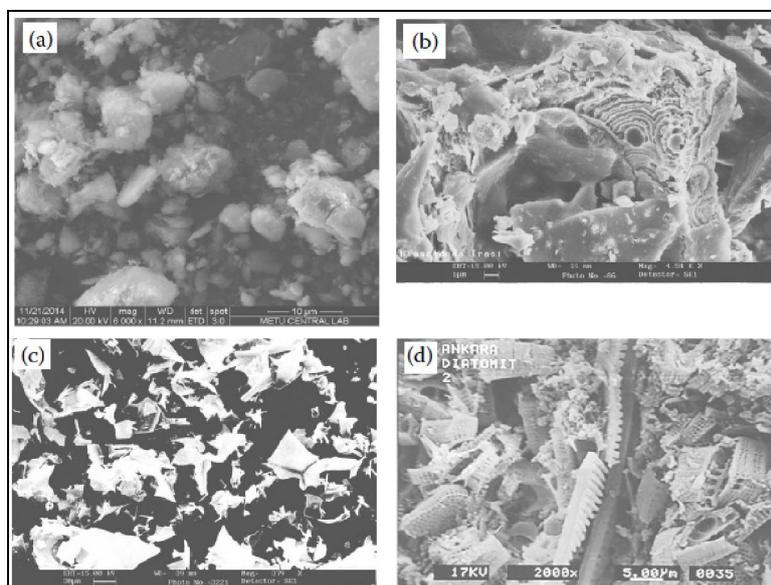


Figure II.8. . Images au MEB de diverses pouzzolanes naturelles : (a) cendres volcaniques; (b) trass ; (c) perlite brute et (d) de la diatomite.

II.3.4.6. La pouzzolane naturelle de Beni-saf - Algérie

C'est une pouzzolane d'origine volcanique extraite du gisement de Bou Hamidi situé à 2,5 km de Béni-Saf (nord-ouest algérien) représenté par une montagne de forme conique appelée El Kalcoul dont la côte absolue est de 236 m. Toute la pouzzolane utilisée comme substitution au ciment est

convenablement préparée, c'est-à-dire sélectionnée, homogénéisée, séchée, concassée et réduite en poudre à l'aide d'un micro-broyeur (Belas Belaribi, Semcha and Laoufi, 2003 ;Noui, 2018)

II.3.4.6.1. La composition chimique de la pouzzolane de Beni-saf

Les essais des analyses chimiques réalisés sur la pouzzolane de Béni-Saf, par plusieurs auteurs, présentés dans le tableau II.9, montrent une variation dans la composition chimique qui diffère d'un échantillon à un autre, selon la nature et les impuretés et les conditions de refroidissement du magma. Néanmoins la composition chimique montre une dominance de SiO₂, la présence de Al₂O₃ avec des quantités moins importantes et peu de CaO, Na₂O et de MgO.

Figure II.9. l'analyse chimique de la pouzzolane de béni-saf d'après diverses études.

Référence	Réf 1	Réf 2	Réf 3	Réf 4	Réf 5	Réf 6	Réf 7	Réf 8	Réf 9
SiO ₂	74,48	45.9	74.48	56,25	46.4	46,4	45,9	47,48	45,59
Al ₂ O ₃	12,83	17.1	12.83	16,98	17.5	17,5	17,1	12,83	17,81
Fe ₂ O ₃	3,92	10.6	3.92	8,57	9.69	10,5	10,6	3,92	9,04
CaO	1,51	10.2	1.51	9,83	9.9	10,5	10,2	1,51	10,71
MgO	0,34	3.4	0.34	1,81	2.42	3,8	3,4	0,34	3,48
Na ₂ O	-	4.05	-	-	3.3	3,4	4,05		5,12
K ₂ O	-	1.8	-	-	1.51	-	1,8		2,32
SO ₃	-	1.5	-	-	0.83	-	1,5		0,21
TiO ₂	-		-	-	2.1	-			
P ₂ O ₃	-		-	-	0.8	-			
PAF	7,21	4.2	-		5.34	-	4,2	0,21	4,04

- * Réf 1. (Belas Belaribi, Semcha and Laoufi, 2003)
- * Réf 2. (Chabi, Mezghiche and Guettala, 2004a)
- * Réf 3. (Benkaddour, Kazi Aoual and Semcha, 2009)
- * Réf 4. (Ayed et al., 2009)
- * Réf 5. (Harichane, Ghrici and Kenai, 2011)
- * Réf 6. (Adjoudj, 2015)
- * Réf 7. (Laoufi et al., 2016)
- * Réf 8. (Belhadj et al., 2016)
- * Réf 9. (Noui, 2018)

II.3.4.6.2. La composition minéralogique de la pouzzolane de Beni-saf

L'analyse minéralogique de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf illustrée dans la figure II.10 montre la présence d'une phase vitreuse importante et la différence entre la silice et la chaux est nettement supérieure à 34 % ce qui veut dire que la teneur en verre est appréciable

(Belas Belaribi, Semcha and Laoufi, 2003), en outre une phase cristallisée de cordiérite, analcime, hématite, cristobalite et l'illite.

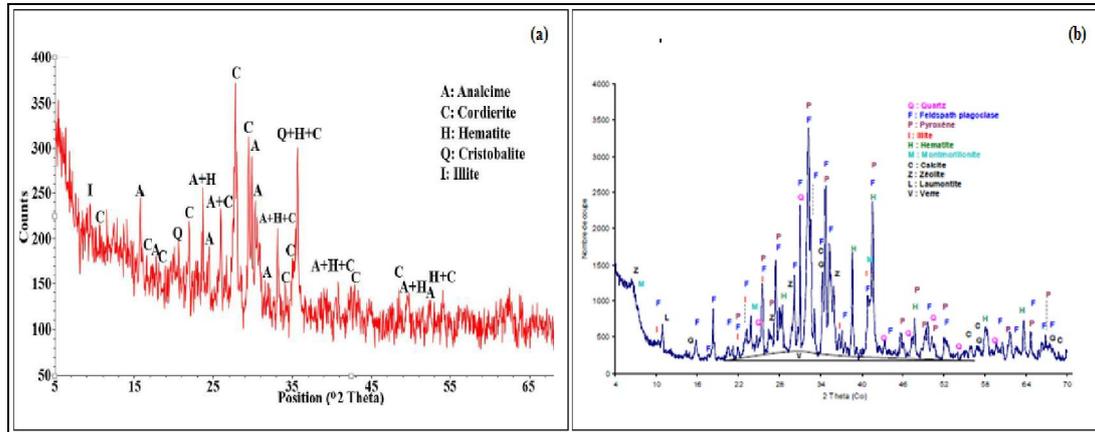


Figure II.10. DRX de La Pouzzolane de Beni-Saf. : (a) (Deboucha et al., 2015) ; (b) (Kaid et al., 2010)

II.3.4.6.3. Microscopie et morphologie de la pouzzolane de Beni-saf

La figure II.11. Montre la morphologie de la pouzzolane qui possède une texture avec des particules de forme irrégulière et plus fines. En effet, le diamètre moyen des particules de la pouzzolane $d_{50} = 9,5 \mu\text{m}$ est plus petit que celui ($39 \mu\text{m}$) des particules du ciment. Le rapport des diamètres est d'environ 4. Ce fait montre que la pouzzolane joue le rôle de l'effet de micro filler dans le ciment. Ceci améliore la fluidité des pâtes cimentaires lors de leur écoulement (Mansour et al., 2010a).

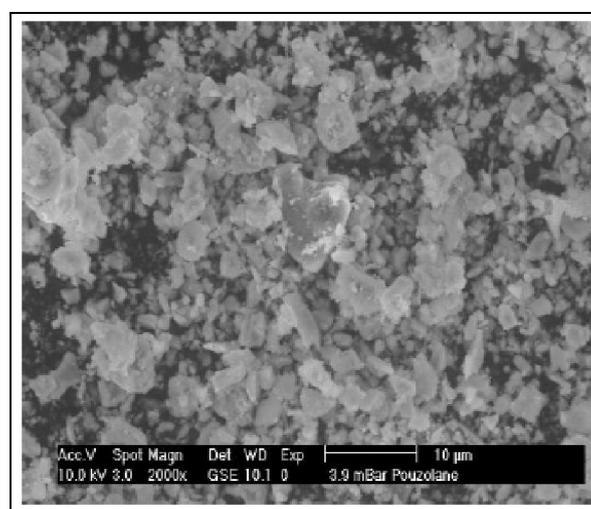


Figure II.11 .Morphologie de la pouzzolane Pouzzolane de la région de BENI-SAF (Mansour et al., 2010a)

II.3.4.7. Réactivité de la pouzzolane

L'activité pouzzolanique d'un matériau définit sa capacité à réagir avec l'hydroxyde de calcium. Cette activité comporte deux composants : le premier est la quantité totale de CH avec laquelle le matériau peut être combiné et le second est la vitesse à laquelle la réaction avec CH se produit. Massazza (1998) affirme qu'il est généralement admis que la quantité totale de CH avec laquelle une pouzzolane peut être combinée dépend des facteurs suivants :

- Nature des phases réactives dans la pouzzolane
 - ✓ Contenu de ces phases
 - ✓ teneur en SiO_2 de ces phases
- ratio CH/pouzzolane du mélange
- durée de cure

D'autre part, la vitesse de la réaction avec CH dépendra de :

- Surface spécifique de la pouzzolane
- Rapport eau/solide du mélange
- Température

Lorsque les pouzzolanes sont mélangées avec du ciment Portland, la vitesse de réaction dépendra également de la composition du ciment Portland, en particulier de sa teneur en alcalis (Thomas, 2013)

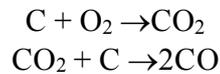
II.3.5. Les laitiers de haut fourneau (S)

II.3.5.1. Généralités

Le terme laitier signifie généralement laitier de haut fourneau (BFS), qui est un sous-produit de la production de fonte brute. En réalité, au sens général du terme, les laitiers sont des sous-produits de procédés pyrométallurgiques dans les industries des métaux et des alliages. Le laitier de haut fourneau se présente sous forme liquide à 1350-1550 °C dans la fabrication du fer; le calcaire réagit avec les matériaux riches en SiO_2 et en Al_2O_3 associés aux minerais présents dans les cendres du coke. Si on laisse refroidir lentement. Il se cristallise pour donner un matériau n'ayant pratiquement aucune propriété de cimentation. S'il est refroidi suffisamment rapidement en dessous de 80 °C, il forme un verre qui est un ciment hydraulique latente (Taylor, 1990)

Les principales réactions dans le haut fourneau peuvent être présentées de manière simplifiée comme suit (Tokyay, 2016) :

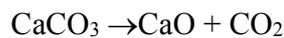
1. L'air chaud soufflé dans le four réagit avec le carbone sous forme de coke pour produire du monoxyde de carbone et de la chaleur :



2. Le monoxyde de carbone réagit alors avec l'oxyde de fer du minerai pour produire du fer :



3. Lors de l'obtention de la fonte brute, le calcaire se décompose en chaux et en dioxyde de carbone dans les zones centrales du four :



4. La chaux formée réagit avec les impuretés (notamment les impuretés siliceuses) dans le minerai de fer, ce qui donne un laitier en fusion qui est essentiellement du silicate de calcium :



II.3.5.2. Différents Types de laitier

La forme finale du BFS dépend de la méthode de refroidissement et peut être produite sous les formes suivantes (Jayant, 2013) :

- **Refroidi à l'air** : Le laitier en fusion s'est solidifié dans des conditions ambiantes dans des fosses à proximité du four. C'est de nature cristalline. Il a des propriétés cimentières très limitées et est utilisé comme agrégat pour tous les types de construction.
- **Mousse ou expansé** : le laitier en fusion est traité avec une quantité limitée d'eau pour augmenter la vésiculité et réduire le poids unitaire. Les processus et les vitesses de refroidissement varient considérablement. Le produit peut être hautement cristallin ou extrêmement vitreux. IL est principalement utilisé comme agrégat léger.
- **Pelletisé** : les scories fondues sont refroidies et solidifiées avec de l'eau et de l'air refroidit dans un tambour pour former des granulés. Le processus de refroidissement est contrôlé pour obtenir un produit cristallin ou amorphe (vitreux), qui pourrait être utilisé comme agrégat ou broyé pour des applications cimentaires, respectivement.

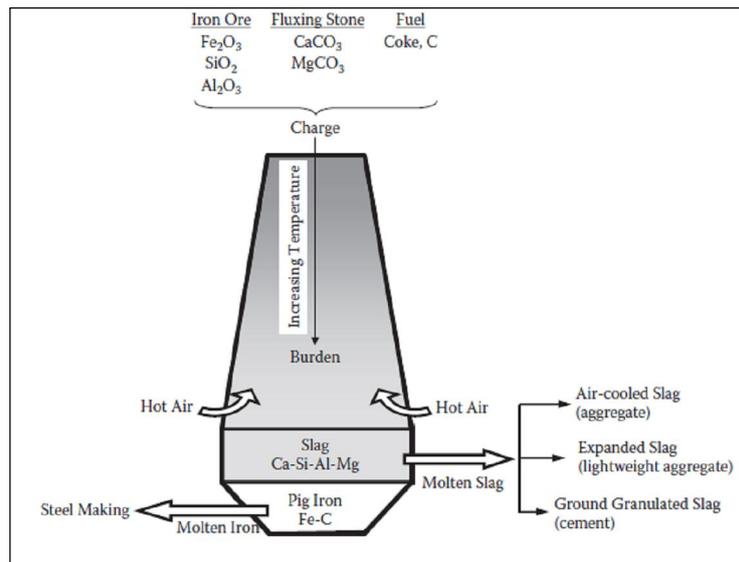


Figure II.12. Schéma d'un haut fourneau en fer (Thomas, 2013)

– **Granulé** : le laitier granulé est produit lorsque le laitier en fusion, sortant du haut fourneau, est rapidement refroidi et solidifié par trempé dans de l'eau pour atteindre un état vitreux (amorphe). La forme et la taille des scories granulées (ou granulées) dépendent de la composition chimique, de la température, du temps de trempé et du procédé de production. Le laitier granulé est un matériau latent hydraulique ou cimenteux. Lorsqu'elles sont broyées à des particules de ciment très fines, les scories de haut fourneau granulées (GGBS) broyées peuvent être utilisées de manière appropriée en tant que mélange de minéraux, en remplacement partiel du ciment.

II.3.5.3. Laitier cristallisé

Le laitier peut être refroidi lentement pour qu'il se cristallise principalement sous forme de ménilite, une solution solide d'ackermanite et de géhlénite (figure. II.13). Lorsqu'il est refroidi de cette manière, le laitier de haut fourneau est cristallisé et peut être utilisé comme agrégat dans le béton, l'asphalte et la pierre de toiture, ou pour la construction de routes et de digues. Même finement broyé (Aïtcin, 1968).

II.3.5.3.1. Composition chimique et minéralogique du laitier cristallisé

Les principaux composants oxydés du laitier sont la chaux, la silice et l'alumine bien que des quantités importantes de magnésie puissent être présentes lors de l'utilisation de la dolomie.

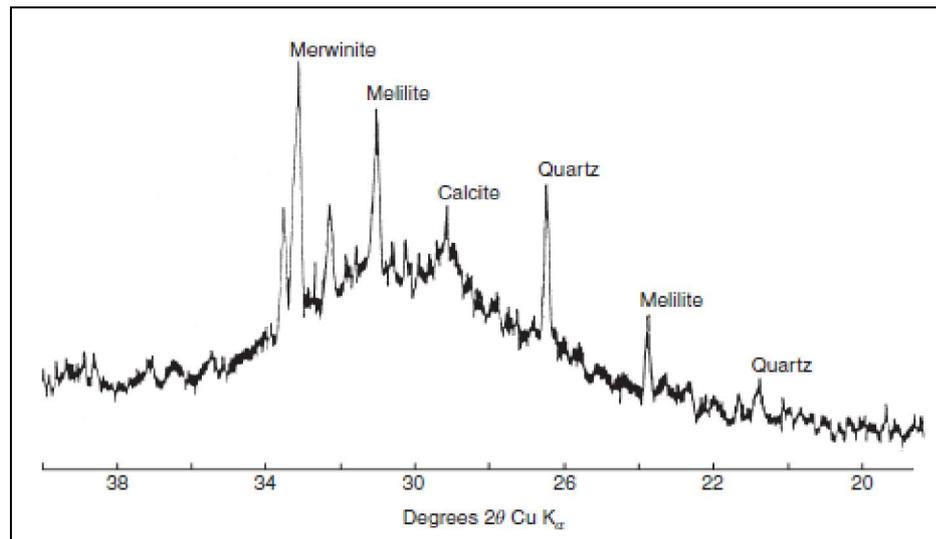


Figure II.13. DRX d'un laitier cristallisé par refroidissement lent (Gerry, 2011)

La composition minéralogique potentielle des laitiers a été calculée à partir des principaux oxydes (CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) par analyse chimique. Les phases cristallisées susceptibles d'apparaître au cours de la dévitrification sont la méllilite qui est une solution solide de la gehlinite (C_2AS) et de l'akermanite (C_2MS_2), la pseudowollastonite (CS), la rankinite (C_3S_2), la merwinite (C_3MS_2), le silicate bicalcique (C_2S), le diopside (CMS_2), la montécéllite (CMS) et la forstérite (MS_2). Les résultats des calculs chimiques conduisent à conclure que les laitiers de haut fourneau utilisés en cimenterie sont potentiellement constitués de (C_3S_2 , C_2AS et C_2MS_2) pour 95 % et de (CS ou C_3MS_2 ou C_2S) pour 5 % (Behimi, 2005)

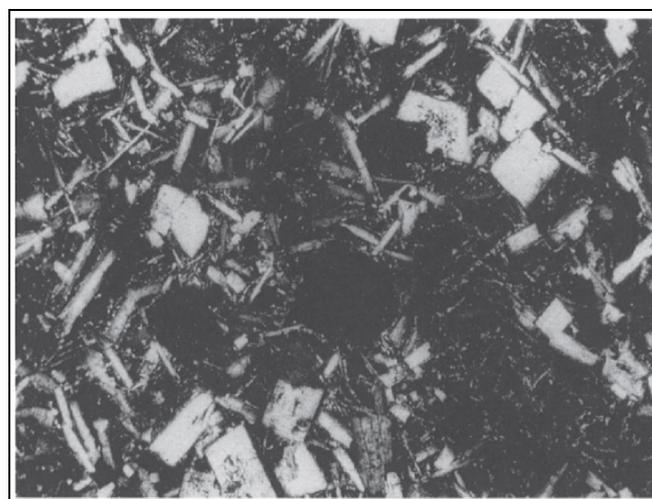


Figure II.14. Laitier cristallisé ou refroidi à l'air sous lumière polarisée au microscope optique. Les cristaux prismatiques blancs sont de la méllilite (Aitcin, 2004).

La figure II.13 montre les pics représentant les phases minérales du laitier, mise en évidence par une analyse de diffraction aux rayons X et la figure II.14 montre une image de microscopie représentant la répartition et la morphologie des minéraux, dont la nature et la nomenclature sont résumés dans le tableau II.13.

Tableau II.13. Composition minéralogique du laitier (Jayant, 2013)

Composition minéralogique	Formule
Pseudo-wollastonite	CS
Silicate dicalcique	C ₂ S
Rankinite	C ₃ S ₂
Gehlenite	C ₂ AS
Anorthite	CAS ₂
Monticellite	CMS
Akermanite	C ₂ MS ₂
Merwinite	C ₃ MS ₂
Diopside	CMS ₂
Spinel	MA
Forsterite	M ₂ S

II.3.5.4. Laitier granulé (LGHF)

Le laitier de haut fourneau granulé est obtenu par refroidissement rapide d'un laitier fondu de composition appropriée, obtenu par fusion d'un minerai de fer dans un haut fourneau (Hewlett, 2004) .

La trempe du laitier peut être effectuée de trois manières différentes, le laitier en fusion peut être : (Aitcin ,2004)

1. versé dans un immense bassin d'eau où il se désagrège en petites particules sous la forme de sable grossier, également appelé « laitier granulé »;
2. trempé directement par des jets d'eau puissants lorsqu'il sort du four dans des gouttières métalliques. Ici, il est également transformé en une sorte de sable, également appelé « laitier granulé »
3. projeté dans les airs par une roue spéciale de sorte que la trempe se fasse par la combinaison de l'action de l'eau et de l'air. Dans ce cas, le laitier refroidi a la forme de boulettes sphériques plus ou moins poreuses et est généralement appelé « laitier granulé ». Ces granulés peuvent être utilisés comme agrégat léger pour la fabrication de blocs de béton, ou ils peuvent être broyés pour former une poudre à base de ciment.

L'ENV 197-1 indique que : le laitier de haut fourneau granulé est un matériau hydraulique latent, c'est-à-dire qu'il possède des propriétés hydrauliques lorsqu'il est activé de manière appropriée. Il doit contenir au moins les deux tiers en masse de laitier vitreux. Le laitier de haut fourneau granulé doit consister en au moins deux tiers en masse de la somme ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$). Le reste contient Al_2O_3 ainsi que de petites quantités d'autres oxydes. Le rapport en masse $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ doit être supérieur à 1,0 (Smolczyk, 1980 ; Hewlett, 2004).

Les (LGHF) sont utilisés dans les systèmes à base de ciment après avoir été finement broyés à la finesse souhaitée, généralement entre 350 et 600 m^2/kg (SSB) (Tokyay, 2016).

La densité apparente est d'environ 1200 kg/m^3 (75 lb/pi^3) et la densité moyenne est de 2,9. Le produit fini ressemble au ciment blanc (Thomas, 2013).

II.3.5.4.1. Composition chimique du laitier granulé

La composition chimique du laitier peut varier dans de larges limites, suivant la pureté du minerai, la nature et la quantité des fondants, la nature du combustible et le procédé employé. Généralement la composition chimique comporte de l'oxyde de calcium (CaO) dans des proportions de l'ordre de 40 à 50 %, de la silice (SiO_2) entre 25 à 35 %, de l'aluminium (Al_2O_3) entre 12 à 30 % ainsi que de la magnésie et d'autres oxydes en très faibles quantités, tous ces éléments étant pratiquement les mêmes que ceux du clinker (Dreux and Festa, 2007)

Le tableau II.14 récapitule les compositions chimiques du laitier dans quelques pays producteurs de fonte.

Tableau II.14. Gammes de composition pour plusieurs sources de laitier de hauts fourneaux granulés dans certains (Aïtcin, 1968)(Livesey, 1993) (Thomas, 2013) et (Hewlett, 2004)

Référence	(Aïtcin, 1968)		(Thomas, 2013)	(Livesey, 1993)	(Hewlett, 2004)
Source	France	Amérique du Nord	US et Canada	Dans 7 pays d'Europe	(UK)
SiO_2	29-36	33-42	32-42	33.9-38.1	34
Al_2O_3	13-19	10-16	7-16	8.8-13.3	12
Fe_2O_3	<4 %	0.3-20	0.7-2.2	-	-
CaO	40-43	36-45	32-45	36.6-42.8	42
MgO	<6 %	3-12	5-15	6.7-12.8	7
S ⁻	<1,5 %	-	0.7-2.2	0.8-1.3	-
MnO	-	-	0.2-1.0	-	-
K_2O	-	-	-	0.31-0.72	-
Na_2O	-	-	-	0.2-0.45	-

Tableau II.15. Composition chimique du laitier en (%) (Massazza, 1998)

Source	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	S
UK	40	35	16	61,6	0,8	0,6	1,7
Canada	40	37	8	10	1,2	0,7	2,0
FRANCE	43	35	12	8	2,0	0,5	0,9
Alemagne	42	35	12	7	0,3	0,8	1,6
Japan	43	34	16	5	0,5	0,6	0,9
Russie	39	34	16	9	1,3	1,1	1,1
Afrique du Sud	34	33	14	14	1..7	0,5	1,0
USA	41	34	10	11	0,8	0,5	1,3

Il peut y avoir quelques différences dans la teneur chimique en MgO et Al₂O₃ des laitiers en fonction de l'utilisation de l'olivine en tant qu'agent fondant plutôt qu'en tant que calcaire, mais cela ne modifie pas radicalement les propriétés hydrauliques des scories lorsqu'ils sont utilisés comme ciment supplémentaire (Aïtcin, 2004).

II.3.5.4.2. Critères chimiques

La composition chimique peut également être importante pour évaluer la réactivité hydraulique d'un (LGHF). Généralement, plus le laitier est basique, plus sa réactivité sera élevée. Il a été observé que la réactivité du (LGHF) augmente avec l'augmentation des teneurs en CaO, Al₂O₃ et MgO et diminue avec l'augmentation du contenu en SiO₂ (Pal et al, 2003).

Tableau II.16. Indices de basicité ou modules hydrauliques proposés pour évaluer l'hydraulicité de (LGHF) (Tokuyay, 2016)

N°	Indices et Modules	Exigence d'une bonne performance
1	$\frac{CaO}{SiO_2}$	0.3-1.4
2	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	>1.4
3	$\frac{CaO + MgO + \frac{2}{3} Al_2O_3}{SiO_2 + \frac{1}{3} Al_2O_3}$	>1.0
4	$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$	>1.0
5	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	1.0-1.3
6	$\frac{CaO + 1.4MgO + 0.56Al_2O_3}{SiO_2}$	>1.65

Différents chercheurs ont proposé plusieurs indices de basicité ou modules hydrauliques pour évaluer la réactivité hydraulique du (LGHF), comme indiqué dans le tableau II.16 (Tokyay, 2016)

le module le plus largement utilisé étant celui déterminé par l'équation Eq.42 (Thomas, 2013)

$$HM = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad \text{ÉQ. 44}$$

Certaines spécifications nationales ont incorporé des valeurs minimales de $HM \geq 1,0$ (Allemagne) ou 1,4 (Japon), alors que la norme britannique (BS 6699) a une valeur minimale de $HM \geq 1,0$, mais n'inclut pas la teneur en alumine dans le calcul du module (Thomas, 2013).

Laitier acide et basique.

Laitier acide. C'est un laitier qui contient en majeure partie la silice fondue de 50 à 60 %, avec peu d'alumine en présence de 25 à 30% de chaux. Ce type de laitier subit un refroidissement lent. Le rapport pondéral. (Silice/chaux) $\leq 1,10$.

Laitier basique. Il est très hydraulique pour certaines teneurs en chaux, silice et alumine. Il est obtenu par un refroidissement brusque. Ce type de laitier a un rapport pondéral.

$CaO/SiO_2 \geq 1,3$ il a une composition chimique proche de (Norman, 2005)

II.3.5.4.3. Composition minéralogique du laitier granulé

La caractéristique critique à vérifier avec soin lors de l'utilisation de laitier est son état vitreux, car ses propriétés hydrauliques sont étroitement liées à cette caractéristique (figure II.15) (Aïtcin, 2004).

Cependant, le refroidissement rapide du laitier liquide généralement par trempe dans l'eau, mais parfois avec de l'air, en le convertissant en petites gouttelettes (granulation) ou en pellets, inhibe la cristallisation. La granulation produit une proportion particulièrement élevée de verre (habituellement $> 90 \%$) et, après broyage, on obtient un produit (laitier de haut fourneau granulé moulu) qui ressemble au sable ou au ciment Portland et présente un caractère hydraulique latent. (Gerry, 2011).

Les laitiers bien trempés ont un jaune pâle, un beige ou un gris la couleur tandis que les scories froides ont une couleur beaucoup plus foncée, allant du gris foncé au brun foncé (Aïtcin, 2004)

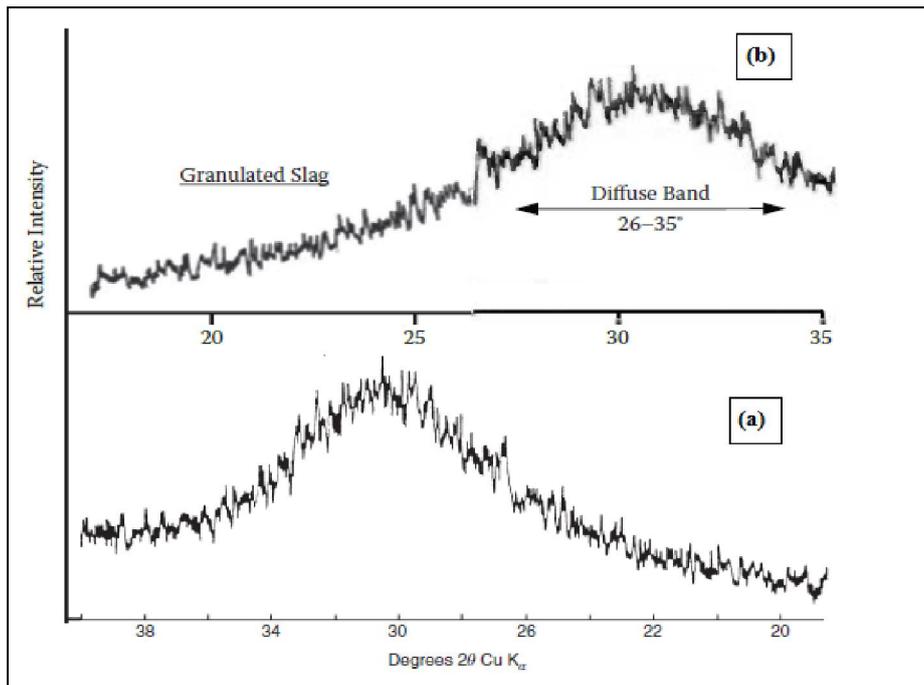


Figure II.15. DRX d'un laitier non cristallisé (vitrifié) _par refroidissement rapide : (Gerry, 2011) ; (b) (Thomas, 2013).

Un moyen de vérifier si le laitier est vitrifié consiste à obtenir un diffractogramme aux rayons X. (figure II.16). Montre l'absence de phases cristallines et présente une bosse centrée sur le pic principal de mélicite.



Figure II.16. Particules de laitier vitreux (en blanc). Notez la forme des particules de laitier et leur aspect poreux dû à la trempé dans l'eau. Les particules de laitier totalement vitrées indiquent que la température de ce laitier était élevée lorsqu'il est trempé (ce laitier est parfois appelé « laitier chaud ») (Aïtcin, 2004)

II.3.5.5. Laitier d'El - Hadj – Algérie

L'usine d'El-Hadjar (Complexe Sidérurgie d'Annaba) produit environ 380 kg de laitier par tonne de fonte, la production annuelle de la fonte étant d'environ un million de tonnes (Gutteche and Houari, 2001).

Depuis les années 1980, le laitier d'El Hadjar est partiellement valorisé en cimenterie (pour le laitier granulé refroidi brusquement par trempe à l'eau) et en technique routière, avec cependant de grandes fluctuations annuelles (tableau II.17) qui dépendent essentiellement des conditions économiques locales (production de ciment, construction de routes...) (Behimi, 2005)

Tableau II.17. Production du laitier par les hauts fourneaux d'EL-Hadjar (Behimi, 2005)

Désignation	Production * 10 ³									
	1987		1988		1989		1995		2002	
	t/an	%	t/an	%	t/an	%	t/an	%	t/an	%
Laitier granulé	167	57,3	484	71,2	347	62,7	129	34	467	82,5
Laitier cristallisé	124	41,7	196	28,8	206	37,3	250	66	99	17,5
Tot	291	100	680	100	553	100	379	100	566	100

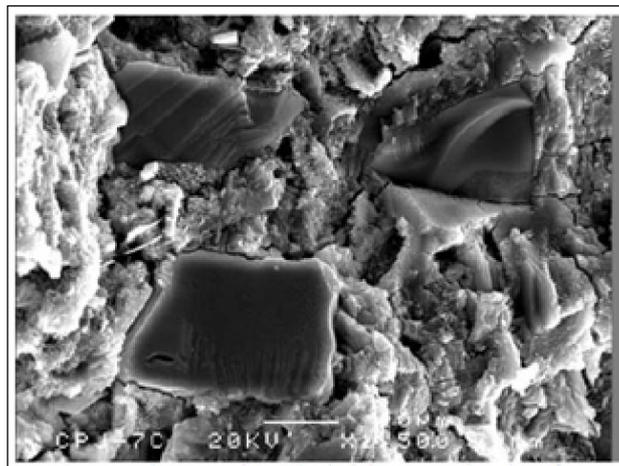


Figure II.17. Grain de laitier d'EL-Hadjar non hydraté (Behimi, 2005)

II.3.5.5.1. Composition chimique

La composition chimique du laitier peut varier dans de larges limites, suivant la pureté du minerai, la nature et la quantité des fondants, la nature du combustible et le procédé employé. D'après plusieurs études utilisant le laitier d'EL-Hadjar, généralement les concentrations en oxydes varient pour la

chaux (CaO) de 36 à 44 (%), la silice (SiO₂) de 34 à 43 (%), l'alumine (Al₂O₃) de 5 à 8,5 (%), le soufre (S) de 0,15 à 1,6 (%)

Tableau II.18. Composition chimique du laitier par les hauts fourneaux d'EL-Hadja d'après 6 études

Réf	(Behimi,2005)	(Gutteche et al, 2001)	(Boubekeur et al, 2010)	(Derabla et al., 2012)	(Messaoud et al 2014)	(Noui, 2018)
SiO ₂	40,1	35,85	42,20	34,41	38,52	41,1
Al ₂ O ₃	6,0	5,08	5,85	8,17	5,13	7
Fe ₂ O ₃	2,0	7,77	1,90	4,15	1,93	2,8
CaO	40,2	37,22	42,20	40,69	40,2	43,2
MgO	4,7	3,55	4,72	0,1	3,75	4,7
Na ₂ O	-	0,12	-	0,89	-	0,6
K ₂ O	0,70	0,27	0,43	0,1	0,4	0,32
SO ₃	0,15		1,54	-	1,53	0,25
TiO ₂	1,16	0,17	-	-	-	-
P ₂ O ₃		0,09	-	-	-	-
MnO	2,64	2,02		-	-	-
PAF	-	1,74	0,80	-	-	-

II.3.5.5.2. Composition minéralogique

La composition minéralogique potentielle des laitiers d'EL-Hadja aux laitiers d'autres pays, Les phases cristallisées susceptibles d'apparaître au cours de la dévitrification sont la mélilite qui est une solution solide de la gehlinité, l'akermanite, la pseudowollastonite, la rankinite, la merwinite, le silicate bicalcique, le diopside, la montécéllite et la forstérite (MS₂) (Behimi, 2005). Le plus important est que le laitier d'El-Hadjar présente une phase vitreuse très importante illustrée par les figures II.18 de DRX, ce qui lui confère une réactivité hydraulique qui permet son utilisation dans la production des matériaux cimentaires.

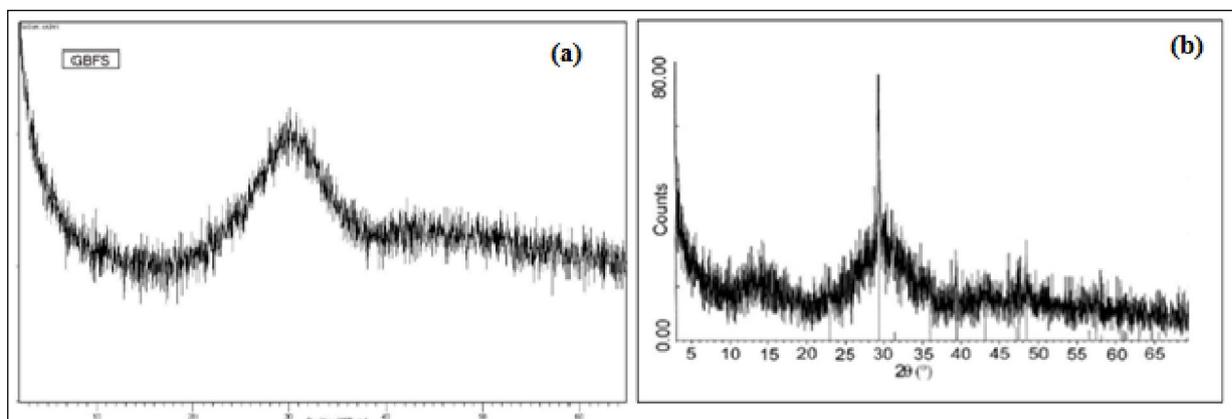


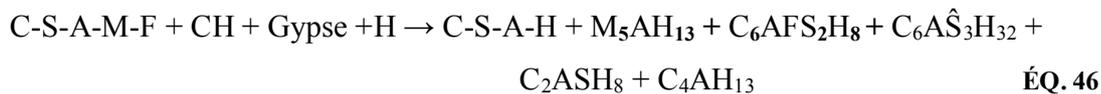
Figure II.18. DRX d'un laitier d'El-Hadjar non cristallisé (vitrifié) par refroidissement rapide : (a) (Messaoudene et al., 2012) ;(b) (Gutteche and Houari, 2001)

II.3.5.6. Réactivité hydraulique du laitier granulé

La composition chimique du laitier est schématisée par la formule C_5S_3A reflétant la répartition des 3 oxydes ($CaO-SiO_2-Al_2O_3$). L'activation du laitier est résumée par l'équation (45) (Saillio, 2013) :



L'activation du laitier est résumée en présence du gypse par l'équation suivante (Jayant, 2013) :



- Le sulfate de calcium dans le laitier réagit avec l'eau pour donner du $Ca(OH)_2$ et du $Ca(SH)_2$, mais la quantité est très petite .
- L'alumine réactive (A) présente dans le laitier se combine d'abord avec le gypse M, F pour former l'hydrotalcite (M_5AH_{13}), l'hydrogénocarbonate ($C_6AFS_2H_8$) et l'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$. L'alumine réactive (A) restante substitue partiellement S dans C-S-H pour former C-S-A-H.
- La limite de substitution de l'alumine réactive dans C-S-H est liée au rapport C/S du verre de laitier brut. Lorsqu'il y a suffisamment de l'alumine réactive dans le laitier pour atteindre la substitution maximale, l'alumine réactive restante réagit pour former du tétracalcium-aluminate hydrate (C_4AH_{13}) et/ou de la stratlingite (C_2ASH_8). Le C-S-A-H formé lors de l'hydratation du laitier a un rapport C/S inférieur (environ 1,1) à celui à partir du CP.
- Une teneur en Al_2O_3 allant jusqu'à 15 % a un effet positif sur la réactivité du BFS. La réactivité augmente avec l'augmentation de la teneur en Al_2O_3 . En raison de l'interaction entre la teneur en Al_2O_3 et la teneur en CaO, l'efficacité dépend de la teneur en CaO qui est plus élevée dans les laitiers riches en chaux que dans les laitiers pauvres en chaux. Afin d'optimiser la composition chimique, la teneur en Al_2O_3 ne doit pas être inférieure à 10,5 % et la teneur en CaO ne doit pas être inférieure à 40 % en masse.
- La phase ferreuse se trouve sous forme cristalline (Fe_2O_3), ne fait pas partie du verre et ne participe donc pas à la réaction. Il est incorporé dans les solutions solides d'hydrogarnet ($C_6AFS_2H_8$) (Jayant, 2013).
- La vitesse de réaction du laitier lorsqu'il est mélangé avec du ciment Portland dépend des facteurs suivants :

La quantité de verre dans le laitier

La composition chimique du laitier (basicité)

La proportion de laitier

La composition du ciment (en particulier la teneur en alcali)

Température (Thomas, 2013)

II.3.5.7. Aspect normatif du laitier

Selon la norme NF P 18-506 (mars 1992) les laitiers sont caractérisés en deux groupes dont les spécifications normalisées sont présentées dans le tableau II.19

Tableau II.19. Caractéristiques normalisées du laitier vitrifié (Caré et al., 2000)

	A	B
Etendre granulaire	0/315 μm	
Passant %		
-80 μm	>70	> 90
-315 μm	100	100
Finesse de Blaine (m^2/kg)	225 à 335	>325

La nature du laitier est déterminée selon norme NF P 18-506 par le module $I=C \cdot A$. (C : teneur en chaux ; A : teneur en alumine). En fonction de l'indice « I » on distingue trois types du laitier. ($I < 425$, $425 < I < 550$, $550 < I$). Le coefficient prise en compte pour la catégorie A est fixé à 0,9, pour B quel que soit l'indice.

La densité du laitier est comprise entre 2,9 et 3,0, moins que celle du ciment Portland.

II.3.6. Le calcaire (L)

II.3.6.1. Généralités

Le calcaire est une roche sédimentaire composée principalement de calcite (CaCO_3). Par définition, une roche contenant au moins 50 % (en masse) de calcite est appelée calcaire. La dolomite, le quartz, le feldspath, les minéraux argileux, la pyrite, la sidérite et d'autres minéraux peuvent être présents en petites quantités. Il existe plusieurs variétés de calcaire formées par différents procédés (Tokyay, 2016)

II.3.6.2. Aspect normatif du calcaire

La norme ENV 197-1 stipule que : En plus des exigences appropriées en cas d'utilisation en tant que fillers et en cas de son utilisation dans des proportions supérieures à 5 % en masse (c'est-à-dire un constituant principal), le calcaire doit satisfaire aux exigences suivantes : Teneur en calcaire $\text{CaCO}_3 \geq 75$ % en masse, une teneur en argile telle que l'absorption au bleu de méthylène soit $\leq 1,20$ g/100 g. La teneur en matières organiques (TOC) soit $\leq 0,20$ % en masse. Le calcaire dont la teneur en matières organiques (TOC) se situe entre 0,20 et 0,50 % en masse peut également convenir à la production d'un ciment satisfaisant et d'une performance acceptable (Hewlett, 2004 , Dreux and Festa, 2007).

L'incorporation de poudre de calcaire dans les ciments Portland remonte aux années 1970 et son utilisation dans les ciments est devenue une pratique courante dans le monde entier (Erdoğan, 2002). ASTM C 150 (2012) autorise jusqu'à 5 % de poudre de calcaire dans le ciment Portland alors que l'EN 197-1 (2012) spécifie les ciments pouvant contenir jusqu'à 35 % de poudre de calcaire, en plus de l'utiliser comme constituant supplémentaire mineur (<5 %) dans tous les types de ciments communs (Tokay, 2016).

La Norme NF P 18-508 « Additions calcaires »

Les additions calcaires sont des produits secs finement divisés, obtenus par broyage et/ou sélection, provenant de gisement de roches calcaires pouvant être dolomitiques, massives ou meubles, dont les caractéristiques sont définies par la norme. Deux de ces caractéristiques sont particulièrement significatives pour compléter cette définition :

- Une teneur minimale en carbonates totaux (calcaire + dolomie), ainsi qu'une teneur minimale en carbonate de calcium.
- Une valeur minimale de l'indice d'activité.

II.3.6.3. Composition chimique du calcaire

Le constituant majeur de tout calcaire est le carbonate de calcium (CaCO_3), la teneur en CaO et la perte au feu (PAF), qui correspond à la perte de poids lors du chauffage à 900-1000 °C, sont les plus importantes lors des analyses chimiques.

La perte au feu est principalement le CO_2 dégagée lors de la dissociation du carbonate de calcium à 900 °C (et celui de l'impureté de carbonate de magnésium à environ 600 °C), comme indiqué dans les équations ci-dessous (Tokay, 2016).



D'autres oxydes (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ...) produits par les impuretés présentes dans le calcaire sont beaucoup moins importants

La composition chimique du calcaire est donnée dans le tableau II.20.

Tableau II.20. Compositions chimiques du calcaire utilisé dans l'industrie du ciment en Algérie (Amouri, 2009)

Référence	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	NaCl	PAF
(Amouri, 2009)	0,58	0,02	0,06	55,85	0,06	0,07	0,56	43,8
(Itim, Ezziane and Kadri, 2010)	2.5	0.9	0.6	52.6	0.5	-	-	41.9
(Noui, 2018)	12,75	0,58	1,65	45,85	0,73	0,11	-	99,43

Tableau II.21. Compositions chimiques typiques du calcaire utilisé dans d'autres pays (Tokyay, 2016).

Teneur (%)	(Erdoğan, 2002) A	(TÇMB, 2014) B	(Hawkinset al., 2003)		
			C	D	E
SiO ₂	0,7	1,97	4	12,05	2,96
Fe ₂ O ₃	0,07	0,23	0,77	3,19	0,79
Al ₂ O ₃	0,11	0,68	0,3	1,22	0,3
CaO	54,9	53,24	51,4	43,05	52,3
MgO	0,38	1,07	1,3	1,68	1,3
SO ₃	0,01	<0,01	0,1	0,56	0,03
Na ₂ O	0,02	0,09	0,01	0,12	0,04
K ₂ O	-	1,94	0,02	0,72	0,23
PAF	43,37	42,73	42	36,21	42,18

II.3.6.4. Composition minéralogique du calcaire

Le calcaire est à la base de la calcite et parfois de la calcite et de l'aragonite (deux formes polymorphes de CaCO_3). La dolomite (MgCO_3), le quartz (SiO_2), les minéraux argileux et les feldspaths peuvent être présents en quantités beaucoup plus petites.

La Figure II.19 montre les diffractogrammes de rayons X de deux types de calcaire. Le premier (a) est presque totalement calcite, tandis que le second (a) contient de la dolomie et du quartz comme impuretés.

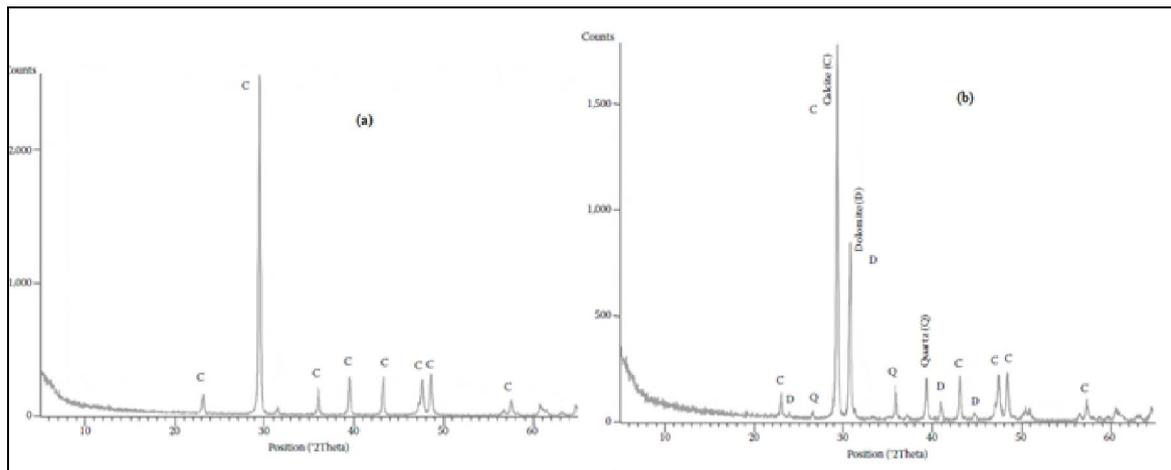


Figure II.19 . Diffractogramme de rayons X du calcaire (Amouri, 2009)

II.3.6.5. Microscopie et morphologie du calcaire

La texture du calcaire varie de granuleuse, grossièrement cristalline à très fin, en fonction du processus de formation. Les images au MEB de deux types de calcaire sont présentées à la figure II.20, la finesse, en termes de surface spécifique, est généralement comprise entre 350 et 600 m²/kg (Blaine).

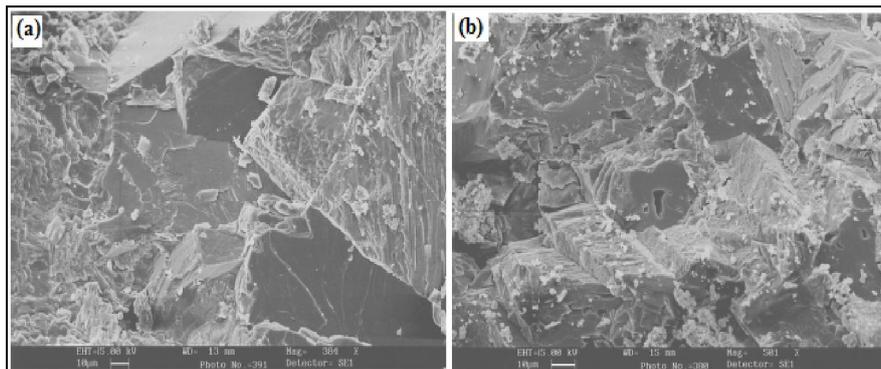


Figure II.20 .Images au MEB de (a) un calcaire et (b) un calcaire de craie (Tokuyay,2016)

II.3.7. Les fillers (F)

II.3.7.1. Généralités

Les fillers sont soumis à la norme NFP 18-508 qui les définit comme des «produits secs finement divisés, obtenus par broyage et/ou sélection, provenant de gisements de roches calcaires pouvant être dolomitiques, massiques ou meubles ».

La norme P18-501 désigne les additions pour béton hydraulique sous le terme de fillers. Un filler est dit siliceux s'il contient au moins 90 % de silice. Un filler est dit calcaire s'il contient au moins 90 % de carbonate de calcium. Dans les autres cas, le filler est désigné par sa roche d'origine (Caré *et al.*, 2000).

Par suite la norme la plus récente P18-508 et P18-509 ne conserve que la terminologie d'additions. La terminologie de fillers n'est plus mentionnée.

En outre la norme P18-508 normalise plus spécifiquement les additions calcaires par :

- Passant à 0,063 mm doit être au moins supérieur à 70 %
- La surface spécifique de Blaine doit être supérieure à 220 m²/kg (valeur spécifique intérieure)
- L'indice d'activité à 28 j est de 0,71 (valeur spécifique intérieure).

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. 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 (Bombled, 1974)

II.3.8. Autres ajouts

Sols calcinés

Les sols calcinés peuvent être considérés comme les premières pouzzolanes artificielles, car leur utilisation sous forme de sol avec la chaux remonte aux civilisations minoenne et mycénienne, il y a plus de 3 600 ans (Cook, 1986 ; Theodoridou et al, 2013).

Argiles

Les minéraux argileux sont essentiellement des silicates d'aluminium hydratés ayant une structure en forme de feuille ou de tige et une très petite taille de particules (<2 µm). L'eau présente dans les argiles peut être adsorbée, intercalaire ou liée. Différents types d'argiles peuvent contenir des quantités importantes de magnésie, d'alcalins et d'oxyde de fer.

Autres sols

Les schistes qui sont des roches sédimentaires obtenues à partir d'argiles soumises à une forte pression de couverture ont une composition similaire à celle des argiles dont ils sont dérivés.

Les sols calcifiés latéritiques et bauxitiques riches en oxyde de fer et en oxyde d'aluminium réagissent avec la chaux bien qu'ils ne contiennent pas une quantité appréciable de silice (Cook, 1986b; Marwan et al., 1992; Péra et Momtazi, 1992). 1992).

Déchets de verre

La quantité mondiale de déchets de verre est estimée à environ 14 millions de tonnes par an (Jani et Hogland, 2014). Sa teneur élevée en silice (> 70 %) et sa nature amorphe en font un adjuvant minéral possible pour le ciment et le béton.

Rejets de briques et de tuiles

Les briques d'argile finement broyées obtenues à partir des déchets de brique d'argile et de fabrication de tuiles ou de maçonnerie démolie peuvent être utilisées comme adjuvant minéral dans le béton (O'Farrell et al., 1999; Turanlı et al., 2003; Bektaş et al., 2008; Bektaş and Wang, 2012; Pereira-de-Oliveira et al., 2012).

Déchets de pierre

Les substances en poudre obtenues en tant que déchets de broyage ou de coupe de diverses industries de la pierre ont été essayées pour être utilisées comme adjuvants minéraux dans le béton. Le calcaire (Felekoğlu, 2007), la calcite (Temiz et Kantarcı, 2014), le marbre (Corinaldesi et al., 2010), le granit (Vijayalakshmi et al., 2013) et les poussières de basalte (Laibao et al., 2013).

Déchets agricoles

La plupart des résidus agricoles s'ils sont utilisés comme combustible, leurs cendres peuvent fournir des matériaux pouzzolaniques appropriés pour une utilisation dans le ciment et le béton. En plus de la balle de riz, les résidus de palmiers à huile, d'épis de maïs, de bagasse et de feuilles de bambou sont d'autres matériaux qui ont récemment fait l'objet d'une étude sur leur potentiel pouzzolanique (Jayant, 2013)

II.4. EFFETS DES AJOUTS SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES

II.4.1. Amélioration de l'ouvrabilité

Si nous ajoutons une quantité d'une fine poudre à un béton, nous diminuons le ressuage et la ségrégation dans ce béton, en diminuant le volume des vides. L'utilisation des cendres volantes ou du laitier diminue le besoin en eau d'un béton pour obtenir une certaine consistance.

Pour cette même consistance, l'utilisation de poudres ayant une très grande surface spécifique, comme les fumées de silice, tend à augmenter la quantité d'eau nécessaire.

La demande en eau et la maniabilité d'un béton contenant des ajouts minéraux dépendent de leur forme et de la granulométrie des particules. La norme ASTM C 618 limite la quantité des particules $> 45 \mu\text{m}$ à un maximum de 34 %.

II.4.2. Chaleur d'hydratation

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.

La chaleur d'hydratation des ajouts pouzzolaniques est égale à environ la moitié de celle du ciment Portland.

II.4.3. Développement des résistances

Bien que le développement des résistances soit lent, les résistances à long terme dépassent quelques fois celles du ciment Portland sans ajouts, à condition d'optimiser la quantité d'ajouts. Cette augmentation des résistances est due à l'affinage des pores et des grains ainsi qu'à l'augmentation de la quantité de C-S-H.

II.4.4. Durabilité

Par rapport au ciment Portland, les ciments aux ajouts pouzzolaniques ont une meilleure résistance aux acides et aux sulfates. Cela est dû à l'effet combiné d'une meilleure imperméabilité pour un même rapport E/L, et à une diminution de la quantité de CH.

Les sulfates peuvent détruire le béton en se combinant avec les aluminates du ciment pour former de l'ettringite expansive.

Les conditions pour que cette réaction se passe sont : la perméabilité du béton, la quantité de CH et la quantité d'aluminate dans le mélange.

À cause de leur bonne imperméabilité et surtout d'une faible quantité de CH, des bétons faits à partir de ciment au laitier résistent très bien à l'attaque des sulfates, malgré une quantité importante de C_3A dans le ciment.

Les ajouts pouzzolaniques tels que le laitier diminuent l'expansion des bétons qui se produit par réactions entre les alcalis du ciment et les granulats réactifs. Les alcalis sont piégés dans le C-S-H formé par l'ajout.

II.5. CIMENTS AVEC AJOUTS

Introduction

La substitution partielle du ciment par des additions est une pratique de plus en plus courante, aussi bien dans l'industrie cimentaire que sur chantiers et dans les bétons prêts à l'emploi. Les additions utilisées sont : les additions calcaires, siliceuses, les cendres volantes, les fumées de silice, la pouzzolane et les laitiers.

La norme ENV 197 stipule que : la désignation d'un ciment de type II couvre les ciments dans lesquels une fraction importante du clinker Portland d'un ciment de type I est remplacée par un second constituant principal. De tels ciments sont souvent appelés ciments composites, mélangés ou allongés, mais dans ENV 197, le premier terme est réservé aux ciments contenant plus d'un minéral supplémentaire. Le type II couvre un large éventail de compositions, englobant les ciments utilisés avec succès en Europe. À l'exception du calcaire broyé, tous les minéraux supplémentaires contribuent à la résistance du béton par réaction chimique et constituent des matériaux naturels à faible coût ou des sous-produits industriels. À l'exception de la fumée de silice (Gerry, 2011)

Le ciment (CEM II) obtenu en ajoutant au clinker de (20 à 35 %), avant broyage, d'autres additions donne naissance à un liant prouvant que l'utilisation d'ajouts cimentaires dans les industries du ciment et du béton présente des avantages techniques, économiques et écologiques.

- **Bénéfices fonctionnels.**

Les ajouts présentent une activité liante croissante avec leur quantité, leur finesse, leur composition minéralogique et le type de ciment influe également. En termes pratiques, cette activité liante se traduit par un gain de résistance.

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 (Anissa Bessa-Badreddine, 2004)

- L'incorporation des particules fines améliore la maniabilité et réduit la demande en eau (à l'exception des ajouts d'une grande finesse)
- 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.
 - Ils peuvent modifier la nature et la texture des hydrates formés.
 - Prise et durcissement pour les ajouts qui interviennent dans le processus réactionnel du ciment avec l'eau.
- **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.
 - **Bénéfices écologiques et environnementaux**
 - diminution de l'émission du CO₂ par l'industrie cimentière
 - élimination des sous-produits de la nature

La production d'une tonne de ciment Portland libère dans l'atmosphère une quantité quasi équivalente de gaz carboniques. De fait, le remplacement du ciment Portland par les ajouts cimentaires réduit d'autant les émissions de CO₂. En général, l'utilisation de cendres volantes et de fumées de silice comme ajouts cimentaires ne demande pas un traitement à forte intensité d'énergie. Le laitier, par contre, doit être granulé et sa granulation provoque l'émission d'environ 0,07 tonne de CO₂ par tonne de LGHF (laitier granulé de haut fourneau) produit. À cela, il faut ajouter les émissions de CO₂ causées par le transport des matériaux jusqu'au chantier de construction. Les études montrent que le transport (par camion et chemin de fer) d'une tonne d'ajouts cimentaires sur une distance de 1 000 km libère environ 0,022 tonne de CO₂. Il convient donc de considérer tous les paramètres avant d'établir les avantages écologiques des ajouts cimentaires sur le ciment (Dreux and Festa, 2007).

II.6. ASPECT NORMATIF DES CIMENTS AVEC AJOUTS MINÉRAUX

II.6.1. Spécifications standard ASTM et CEN relatives à l'utilisation d'ajouts minéraux dans le ciment et le béton

La norme européenne sur le ciment EN 197-1 (2012) spécifie le laitier granulé, la pouzzolane naturelle et calcinée, Les cendres volantes, la fumée de silice, le schiste calciné et la poudre de calcaire comme principaux constituants de quatre principaux types de ciment. En outre, tous ces matériaux peuvent également être utilisés en tant que constituants additionnels mineurs ne dépassant pas 5 % (en masse) dans les cinq principaux types de ciments.

La norme ASTM C 595 (2014) est une spécification pour les ciments hydrauliques mélangés contenant du laitier granulé, de la pouzzolane, du calcaire ou des combinaisons de ceux-ci avec du ciment Portland. Ces ciments ne contiennent pas d'autres matériaux, à l'exception des additifs entraînants, transformants et fonctionnels. Certains ciments mélangés incorporants du laitier peuvent contenir de la chaux hydratée (Tokyay, 2016). Les spécifications normalisées régissant l'utilisation des ajouts dans les ciments et les bétons sont présentées dans le tableau II.22

Tableau II.22 Normes ASTM et EN relatives à l'utilisation des ajouts minéraux dans le ciment et le béton (Tokyay, 2016).

ASTM	EN
Pour utilisation comme ingrédient de ciment	
ASTM C 595 Spécifications standard pour Ciments hydrauliques composés	EN 197-1 Ciment. Composition, Spécifications et critères de conformité pour les ciments courants
ASTM C 1157 Performance standard Spécification pour le ciment hydraulique	
Pour utilisation en tant que composant du béton	
ASTM C 618 Spécifications standard pour Cendres volantes de charbon et brutes ou calcinées Pozzolan naturel pour béton	EN 450-1 cendres volantes pour béton. Définition, Spécifications et critères de conformité
ASTM C 989 Spécifications standard pour Ciment de laitier pour béton et Mortiers	EN 13263-1 Fumée de silice pour béton. Définitions, exigences et Critères de Conformité
ASTM C 1240 Spécifications standard pour la fumée de silice utilisée dans le ciment mélanges	EN 15167-1 LGHF pour une utilisation dans le béton, Mortier et coulis. Les définitions, Spécifications et critères de conformité

II.6.2. Types de ciment avec ajouts selon leur composition

D'après leur composition les ciments constitués de clinker et des constituants secondaires sont classés selon la norme NF EN 197-1 qui définit 27 ciments courants regroupés en cinq types principaux et qui peuvent être résumés dans le tableau II.23

Tableau II.23. Les 5 types de ciments courants et leur composition (Cimbéton, 2009)

Type de ciment		Clinker %	Autres Constituants principaux	Constituants Secondaires %
Ciment Portland	CEM I	95-100	0	0-5
Ciment Portland composé	CEM II/A CEM II/B	80-94 65-79	S/D/P/Q/V/W/T/L/L L 6 - 20 21 - 35	0-5
Ciment de haut fourneau	CEM III	35-64	S : 36 - 95	0-5
Ciment pouzzolanique	CEM IV	45-89	D/P/Q/V/W : 11 - 55	0-5
Ciment au laitier et aux cendres	CEM V	20-64	S/P/Q/V/W : 36 - 80	0-5

II.6.3. Types de ciment avec ajouts en fonction de leur résistance normale

La norme EN 197-1 spécifie trois classes de résistance pour les ciments 32.5, 42.5 et 52.5 définies par la valeur de la résistance du ciment. Cette résistance correspond à la résistance mécanique à la compression mesurée à 28 jours sur éprouvettes de mortier conformément à la norme NF EN 196-1 et exprimée en MPa.

Tableau II.24. Classes de résistance des ciments courants (Cimbéton, 2009)

Classes de résistance	Résistance à la compression en MPa			
	Résistance à court terme		Résistance courante	
	2 jours	7 jours	28 jours	
32.5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32.5 R	≥ 10,0	-		
42.5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5
42.5 R	≥ 10,0	-		
52.5 N	≥ 10,0	-	≥ 52,5	
52.5 R	≥ 10,0	-		

II.6.4. Exigences physiques

Les ciments doivent satisfaire à diverses exigences physiques telles que :

- le temps de début de prise
- la stabilité ou expansion

Dont les valeurs à respecter sont fonction des classes de résistance.

Suivant les types de ciment, le temps de début de prise doit être supérieur à 45, 60 ou 75 minutes.

L'expansion se mesure suivant un essai normalisé (norme NF EN 196-3) avec les aiguilles de Le Chatelier. Il permet de s'assurer de la stabilité du ciment. L'expansion ne doit pas être supérieure à 10 mm sur pâte pure pour tous les ciments.

Tableau II.25. Temps de début de prise et stabilité des ciments (Cimbéton, 2009)

Classes de résistance	Temps de début de prise (min)	Stabilité (expansion) (mm)
32.5 N	≥ 75	≤ 10
32.5 R		
42.5 N	≥ 60	
42.5 R		
52.5 N	≥ 45	
52.5 R		

II.6.5. Exigences chimiques

Les exigences chimiques sur les ciments sont définies en termes de valeurs caractéristiques. Elles concernent en particulier :

- la perte au feu : < 5 %
- le résidu soluble : < 5 %
- la teneur en ions sulfate (SO_3^{2-}) : ≤ 3,5 % ou 4 % selon la classe de résistance
- la teneur en ions chlorure (Cl^-) : ≤ 0,10 %

II.6.6. Exigences d'utilisation des ajouts minéraux selon la norme EN 197-1

Les exigences de la norme EN 197-1 pour l'utilisation des ajouts minéraux comme composants du ciment sont énumérées dans le tableau II.26.

Tableau II.26. Exigences de la norme EN 197-1 (2012) relatives aux ajouts minéraux utilisés dans les ciments (Tokuy, 2016)

Ajouts minéraux	Exigences
S : Laitier granulé de hauts fourneaux	<ul style="list-style-type: none"> teneur en phase vitreuse $\geq 2/3$ (en masse) $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 \geq 2/3$ (en masse) $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 \geq 1,0$ (en masse)
P : Pouzzolane naturelle	<ul style="list-style-type: none"> SiO_2 réactif $\geq 25\%$ (en masse)
Q : Pouzzolane naturelle calcinée	
V : Cendres volantes siliceuses	<ul style="list-style-type: none"> SiO_2 réactif $\geq 25\%$ (en masse) CaO réactive $< 10\%$ (en masse) CaO gratuite $< 1\%$ (en masse) CaO gratuite = 1,0 % – 2,5 % est acceptable si Le Chatelier expansion de 30: 70 (en masse) FA: CEM I coller est < 10 mm LoI peut-être comprise entre 0 % et 5 % (catégorie A) 2 % à 7 % (catégorie B) 4 % à 9 % (catégorie C)
W : Cendres volantes calcaires	<ul style="list-style-type: none"> CaO réactive $\geq 10\%$ (en masse) Pour CaO réactive = 10 % à 15 %, SiO_2 réactif $\geq 25\%$ Pour CaO réactive $> 15\%$, compression de 28 jours résistance du mortier FA ≥ 10 MPa Expansion Le Chatelier de 30: 70 (en masse) FA: CEM I coller devrait être < 10 mm
T : schiste calciné	<ul style="list-style-type: none"> résistance à la compression de mortier de schiste calciné pendant 28 jours ≥ 10 MPa Expansion Le Chatelier de 30: 70 (en masse) schiste calciné: la pâte CEM I doit être < 10 mm
L, LL : calcaire	<ul style="list-style-type: none"> $\text{CaCO}_3 \geq 75\%$ (en masse) teneur en argile $\leq 1,2$ g / 100 g Teneur en carbone organique total (TCO) $\leq 0,5\%$ pour L et $\leq 0,2\%$ pour LL
D : Fumées de silice	<ul style="list-style-type: none"> SiO_2 amorphe $\geq 85\%$ (en masse) Si élémentaire $\leq 0,4\%$ (en masse) LoI $\leq 4\%$ (en masse) Surface spécifique (BET) $\geq 15\,000$ m² / kg

* SiO_2 réactif est la partie de silice qui est dissoute après avoir été traitée avec HCl, puis dans une solution bouillante de KOH.

* La CaO réactive est la partie de la chaux qui réagirait pour former des hydrates de silicate de calcium et des hydrates d'aluminate de calcium.

- * La LoI des cendres volantes provient principalement du carbone non brûlé. Les plages de LoI admissibles pour les cendres volantes sont divisées en trois catégories afin d'aider les consommateurs à prendre les précautions nécessaires avec les bétons à air entraîné.

II.6.7. Liant équivalent et coefficient de prise en compte

La norme XP P 18-305 (Version août 1996) définit le rapport $K=C/A$ qui garantit que les performances sont conservées pour une substitution maximale de ciment (teneur massique C) par la quantité d'additions (teneur d'additions A). La valeur maximale A est définie par le rapport $A/(A+C)$ précisé par la norme suivant le type d'environnement.

Le liant équivalent, constitué de ciment CEM I et d'une addition normalisée, est défini par EQ49 :

$$L = C + K.A \quad \text{ÉQ. 49}$$

C : quantité de ciment CEM I (en kg/m³) ;

A : quantité d'additions prise en compte (en kg/m³) ;

K : coefficient de prise en compte.

Cette nouvelle approche est assez régulièrement adoptée pour les bétons conformes à la norme (dans ce cas, le producteur de béton applique le coefficient forfaitaire et limite sa substitution conformément à la norme) et pour les bétons de marque (le producteur optimise sa substitution en fonction du coût et de la seule résistance mécanique à 28 jours).

II.7. ACTIONS DES AJOUTS SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES

L'action des ajouts sur les propriétés des matériaux cimentaires consiste à porter des modifications significatives de natures différentes avec des mécanismes complexes, ce pendant plusieurs recherches (Nonat, 1994; Baron and Olivier, 1996; Uchikawa, Hanehara and Hirao, 1996; Mounanga, 2003; Lawrence, Cyr and Ringot, 2005) s'alignent pour résumer trois effets principaux des ajouts dans la matrice cimentaire.

Un effet **granulaire** agissant sur les propriétés rhéologiques et la compacité de la structure à l'état frais et durci, un effet **physico-chimique** et **microstructural** agissant sur le processus d'hydratation et un effet dû à l'**activité chimique** propre à certains ajouts en milieu cimentaire au cours de l'hydratation.

II.7.1. Effet granulaire

L'effet granulaire agit dès le malaxage sur toutes les étapes de la mise en œuvre des matériaux cimentaires avec additions. L'effet granulaire concerne toutes les modifications causées par la présence des particules d'additions minérales très fines ou ultrafines au niveau du squelette granulométrique du mélange cimentaire frais en présence d'eau et éventuellement des adjuvants. Ces modifications sont dues à la capacité d'empilement des particules d'additions avec les autres grains solides du mélange et d'autre part de l'intensité des frictions intergranulaires d'addition et grains solides du mélange. Ce qui influe, qu'il soit favorable ou défavorable sur le serrage des particules et leurs arrangements dans le squelette granulaire, par conséquent sur (Anissa Bessa-Badreddine, 2004):

- La demande en eau pour une consistance donnée et les délais de prise
- Les paramètres rhéologiques, viscosité et seuil de cisaillement
- Le processus d'hydratation
- Développement de l'intensité de l'effet physico-chimique et microstructural
- La porosité et les performances mécaniques.

II.7.2. Effet physico-chimique et microstructural

L'effet physico-chimique et microstructural est dû aux modifications causées par la présence des particules d'ajouts minéraux sur le processus d'hydratation du ciment et par conséquent sur la nature des produits hydratés et leurs structurations (Neville, 2000)

1. Les additions jouent le rôle de sites de nucléation préférentiels au cours des réactions d'hydratation du ciment, permettant une meilleure répartition des hydratés et conduisent à une structuration plus efficace de la matrice cimentaire (Anissa Bessa-Badreddine, 2004)

– Les additions calcaires, favorise l'hydratation du C_3S dès le premier instant et ceci d'autant que les particules sont fines et que la quantité de $CaCO_3$ est importante (15 à 20%) (Caré *et al.*, 2000)

– Les additions siliceuses pourraient constituer de sites de nucléation notamment pour la cristallisation des cristaux de Portlandite.

– La présence influe la cinétique d'hydratation et provoque une accélération des réactions d'hydratation du ciment autant que les particules sont plus, notamment au jeune âge (Caré *et al.*, 2000) et peut être négligeable à 28 jours (Husson, 1991).

Par conséquent, l'effet physico-chimique et microstructural des ajouts minéraux, agit essentiellement sur l'évolution des résistances mécaniques au jeune âge et sur les propriétés physiques et microstructurales des matériaux cimentaires à l'état durci (Anissa Bessa-Badreddine, 2004).

II.7.3. Effet chimique

L'effet chimique des ajouts minéraux réside dans leurs propriétés pouzzolaniques et/ou hydrauliques, qui consiste en leurs pouvoirs de réagir avec l'eau et les constituantes anhydres ou hydratés du ciment pour donner naissance à des produits hydratés stables qui contribuent au développement des résistances mécaniques aux mêmes titres que les produits hydratés du ciment. Cet effet est bénéfique est fonction de plusieurs paramètres et peut se manifester à différents âges en fonction de la composition chimique ou minéralogique de l'ajout, de la surface spécifique et du type de ciment.

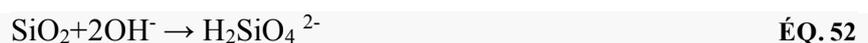
II.7.3.1.1. Effet chimique des ajouts pouzzolaniques (Activité pouzzolanique)

L'activité pouzzolanique concerne principalement les cendres volantes siliceuses, les fumées de silice, la pouzzolane ou le métakaolin et les schistes calcinés. La silice amorphe présente dans ces ajouts minéraux réagit, en présence d'eau, avec la Portlandite formée durant l'hydratation du ciment (EQ.43), pour former des silicates de calcium hydratés C-H-S (EQ.44). La réaction pouzzolanique est représentée par le mécanisme suivant (Amouri, 2009).

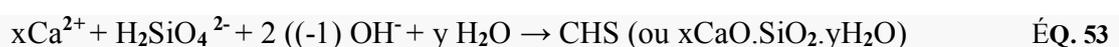


D'où la réaction pouzzolanique (EQ.44) se déroule suivant un mécanisme de réactions de dissolution (EQ.45) et de précipitation (EQ.46).

la dissolution de la silice selon l'équation (43) (Saillio, 2013):

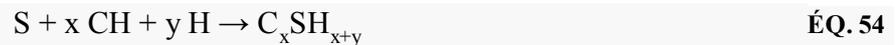


La présence de calcium Ca^{2+} produit de la dissolution de la Portlandite, conduit à la précipitation de C-S-H selon l'équation (44) (Jean-Pierre and Angélique, 2008):



Cependant, l'équation bilan de ces réactions de dissolution et précipitation est souvent appelée réaction pouzzolanique en référence au ciment romain constitué d'un mélange de chaux et de pouzzolanes. Il convient de se souvenir que ce n'est qu'un bilan de deux réactions et que ce n'est

pas «la Portlandite qui réagit avec la silice» comme c'est souvent énoncé. La réaction pouzzolanique bilan est ainsi représentée (Anissa Bessa-Badreddine, 2004) :



Typiquement, le rapport C/S (x/y dans l'équation 47) du CSH qui se forme à partir de cette réaction sera inférieur au rapport C/S mesuré pour le CSH dans du ciment Portland hydraté sans pouzzolane (EQ.54) et la différence variera en fonction de l'âge, le type et la quantité de la pouzzolane.(Helmuth, 1987).

L'activité pouzzolanique d'un matériau définit la capacité de ce matériau à réagir avec l'hydroxyde de calcium. Cette activité comporte deux composants: le premier est la quantité totale de CH avec laquelle le matériau peut être combiné et le second est la vitesse à laquelle la réaction avec CH se produit. (Massazza, 1998) affirme qu'il est généralement admis que la quantité totale de CH avec laquelle une pouzzolane peut être combinée dépend des facteurs suivants:

- Nature des phases réactives dans la pouzzolane
- Contenu de ces phases
- teneur en SiO₂ de ces phases
- ratio CH / pouzzolane du mélange
- durée de cure

D'autre part, la vitesse de la réaction avec CH dépendra de:

- Surface spécifique de la pouzzolane
- Rapport eau/solide du mélange
- Température

2. D'autre part, l'alumine présente dans les pouzzolanes réagit également avec le CH issu du ciment de Portland et pourrait produire diverses phases, les principales étant la strätlingite ou la géhlénite hydratée (C₂ASH₈), un hydrogarnet (C₃AH₆) et d'autres composés d'aluminates de calcium hydratés (C₄AH₁₃), d'ettringite (C₃A·3CS·H₃₂), de monosulfoaluminate de calcium (C₃A·CS·H₁₂) et de carboaluminate de calcium (C₃A·CC·H₁₂) (Thomas, 2013).

D'après Reeves et al (Reeves, Sims and Cripps, 2006) on peut classer les ajouts minéraux selon leurs réactivités pouzzolaniques (mg de Ca(OH)_2 /g de matériau) comme suit: métakaolin (1000), cendres volantes (875), fumée de silice (427) et laitiers de hauts fourneaux (300) (Saillio, 2013).

II.7.3.1.2. Effet chimique des ajouts potentiellement hydrauliques (Activité hydraulique)

Le laitier est principalement constitué de (90 % et plus) de différents oxydes: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO : chaux, silice, alumine, magnésie et petite quantité d'oxyde de fer (C-S-A-M-F). Il contient également du soufre élémentaire sous forme de sulfate de calcium et contenant en quantité insignifiante des oxydes. TiO_2 , MnO , FeO et les sulfures CaS , MnS , FeS . (Bijen, 1996).

La composition chimique du laitier est schématisée par la formule $\text{C}_5\text{S}_3\text{A}$ reflétant la répartition courante des 3 oxydes (Galal, Taha and Helmy, 1990)

La solubilité de ces laitiers dans l'eau est trop faible pour conduire à des solutions sursaturées, par rapport aux hydrates du ciment. Ils doivent donc être activés pour faciliter leur dissolution notamment par un pH basique (pH de la solution interstitielle dépasse 11,5) (Jayant, 2013) ou du gypse (Michel, 2009). Si l'hydratation du clinker associé au laitier donne une solution suffisamment basique, le laitier peut se dissoudre. La silice du laitier aboutit à la formation de C-S-H, l'alumine à des aluminates de calcium. La réaction simplifiée d'activation du laitier est résumée par les équations (55 et 56) :



Les oxydes (Al_2O_3 et CaO) augmentent l'activité hydraulique des laitiers tandis que l'oxyde (SiO_2) la fait diminuer, l'augmentation de MgO jusqu'à 18 % est favorable, car il n'y a pas le risque de gonflement de MgO libre pendant l'hydratation, contrairement au ciment Portland. La teneur élevée des (Al_2O_3) donne un développement de la résistance, celle des oxydes de titane et de protoxyde de manganèse est limité et la teneur en (FeO) est assez petite, n'ayant pas d'effet considérable sur la qualité du laitier, une faible quantité des sulfures de calcium jusqu'à 7 % accroît peu l'activité du laitier (Galal, Taha and Helmy, 1990)

II.7.3.1.3. Effet chimique de l'ajout calcaire (Formation des carboaluminates)

Le calcaire à été considéré pendant plusieurs années comme étant un ajout inerte dont son rôle est limité à l'activation de la cinétique d'hydratation et joue un rôle de sites de nucléation, cependant, plusieurs auteurs se sont penchés sur l'hydratation du ciment en présence de filler calcaire. Ils ont été prouvés que les additions calcaires ne sont pas totalement inertes puisque, la calcite réagit avec les aluminates du ciment (C_3A , C_4AH_{13}) en présence d'eau pour former un monocarbonate de calcium hydraté du type $C_3A.CaCO_3.11H_2O$, cristallisant en fines plaquettes hexagonales (Amouri, 2009).

II.8. PROPRIÉTÉS DES CIMENTS AVEC AJOUT À TRAVERS LA LITTÉRATURE

Dans cette partie on essaie de rendre compte de quelques résultats de la littérature sous les aspects suivants : rhéologique et ouvrabilité, physico-chimique, et microstructural, mécanique et durabilité. Cette bibliographie n'est pas exhaustive n'est déterminante, mais il s'agit de montrer l'effet des ajouts minéraux sur les différentes propriétés des matériaux cimentaires.

II.8.1. Les ajouts et les propriétés rhéologiques

II.8.1.1. Aperçu théorique sur la rhéologie

La rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux sous l'influence des forces qui leur sont appliquées. La déformation et l'écoulement sont en fait les conséquences de mouvements relatifs des particules d'un corps les unes par rapport aux autres. (Chong, 1995)

Modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques sont des outils mathématiques utilisés pour caractériser le comportement d'un matériau lors de son écoulement. Le choix du modèle est justifié par le type de matériau étudié ainsi que la vitesse de déformation à laquelle le matériau est soumis. De nombreux modèles rhéologiques ont été proposés depuis le début de l'étude de la rhéologie. Plusieurs études ont permis de lier divers modèles rhéologiques déjà existants aux matériaux cimentaires.

Tableau II.27. Modèles rhéologiques (Abdelbaki *et al.*, 2009)

Différents modèles rhéologiques	Equation caractéristique
Modèle Newtonien	$\tau = \eta_p \dot{\gamma}$
Modèle de Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$
Modèle de Casson	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty + 2(\tau_0 \eta_\infty)^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$
Modèle de Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad n < 1$
Modèle de Von-Berg	$\tau = \tau_0 + b \sin h^{-1}(\dot{\gamma}/c)$
Modèle de Sisko	$\tau = a \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^c \quad c < 1$
Modèle de Robertson-Stiff	$\tau = A (\dot{\gamma} + B)^c$
Modèle d'Eyring	$\tau = a \sin h^{-1}(b \dot{\gamma})$
Modèle d'Atzeni et al	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + b \sin h^{-1}(\dot{\gamma}/c)$

1. Modèle newtonien

Un fluide parfait est souvent représenté par une corrélation linéaire, équation, qui est caractérisée essentiellement par une proportionnalité entre contrainte et vitesse de cisaillement, tel qu'illustré à la figure II.27. On parle alors d'un fluide newtonien (EQ.57) (Crépault, 2012)

$$\tau = \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad \text{ÉQ. 57}$$

τ : Contrainte de cisaillement (Pa)

η_{pl} : Viscosité (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement (s^{-1})

2. Modèle de Bingham

Dans l'étude du béton frais, c'est le modèle de Bingham qui apparaît dans la majorité des études comme un bon compromis entre complexités du matériau et la réalisation d'une mesure expérimentale représentative. Ce modèle permet une bonne représentation du comportement rhéologique d'un béton frais.

Le modèle rhéologique de Bingham est donc le modèle rhéologique (EQ.58) le plus couramment employé dans le domaine des matériaux cimentaires (Tattersall et Banfill, 1983). Ce modèle est utilisé pour des fluides qui sont caractérisés par la présence d'un seuil de cisaillement. Ce seuil de cisaillement « τ_0 » est défini comme la contrainte minimale à appliquer au fluide afin d'initier

l'écoulement. La viscosité plastique (η_{pl}) est décrite par le quotient de la variation de contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement (EQ.57).

$$\tau = \tau_0 - \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad \text{ÉQ. 58}$$

τ : Contrainte de cisaillement (Pa)

τ_0 : Seuil de cisaillement (Pa)

η_{pl} : Viscosité plastique (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement (s⁻¹)

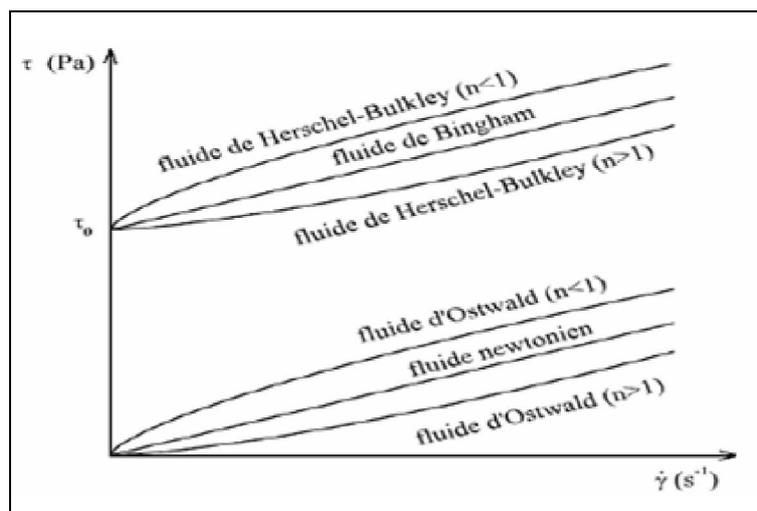


Figure II.21. Différents comportements d'écoulement (Abdelbaki *et al.*, 2009)

Seuil de cisaillement

Le seuil de cisaillement τ_0 est la contrainte de cisaillement minimale pour initier l'écoulement d'un matériau ou le stopper. En dessous du seuil de cisaillement, le matériau se comporte comme un solide élastique et ne s'écoule pas (Helnan-Moussa, 2009).

Viscosité

La viscosité dynamique η_{pl} ou viscosité apparente du fluide caractérise la facilité plus ou moins grande de déplacement (diffusion) d'une molécule dans un environnement encombré par d'autres molécules (friction). C'est la caractéristique du fluide qui engendre des forces de frottement lorsque ce dernier est mis en écoulement. Mathématiquement, elle est définie comme le rapport entre contraintes de cisaillement et vitesse de cisaillement ou taux de cisaillement (Helnan-Moussa, 2009)

Thixotropie

Après avoir dépassé le seuil de cisaillement, le matériau commence à s'écouler. Si l'effort nécessaire pour maintenir un écoulement constant diminue en fonction du temps (ou si l'écoulement s'accélère en fonction du temps à effort constant), on dit que ce matériau est **thixotrope**. Dans le cas contraire, on dit qu'il est **antithixotrope**. Ces deux phénomènes sont caractérisés dans la figure II.22. Il faut noter que la thixotropie, ainsi qu'antithixotropie, sont définies comme étant des phénomènes réversibles (Chong, 1995).

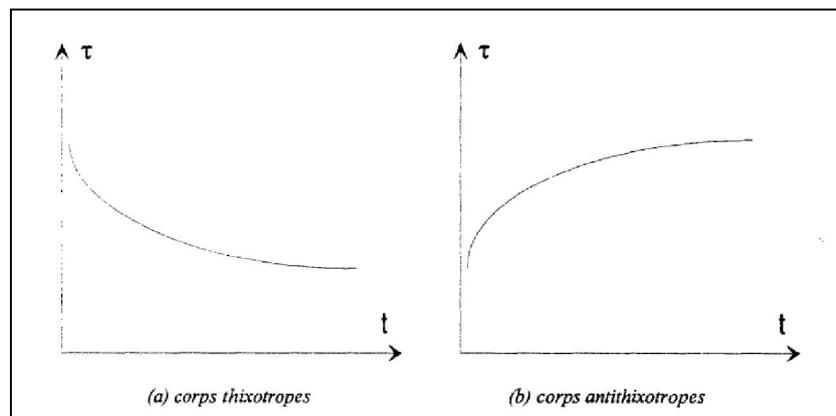


Figure II.22. Phénomènes thixotrope et antithixotrope (Chong, 1995)

II.8.1.2. Propriétés rhéologiques dans la littérature

Un mélange de béton qui ne peut pas être mis en place et compacté correctement ne présentera probablement pas les caractéristiques mécaniques et de durabilité souhaitées à un âge ultérieur. Au contraire, le béton frais qui peut être réalisable pour un certain travail peut ne pas l'être pour un autre. Par conséquent, l'ouvrabilité doit toujours être liée au type de construction et à la méthode de placement, au compactage et finition (Mehta et Monteiro, 2006).

À cette considération la caractérisation rhéologique des pâtes de ciments à base d'ajouts minéraux peut contribuer à une bonne compréhension du comportement et des paramètres rhéologiques (viscosité et seuil de cisaillement), notamment que l'estimation des paramètres rhéologique est primordiale pour la production d'un mortier ou d'un béton de bonne qualité. Étant donné que plusieurs recherches (Park, Noh and Park, 2005) ont rapporté que l'utilisation des additions contribue à augmenter la maniabilité à l'état frais, densifier la microstructure et développer les propriétés mécaniques dues à leurs propriétés hydrauliques latentes et à la réaction pouzzolanique, respectivement (Mansour, 2010).

Le laitier:

- Bien que les particules de laitier soient de forme angulaire, elles ont des surfaces dures et lisses. Par conséquent, leur absorption d'eau beaucoup plus faible, le cas échéant, par rapport aux particules de ciment Portland, rend la demande en eau du béton avec laitier inférieure à celle du béton au ciment Portland. La réduction des besoins en eau pour une ouvrabilité constante est influencée par la quantité de laitier, la quantité totale d'ajout et par la distribution granulométrique du laitier et du ciment Portland utilisés. En règle générale, la réduction des besoins en eau ne dépasse pas environ 5 % (Tokyay, 2016).
- Le laitier présente des caractéristiques intéressantes en tant qu'addition minérale surtout par rapport à la constance de sa composition chimique. D'après Park *et al.*, le remplacement d'une partie du ciment par des laitiers de hauts fourneaux en présence de superplastifiant permet globalement de réduire le seuil de cisaillement et la viscosité des pâtes de ciment (Park, Noh and Park, 2005).
- Résumé que : Il a été constaté que le mortier à base de laitier présente un bon comportement rhéologique et mécanique que celui à base de pouzzolane. La structure vitreuse des particules du laitier et sa faible finesse comparativement à celle de la pouzzolane ont permis de réduire considérablement le besoin en eau ainsi que la chaleur d'hydratation tout en améliorant les résistances mécaniques. Une résistance mécanique élevée (de l'ordre de 70 MPa) par ajout de 25 % de laitier, sous forme de substitution au ciment, a été atteinte (M. N. Oudjit *et al.*, 2011).
- La viscosité des mortiers augmente avec la présence de la pouzzolane naturelle par contre le laitier et le calcaire entraînent une légère diminution même sans superplastifiant. De plus, l'effet du laitier est le plus important lorsque son taux de substitution atteint 20 %. Cependant, les autres ajouts sont plus sensibles à la présence des superplastifiants. Une augmentation du dosage de superplastifiant PC de 0 à 0,4 % diminue le seuil de cisaillement (Helnan-Moussa, 2009)

Pouzzolane:

- On sait depuis longtemps que les pouzzolanes naturelles augmentent la demande en eau des pâtes, des mortiers ou des bétons pour une consistance spécifiée (Davis et al, 1935). Le besoin en eau augmente avec le niveau croissant de remplacement du PC et avec une finesse croissante (Tokyay 2016).
- Une étude qui a été menée par Mansour et al, a permis de mettre en évidence l'existence d'un taux optimal de 10 % de pouzzolane qui engendre la meilleure fluidité et donc le meilleur

comportement en écoulement des pâtes. La viscosité qui diminue en fonction du gradient de cisaillement, pour les pâtes contenant les taux de 5 % PZ et 10 % PZ comparée à la viscosité de la pâte de contrôle. De plus, toutes les pâtes cimentaires présentent un comportement rhéoépaississant pour des vitesses de cisaillement élevées (Mansour *et al.*, 2010a).

– L'effet des pouzzolanes naturelles sur l'ouvrabilité et la demande en eau varie considérablement, dépendant principalement de la propriété (taille, forme et texture de la surface) du matériau. De nombreuses pouzzolanes naturelles sont poreuses et peuvent augmenter la demande en eau en raison de l'eau absorbée par la pouzzolane. Cependant, l'eau absorbée n'augmente pas la porosité du béton et peut être disponible pour l'hydratation une fois que le béton est durci. Le métakaolin a peu d'effet sur la demande en eau lorsque le taux de remplacement est faible (environ 5 %), mais, tout comme la fumée de silice, nécessite l'utilisation d'adjuvants réducteurs d'eau ou superplastifiants à des niveaux de remplacement plus élevés (Thomas, 2013).

Calcaire:

– De nombreux chercheurs ont découvert que l'utilisation de la poudre de calcaire dans le ciment réduisait la demande en eau (Ellerbrock *et al.*, 1985; Sprung et Siebel, 1991; Schmidt, 1992; Opoczky, 1993a, b; Tsivilis *et al.*, 1999; Erdoğan, 2002; Inan Sezer, 2007) bien que plusieurs études aient indiqué le contraire (Dhir *et al.*, 2007; Tosun *et al.*, 2009). Néanmoins, l'évolution de la demande en eau n'a pas été jugée trop importante. Une étude récente sur l'effet combiné de la teneur en poudre de calcaire et de la finesse du ciment des ciments mélangés enterrés et mélangés séparément avait révélé que sur les six ciments mélangés étudiés, un seul avait légèrement augmenté la demande en eau (0,4 %), alors que la demande en eau eût été réduite le reste par rapport aux ciments Portland de contrôle de la même finesse Blaine. De plus, l'évolution de la demande en eau était inférieure à 3 % pour tous les ciments (Tokyay, 2016).

Cendres volantes et fumée de silice :

– Parmi les six mélanges minéraux différents testés, les cendres volantes ultrafines (UFFA) ont été déterminées pour donner les meilleurs résultats en réduisant la limite d'élasticité et la viscosité (Ferraris, Obla and Hill, 2001).

– L'influence favorable des cendres volantes sur les besoins en eau du béton pour une ouvrabilité déterminée a été établie dès 1937 (Davis *et al.*, 1937).

Depuis lors, de nombreux enquêteurs l'ont vérifié (Dhir, 1986; von Berg et Kukko, 1991). Toutefois, la demande en eau d'un certain type de cendre volante (FA), ainsi que ses effets rhéologiques sur le béton, dépend de nombreux facteurs, dont le plus important est sa quantité, sa finesse, la forme de sa particule et sa perte au feu (von Berg et Kukko, 1991).

– L'utilisation d'ajouts minéraux améliore également la cohésion et réduit la ségrégation du béton. Ces effets sont particulièrement apparents dans le béton avec des niveaux modérés de fumée de silice (5 à 10 %) ou relativement élevés en cendres volantes (> 30 %) ou en laitier (> 50 %), ce qui permet d'utiliser du béton à fort affaissement sans ségrégation. La forme particulière sphérique des cendres volantes lubrifie également le mélange, ce qui facilite le pompage et réduit l'usure des équipements (Best et Lane, 1980).

– La demande en eau du béton contenant de la fumée de silice (FS) est supérieure à celle du béton témoin sans FS. L'augmentation des besoins en eau devient plus prononcée à mesure que la quantité de SF utilisée augmente (Carette et Malhotra, 1983; Mehta, 1986a; Scali et al., 1987). L'augmentation de la demande en eau est essentiellement due à la très grande surface spécifique de SF.

II.8.2. Les ajouts et les propriétés physico-chimiques et microstructurales

D'après Jayant, le C-S-H formé par l'hydratation secondaire d'ajouts minéraux remplit les pores de la pâte de ciment durcie, ce qui rend la structure plus fine et plus dense. La réduction résultante de l'effet de tassement créé par les particules d'ajouts minéraux n'ayant pas réagi contribue à la densification et à la réduction conséquente de la perméabilité des matériaux cimentaires (Jayant, 2013). A nos jours, il est donc plus à démontrer que les additions minérales jouent un rôle de sites de nucléation préférentiels au cours des réactions de ciment, permettant une meilleure répartition des produits hydratés et conduisant ainsi à une structuration plus efficace de la matrice cimentaire.

La microstructure et la porosité:

De nombreuses propriétés macro des systèmes cimentaires sont fortement liées à la microstructure. La porosité et la zone de transition interstitielle (ZTI) jouent un rôle déterminant dans la résistance. L'incorporation d'ajouts minéraux influence sûrement la porosité, la taille des pores et les caractéristiques de la zone de transition.

Des tests (Tokyay, 2016) de porosimétrie au mercure (MIP) effectués sur quatre séries de bétons, béton témoins et bétons de laitier, fumée de silice et métakaolin incorporés par (remplaçant 10 % de la masse de CP) ont révélé que le volume total de l'intrusion était moins présent dans les bétons contenant des ajouts minéraux que dans un béton contrôle testé à tous les âges entre 3 et 180 jours. La réduction de la porosité totale a été attribuée à la densification de la pâte à la fois par un effet de remplissage des pores et par des réactions pouzzolaniques. En outre, les ajouts minéraux ont entraîné un raffinement des pores, en particulier à des âges supérieurs à 28 jours (Duan et al., 2013). Il a été constaté que les trois ajouts minéraux utilisés développent une zone de transition densifiée, ce qui entraînait une amélioration de la microdureté de la zone de transition. Dans une autre étude, l'influence des cendres volantes sur l'orientation de CH dans la zone de transition a été étudiée et il a été constaté que l'orientation préférentielle des cristaux de CH était beaucoup moins importante dans les bétons FA que dans le béton PC (Jiang, 1999).

L'effet des ajouts minéraux sur la microstructure a été également montré à travers différents travaux expérimentaux. Itim et d'autres auteurs (Itim, Ezziane and Kadri, 2010) ont montré que la microstructure a été bien améliorée en présence du calcaire et d'un taux modéré du laitier tandis qu'elle reste normale avec la pouzzolane naturelle, le taux de substitution inférieur à 10 %, des ajouts actifs, conduit à une production supplémentaire des hydrates.

D'après (Manmohan et Mehta, 1981). À 28 jours, le remplacement partiel du ciment par 30 % de cendres volantes entraîne une porosité plus élevée et un volume plus important de pores plus grands (macropores). À 1 an, la structure des pores de la pâte de cendres volantes est plus raffinée que celle de la pâte de ciment ordinaire (100 % de ciment Portland (PC) (Taylor, 1997). D'autres études rapportées par Thomas (Thomas, 2016) ont montré que : une charge inerte (carbonate de calcium précipité) de finesse apparemment similaire à celle de la fumée de silice, qui, lorsqu'elle était utilisée à un taux de remplacement de 12 %, améliorait quelque peu la structure des pores, mais pas dans la même mesure que le même niveau de fumée de silice, indiquant que la réaction pouzzolanique est en grande partie responsable du raffinement de la structure des pores. Les pâtes contenant 40 % de laitier. L'utilisation de ces matériaux pour remplacer partiellement le ciment de Portland se traduit également par une amélioration importante de la structure des pores en termes de réduction du volume de macropores. Les pouzzolanes naturelles absorbent le CH, y compris celui produit par le ciment Portland, avec la formation de produits similaires à ceux formés lors de l'hydratation de ce dernier.

La chimie de l'hydratation :

Dans cette étude, l'hydratation des ciments Portland quaternaires contenant du laitier de haut fourneau, des cendres volantes et du calcaire, ainsi que la relation entre les types et les contenus de matériaux de synthèse supplémentaires et l'assemblage d'hydrates ont été étudiées à des âges allant jusqu'à 182 jours par rayons X analyse par diffraction et thermogravimétrie. Deux teneurs en laitier de 20 et 30 % en poids ont été étudiées dans des mélanges contenant des cendres volantes et/ou du calcaire avec un remplacement du ciment de 50 % en poids. Les résultats ont montré la présence de C – S – H, de Portlandite et d'ettringite. Dans les échantillons sans calcaire, du monosulfate s'est formé; en présence de calcaire, le monocarbonate était présent à la place. L'addition de 5 % en poids de calcaire a conduit à une résistance à la compression plus élevée après 28 jours que celle observée pour les ciments à teneur en calcaire inférieure ou supérieure. Globalement, la présence de cendres volantes n'a que peu d'influence sur l'assemblage d'hydrates (Schöler *et al.*, 2015)

Une étude de Jayant (Jayant, 2013), résume l'effet des ajouts sur la réactivité comme suit :

- L'hydratation des cendres volantes (CV) dépend de l'alcalinité de la solution de pores et ne commence donc pas avant 7 jours environ. Ainsi, la libération de chaleur due à l'hydratation des CV peut ne pas être envisagée à un âge précoce, en particulier pour le bétonnage en masse.
- La réactivité du laitier (BFS) augmente avec l'augmentation de la teneur en A (alumine Al_2O_3), jusqu'à 15 %. La composition chimique optimale du laitier a $A > 10,5 \%$ et $C > 40 \%$.
- L'ajout de fumée de silice accélère l'hydratation du ciment et la réaction pouzzolanique commence également relativement tôt et se déroule à un rythme plus rapide, par rapport à d'autres adjuvants minéraux. On peut noter que, dans la plupart des cas, la fumée de silice est ajoutée en petite quantité en tant que constituant supplémentaire du béton, contrairement aux autres adjuvants minéraux ajoutés pour remplacer le ciment.
- Le béton contenant du MK est susceptible de générer un taux de génération de chaleur plus élevé que celui du PC, en raison de son activité pouzzolanique élevée; les mélanges ternaires avec d'autres mélanges de minéraux peuvent atténuer cet effet dans une certaine mesure (Jayant, 2013).
- La stœchiométrie des hydrates obtenus durant le processus d'hydratation des matériaux cimentaires à base de laitier dépend de la quantité de calcium instantanément disponible et fournie par la Portlandite produite par l'hydratation clinker ou du laitier anhydre (Kolani, 2012)

- Comme l'énergie d'activation et les paramètres de cinétique d'hydratation du clinker et du laitier sont différents, la stœchiométrie des C-S-H obtenus pour un degré d'hydratation donné ne dépend pas seulement du taux de substitution du laitier, mais aussi de la température durant le processus d'hydratation (Kolani, 2012);
- la cinétique des réactions pouzzolaniques s'est montrée significativement différente de celle de l'hydratation du ciment, les énergies d'activation mesurées pour la fumée de silice fsa et pour les cendres volantes étant nettement supérieures à celle du ciment: 95 kJ/mol pour la fumée de silice et 100 kJ/mol pour la cendre contre 45 kJ/mol environ pour un ciment (Waller, 1999).

La chaleur d'hydratation:

- Une grande partie de la littérature publiée sur les effets des ajouts minéraux sur la chaleur générée au cours des premières étapes de l'hydratation fait état de tests sur la calorimétrie isotherme habituellement effectués. Aux températures de laboratoire standard. Malheureusement, ces tests ne tiennent pas compte de l'effet de la température sur la vitesse de réaction des pouzzolanes et des laitiers et comme cet effet est important, ils sous-estiment souvent de manière significative la chaleur dégagée par la réaction de ces matériaux à un âge précoce (Bamforth, 1980, 1984).
- Les chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes dont l'ordre de grandeur s'est avéré supérieur à celui d'une chaleur d'hydratation moyenne de ciment. En outre, pour un type de pouzzolane donné, on a vu qu'il était raisonnable de considérer une valeur constante de chaleur de réaction : 560 J/g pour une cendre volante silico-alumineuse, 860 J/g pour une fumée de silice (Waller, 1999).
- Avec 30 % du ciment Portland remplacé par une cendre volante de classe F. présente les résultats de cette étude, indiquant que l'utilisation de cendres volantes a permis de faire passer l'élévation de température maximale au-dessus de la température ambiante de 47 à 32 °C Bamforth (1980) a montré que les cendres volantes et les laitiers réduisent l'augmentation de la température, Osborne et Connell (2000) ont démontré que le laitier était considérablement plus efficace pour réduire l'élévation de la température chez les spécimens plus petits (Thomas, 2013)

Délais de prise :

L'effet des pouzzolanes naturelles sur le comportement de la prise varie considérablement en fonction, entre autres, de la nature et de la quantité de pouzzolane utilisée. Par exemple, les

pouzzolanes naturelles très réactives telles que le métakaolin ont peu d'impact sur le temps de durcissement lorsqu'ils sont utilisés à des niveaux de remplacement modérés (10 à 15 %), tandis que les schistes calcinés plus réactifs peuvent prolonger considérablement le temps de durcissement lorsqu'ils sont utilisés en quantités relativement élevées (> 25 %), surtout à basse température.

La durée de prise des ciments contenant des pouzzolanes naturelles ne diffère pas des valeurs typiques des ciments Portland. Au contraire, les cendres volantes retardent généralement le temps de prise initiale et de prise final. Le comportement différent des cendres volantes par rapport à celui des pouzzolanes naturelles est probablement dû à la présence de particules de carbone dans les cendres volantes. La fumée de silice allongerait apparemment les temps de prise, mais, comme elle est généralement utilisée avec des plastifiants ou des superplastifiants, il est difficile de différencier un effet retardateur de la fumée de silice de celui du mélange (Odler, 2004).

– D'autre part la maniabilité des pâtes pouzzolaniques diminue avec l'augmentation du taux de substitution du ciment par la pouzzolane naturelle. En outre les pâtes pouzzolaniques ont besoin plus d'eau pour l'obtention d'une consistance normale, influent sur le processus d'hydratation du ciment et augmentent les temps de début et de fin de prise proportionnellement aux pourcentages de la pouzzolane (Laoufi *et al.*, 2016)

– De nombreux chercheurs ont découvert que l'utilisation de la poudre de calcaire dans le ciment réduisait la demande en eau (Ellerbrock *et al.*, 1985; Sprung et Siebel, 1991; Schmidt, 1992; Opoczky, 1993a, b; Tsivilis *et al.*, 1999; Erdoğan , 2002; Inan Sezer, 2007) bien que plusieurs études aient indiqué le contraire (Dhir *et al.*, 2007; Tosun *et al.*, 2009). Néanmoins, l'évolution de la demande en eau n'a pas été jugée trop importante (Tokyay, 2016).

Dilatation thermique et retrait:

– Le remplacement du ciment Portland par des cendres volantes, du laitier et de la fumée de silice baisse à la fois le taux de dilatation thermique et le coefficient de dilatation thermique de la pâte de ciment durcie. Avec des proportions de remplacement croissantes, l'ampleur de la baisse augmente aussi (Shui *et al.*, 2010).

– Il est généralement admis que l'ajout de pourcentages normaux de ciment aux pouzzolanes n'affecte pas de manière significative le retrait de séchage ou l'expansion dans l'eau du mortier. Le retrait dans l'air des ciments Portland et des ciments pouzzolaniques contenant des pouzzolanes naturelles ne diffère pas de manière significative. Après un séchage de 28 jours, le

remplacement par pouzzolane ou une cendre volante pour le même ciment Portland ont donné des valeurs de retrait comparable à celle des mortiers de ciment Portland. Le retrait des mortiers est affecté par la finesse du CP plus que par la finesse des cendres volantes. il semble donc être affecté par la finesse plutôt que par le type de ciment utilisé (Odler, 2004).

– La présence des ajouts minéraux à des taux convenables fait diminuer le retrait de dessiccation, cela est le résultat de leur contribution à l'amélioration de la microstructure. Le calcaire engendre un retrait semblable à celui du ciment ordinaire, par contre le laitier fait diminuer le retrait final proportionnellement aux taux de substitution. De son côté, la pouzzolane naturelle fait augmenter le retrait à 10 % de substitution et une fois ce taux dépassé sa valeur est réduite. Les pertes d'eau sont plus significatives au jeune âge pour le calcaire et le laitier. Ceci montre la nécessité d'une cure prolongée pour les éprouvettes de laitier et de calcaire et un peu moins pour celles à la pouzzolane pour éviter toute perte d'eau qui peut entraîner l'affaiblissement de l'hydratation (Itim, Ezziane and Kadri, 2010)

II.8.3. Les ajouts et les propriétés mécaniques

Une caractérisation mécanique des mortiers a permis de montrer que les ajouts contribuent également à l'amélioration de la résistance à la compression au-delà de ce que l'hydratation du ciment, considéré seul, pouvait apporter. A différence du remplissage de la porosité, cette contribution dépend de la nature minéralogique et de l'éventuel effet chimique des ajouts les plus actifs peuvent améliorer la solidité des liaisons microstructurales sans engendrer un volume important de produits hydratés (Anissa Bessa-Badreddine, 2004).

Une série d'expériences menées par Cyr et al. et Lawrence et al. sur des mortiers contenant du PFA ont révélé que la résistance à la compression de tels mortiers (f_p (addition)) peut être représentée par la combinaison de trois facteurs additifs distincts, comme suit :

$$f_p(\text{addition}) = f_d(\text{dilution}) + f_{\phi}(\text{physical}) + f_{pz}(\text{chemical})$$

f_d (dilution): représente la réduction de la résistance proportionnelle à la quantité de ciment dans le mélange sans tenir compte des effets physiques ou chimiques du mélange minéral f_{ϕ} (physical): représente l'augmentation de la résistance due à l'effet physique ou à la nucléation hétérogène du mélange minéral

f_{pz} (chemical): représente l'augmentation de la force liée à la réaction pouzzolanique (Jayant, 2013):.

La résistance à la compression des matériaux cimentaires contenant des ajouts minéraux dépend d'un grand nombre de facteurs, notamment le type et la quantité d'ajout utilisée, la composition et la quantité du ciment Portland, le rapport eau-liant (E/L), teneur en air, âge, température et mûrissement (Amouri, 2009).

– **Le calcaire :** L'effet du calcaire a été mis en évidence par plusieurs auteurs (Boubekeur, Boulekbache and Makhelouf, 2010) dans une étude qui a permis de conclure que le calcaire a un effet accélérateur sur l'hydratation du ciment, néanmoins un pourcentage de 10 % est optimal pour aboutir à des performances maximales (résistances et durabilité) du ciment composé. Au-delà de ce pourcentage, son effet est néfaste. la même étude montre que la substitution de 20 % à 30 % du laitier dans un ciment Portland contenant 10 % de calcaire améliore la résistance à la compression à long terme. (Kerbouche *et al.*, 2009) montrent que le taux de 10 % de fillers calcaire (FC) améliore la résistance des mortiers binaires au jeune âge (2jours) (Ramezani pour *et al.*, 2009) ont utilisé une poudre de calcaire de 5 % à 20 % (en masse) pour remplacer un CP ordinaire dans trois séries différentes de bétons avec des rapports eau-ciment de 0,37, 0,45 et 0,55 et ont constaté que le remplacement de ciment à 10 % par de la poudre de calcaire n'était pas significatif. La diminution de la résistance de force se produit à tout âge jusqu'à 180 jours. Dans les bétons avec des rapports eau / ciment plus faibles, des résistances même légèrement supérieures à celles du contrôle ont été obtenues. Cependant, avec l'augmentation de la quantité de calcaire dans le mélange au-delà de 10 %, les forces ont été réduites.

– **Le laitier :** le taux de réaction initial du laitier de hauts fourneaux avec l'eau est plus lent que celui du ciment Portland (CP), ce qui signifie que, lorsqu'il est utilisé pour remplacer partiellement du CP, le laitier aura pour résultat une résistance initiale plus faible. Généralement, entre 7 et 28 jours, la résistance se rapproche de celle du contrôle. (Tokyay, 2016). Dans le même sens une étude de Guetteche et Houari (Gutteche and Houari, 2001) a permis de montrer que les résistances initiales à deux jours sont faibles, ce qui est tout à fait normal, car les réactions d'hydratation des liants à base de laitier sont très lentes. Par contre les résistances augmentent fortement entre 28 et 90 jours. Les performances mécaniques à long terme (90 jours) des compositions à base de laitier sont intéressantes, et permettent d'envisager une utilisation en construction. Pour le laitier d'El-Hadjar, les résultats obtenus par une étude (Behim, 2005) permettent d'avancer une proposition d'élaboration d'un ciment de haut fourneau contenant 50 %.

– **La pouzzolane :** La pouzzolane commence à réagir quelque peu tardivement avec l'hydroxyde de calcium produit par l'hydratation du clinker et se comporte donc, du moins au début, comme un matériau inerte diluant le ciment Portland avec lequel il a été mélangé. Cependant, comme indiqué à la section 10.3.3, la pouzzolane accélère l'hydratation précoce des composés de clinker à partir de 8 h après le mélange avec de l'eau (Odler, 2004). L'utilisation de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf et la pouzzolane artificielle à base de la vase calcinée de barrage Ferrgoug (Mascara), améliorent les propriétés mécaniques et de la résistance aux agressions chimiques par rapport au mortier sans ajout (Benkaddour, Kazi Aoual and Semcha, 2009). L'ajout de pouzzolane (Beni-saf) et de laitier (El-Hadjar) en quantités plus élevées allant jusqu'à 35 %, présente deux avantages essentiels: une bonne résistance mécanique et une meilleure économie (Chabi, Mezghiche and Guettala, 2004). Également pour la pouzzolane de Beni-saf une autre étude (Kerbouche *et al.*, 2009) conclue que pour un taux de 30 % de pouzzolane naturelle (PZN) contribue positivement à long terme (90 jours). Des tests de laboratoire ont été menés par certains auteurs (Shannag and Yeginobali, 1995) pour étudier les effets d'une pouzzolane naturelle sur certaines propriétés de la pâte du mortier et du béton lorsqu'ils sont utilisés séparément ou intercalés en quantité supérieure à celle utilisée dans le ciment Portland pouzzolanique du commerce (c'est-à-dire plus de 15 % en poids). La pouzzolane était broyée en deux niveaux de finesse et était utilisée avec quelques ciments locaux. Selon les résultats, la pouzzolane plus fine était plus active. Il pourrait être ajouté jusqu'à 25 % en poids de ciment sans réduire la résistance à 28 jours. À des teneurs de 35 %, la résistance pourrait être égale à celle du Portland ordinaire à environ 90 jours.

– **Les cendres volantes :** L'influence des cendres volantes sur le développement de la résistance réside dans son effet physique, sa réactivité pouzzolanique et pour les cendres volantes à forte teneur en chaux, son hydraulicité latente.

Les cendres volantes ont des effets différents sur la résistance du mortier, en fonction de la classe de résistance du ciment Portland utilisé. Huit cendres volantes différentes ont été mélangées avec une classe 35 et une classe 45 Ciment Portland fabriqué avec le même clinker. Le remplacement de 25 % de ciment Portland a entraîné une diminution générale de la résistance des mortiers. Cependant, les échantillons mélangés du ciment Portland de classe 35 ont retrouvé sa résistance après environ 90 jours, alors que ceux du ciment Portland de classe 45 étaient incapables de le faire. Les résultats obtenus suggèrent que le comportement réel d'un ciment contenant de la

pouzzolane dépend à la fois du ciment Portland individuel et de la pouzzolane avec laquelle il est mélangé. Pour cette raison, la teneur optimale en pouzzolane doit être sélectionnée au cas par cas, en tenant compte des propriétés du composant et des propriétés à améliorer (Odler, 2004).

Dans une étude comparative (Ramyar, 1993). Sur le développement de la résistance dans trois séries de bétons contenant des cendres volantes silico-alumineuses (SA), silicocalciques (SC) et sulfocalciques (SuC), 10 % (en masse) de CP ont été remplacés par 10 %, 20 % et 40 % CV. Le développement de la résistance dans des bétons incorporés par des cendres s'est révélé similaire. Le remplacement de 10 % du CP par les trois cendres volantes a entraîné une réduction d'environ 20 % de la résistance sur 7 jours. À mesure que les réactions d'hydratation et de pouzzolane se poursuivaient, la différence était réduite et les bétons avec SC avaient des valeurs de résistance légèrement supérieures à 28 jours, tandis que ceux avec SA et SuC avaient des forces plus élevées au-delà de 90 jours et 180 jours, respectivement. L'utilisation de CV, SA et SC supplémentaires a permis d'obtenir des résistances supérieures à celles du béton témoin et du béton avec 10 % de remplacement à tous les âges. Cependant, l'utilisation de SuC supplémentaire a eu pour résultat des résistances plus faibles.

– **La fumée de silice** : Avant de discuter de l'influence de l'incorporation de la fumée de silice (FS) sur la résistance des matériaux cimentaires, il convient de noter que la comparaison des avec et sans SF doit être effectuée sur la base d'un rapport eau/ciment égal, dans la mesure où les adjuvants chimiques réducteurs d'eau ou haut de gamme sont presque toujours utilisés dans des bétons contenant plus de 5 % (en masse de PC) FS. La fumée de silice est une pouzzolane très réactive en raison de son extrême finesse et de son caractère siliceux presque complètement amorphe. Son effet sur la résistance du béton présente plusieurs aspects tels que le raffinement des pores, la densification de la matrice et la réaction pouzzolanique. Cependant, son renforcement de la zone de transition interraciale entre les agrégats et la matrice est plus important que les autres rôles qu'il joue (Siddique, 2011).

Wong et Abdul Razak (2005) ont étudié l'effet du développement de la résistance à la compression sur la SF dans trois séries de bétons présentant des rapports eau – ciment de 0,27, 0,30 et 0,33. Dans chaque série, il y avait quatre groupes avec 0 % (béton de contrôle PC), 5 %, 10 % et 15 % (remplacement en masse de PC) SF. La quantité d'agents réducteurs d'eau de gamme haute a été maintenue constante dans chaque série à 1,8 %, 0,8 % et 0,5 %, respectivement. Leurs résultats, illustrés à la figure 10.23, indiquent que le SF n'a pas entraîné

d'augmentation de la résistance dès le plus jeune âge, mais que les bétons incorporés à la FS ont atteint des résistances plus élevées que les bétons témoins au bout de 7 jours. Bien que les résistances initiales soient légèrement inférieures à celles des bétons témoins, le gain de résistance des bétons SF entre 1 et 7 jours était de 1,5 à 2,5 fois plus. D'autre part, il est nécessaire de noter que le taux de gain de force au-delà de 28 jours a été considérablement ralenti.

– **Ciment ternaire et quaternaire** : dans une étude (Kerbouche *et al.*, 2009) les mortiers ternaires avec les combinaisons (10-30% Pouzzolane /10 % F.Calcaire) et (10-30% PZN/ 10 % fumée de Silice) semblent efficaces, car ils développent des résistances comparables à celle du mortier contrôle à long terme (90 jours) (Kerbouche *et al.*, 2009).

En outre les ciments ternaires contenant de la fumée de silice et du laitier peuvent également être utilisés pour produire un béton dont la résistance au jeune âge est comparable à celle d'un béton produit sans additions minérales. L'effet de du rapport E/L sur la résistance du béton produit avec un mélange de 4 % de fumée de silice et 22 % de laitier par rapport à un béton similaire produit avec du ciment Portland comme seul liant (Thomas et al,2007). Les ciments ont été produits avec le même clinker de ciment Portland. Les résistances précoces sont similaires, mais les résistances à 28 jours sont augmentées dans le béton produit avec le ciment ternaire (Thomas, 2013)

Quant a des combinaisons d'ajouts dont la nature d'activité pouzzolanique est différente, une étude traitant les effets des ajouts minéraux non pouzzolaniques (poussière de marbre) avec un taux de 20 à 60 % et pouzzolaniques (cendre de riz) avec un taux de 10 à 30 % sur le comportement en hydratation et les propriétés mécaniques du ciment Portland ordinaire (OPC) ont été étudiés. Le mélange de poussière de marbre (20 à 60 %) et de cendre de balle de riz (10 à 30 %) dans l'OPC accélère le réglage par rapport au témoin (OPC). L'ajout de poussière de marbre diminue la résistance de CP et la résistance maximale de 54,5 MPa a été atteinte en 28 jours de durcissement avec un taux de 20 %. L'ajout de cendre de balle de riz augmente la résistance et une résistance maximale de 65,9 MPa a été observée avec un taux de 20 % (Jain, 2012).

En conclusion, les résistances sont nettement favorisées par l'introduction des ajouts minéraux. De plus, l'effet de dilution traduisant l'augmentation du rapport E/L avec le taux de substitution est toutefois compensé par l'effet bénéfique de l'addition (Amouri, 2009a).

II.8.4. Les ajouts et la durabilité

La durabilité est la capacité d'une structure à résister à l'action des intempéries, aux attaques chimiques et à l'abrasion, tout en maintenant une résistance minimale et d'autres propriétés techniques souhaitées. Cela dépend à la fois des propriétés du béton et des conditions environnementales. La composition chimique du ciment et des granulats, la microstructure des pâtes durcies, la composition chimique de l'air, de l'eau et du sol entourant le béton et les variations de température sont les divers facteurs qui influent sur la durabilité du béton.

L'effet des ajouts minéraux sur la durabilité des matériaux cimentaires est certainement efficace, néanmoins cet effet est fonction de plusieurs facteurs, à savoir la nature de l'ajout, la teneur de substitution l'interaction Ajout-Ajouts et Ajouts-CP et de micro-environnement et macro-environnement.

À travers les travaux expérimentaux portant sur la contribution des ajouts sur la durabilité des matériaux cimentaires (Béton, mortier et pâtes de ciment) on peut exposer certains résultats des travaux récents dans la littérature.

La pouzzolane:

- La contribution de la pouzzolane a la durabilité des matériaux cimentaires a été confirmé clairement dans une étude de Laoufi et al en 2011 (Laoufi *et al.*, 2016) qui ont concluent que tous les mortiers pouzzolaniques 10, 20 et 30 % de PN ont bien résisté à l'attaque acide [H₂SO₄] à tous les âges étudiés dans ce travail, de plus ils ont mieux résisté que le mortier au ciment Portland ordinaire sans pouzzolane. C'est le mortier à 30 % de pouzzolane qui a résisté le mieux : plus le taux de pouzzolane est grand plus la résistance à la solution acide est meilleure (Laoufi *et al.*, 2016)
- Les résultats d'une autre recherche ont montré que la pouzzolane naturelle de la région de Béni-Saf contribue à l'amélioration de la durabilité des mortiers et bétons vis-à-vis ces deux types d'attaques (H₂SO₄). D'un côté cette pouzzolane semble être sensible à la diffusion du gaz CO₂ (Kaid *et al.*, 2010).
- Une étude similaire a montré que l'utilisation de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf et la pouzzolane artificielle à base de la vase calcinée de barrage Ferrgoug (Mascara), amélioration les propriétés mécaniques et de la résistance aux agressions chimiques par rapport au mortier sans Ajout (Benkaddour, Kazi Aoual and Semcha, 2009).

Laitier:

- Une étude (Osborne, 1986) d'un béton de 9 ans, béton avec laitier, sur les effets des laitiers sur la carbonatation des structures de champ (Osborne, 1989) a montré que la profondeur de la carbonatation dépendait principalement de la teneur en laitier et du microclimat. Dans les environnements secs et abrités, la profondeur de carbonatation augmentait considérablement avec la teneur en laitier, en particulier à 70 % de laitier. Osborne (1989) a recommandé de limiter le niveau de remplacement du laitier à 50 % pour le béton armé mince.
- Les variations des masses des mortiers montrent que l'incorporation de 20 % à 40 % du laitier améliore le comportement des mortiers soumis aux attaques des acides HCl et H₂SO₄. (Boubekeur, Boulekbache and Makhelouf, 2010).

Calcaire:

- Le calcaire a un effet accélérateur sur l'hydratation du ciment, néanmoins un pourcentage de 10 % est optimal pour aboutir à des performances maximales (résistances et durabilité) du ciment composé. Au-delà de ce pourcentage, son effet est néfaste (Boubekeur, Boulekbache and Makhelouf, 2010).

Cendres volantes:

- La profondeur de carbonatation d'un an du béton contenant du ciment Portland et des cendres volantes diminue linéairement en augmentant la résistance à 28 jours. Le degré de carbonatation dans les bétons contenant de 15 à 30 % de cendres volantes en remplacement du ciment Portland est approximativement le même que celui des bétons de ciment Portland ordinaires; toutefois, le taux de carbonatation des bétons contenant 50 % de carbonates de cendres volantes est nettement plus élevé que dans les échantillons simples homologues du même degré de résistance (Jayant, 2013).
- Une étude similaire portant sur la profondeur de la carbonatation pour un béton âgé de 10 ans avec et sans cendres volantes (Matthews, 1984) conclue que : les coefficients de taux de carbonatation calculés à partir des profondeurs mesurées. Comme prévu, il y a une augmentation de la carbonatation avec une résistance décroissante, un durcissement humide et une augmentation de la teneur en cendres volantes. Les différences entre les bétons contenant de 0 à 30 % de cendres volantes sont généralement faibles, mais le béton de faible résistance faiblement polymérisé contenant 50 % de cendres volantes est beaucoup plus carbonaté (Thomas, 2013)

La fumée de silice:

– La fumée de silice est efficace pour améliorer la résistance aux sulfates dans le test ASTM C 1012 et un niveau élevé de résistance (<0,10 % à 12 mois) adapté à une exposition à la classe S2 peut être atteint avec seulement 5 % de fumée de silice. Un ciment composé contenant 10 % de fumée de silice répond aux exigences de l'ACI 318 pour une exposition de classe S3. Les mélanges ternaires avec de la fumée de silice et des cendres volantes ou des scories offrent également un niveau de résistance élevé, bien que, lors de l'utilisation d'une cendre volante riche en calcium, il se produise une expansion à long terme (Thomas, 2013)..

Laitier et fumée de silice :

– L'avantage de l'utilisation des SCM est évident: des niveaux de chlorure significativement plus faibles sont détectés en profondeur et des coefficients de diffusion trois à quatre fois plus faibles que le témoin pour les mélanges contenant 8 % de fumée de silice ou 35 % de laitier et six à huit fois plus faibles pour les mélanges. se mélange avec 50 % de scories ou de mélanges ternaires de fumée de silice et de scories (Thomas, 2013).

Les cendres volantes, la fumée de silice et la pouzzolane :

La pouzzolane naturelle, les cendres volantes et la fumée de silice réduisent l'expansion, le changement de masse et la résistance perte de ciment Portland ordinaire et de ciment Portland résistant aux sulfates lorsque les échantillons sont stockés dans une solution de sulfate de sodium. (Jayant, 2013).

II.9. CONCLUSION

À travers la première partie de ce chapitre qui traite les ajouts cimentaires, on a pu acquérir des informations importantes concernant les différents types d'ajouts minéraux qui pourront nous orienter dans la partie expérimentale. On conclue le bénéfice tridimensionnel de l'utilisation des ajouts dans l'industrie cimentier. La norme classe les ajouts d'après leurs activités en deux groupes : des ajouts inertes et des ajouts actifs qui diffèrent selon la nature de leurs activités à savoir ; pouzzolanique et/ou hydraulique. De même les ajouts se distinguent d'après leurs origines qu'elles soient naturelles ou industrielles. L'effet des ajouts est fonction de leurs compositions chimiques, minéralogiques, leurs réactivités, la phase vitreuse et le mode d'hydratation tous ces facteurs varient d'un ajout à l'autre. Ce qui détermine la teneur de substitution et leurs domaines d'utilisation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre qui parle des ciments avec ajouts, on retient de ce chapitre les différents aspects normatifs des ajouts minéraux ainsi, les recommandations et exigences liées à leurs utilisations pour la confection et la formulation des matériaux cimentaires. On retient également les normes et les spécifications d'un ciment avec ajouts. D'autre part on résume l'action des ajouts sur la matrice cimentaire, en trois effets déterminants : un effet granulaire agissant sur les propriétés rhéologiques et la compacité de la structure, un effet physico-chimique et microstructural agissant sur le processus d'hydratation et un effet dû à l'activité chimique propre aux réactions d'hydratation. En fin, une revue sur les travaux antérieurs et récents qui nous ont permis une bonne compréhension de l'effet des ajouts sur les différentes propriétés des matériaux cimentaires durant toutes les phases, de la mise en œuvre en se basant sur les propriétés rhéologiques et les conditions d'ouvrabilité au déclenchement du processus d'hydratation résume par les propriétés physico- chimiques et microstructurales en arrivant à la phase de durcissement et maturité qui concerne principalement le comportement mécanique et en fin la bonne exploitation et une longue durée de vie de l'ouvrage qui se résume dans l'aspect durabilité.

CHAPITRE III. PROCEDURE EXPÉRIMENTALE

III.1. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE EXPÉRIMENTALE

III.1.1. Introduction

La présente partie a pour objet d'exposer la méthodologie suivie et l'approche que nous avons utilisée pour mener notre expérimentation afin d'atteindre les objectifs fixés pour la réalisation de cette étude. Dans ce chapitre, nous exposons les différentes méthodes d'essais utilisés ainsi que leurs modes opératoires et les références de leurs normes correspondantes, les matériaux utilisés et leurs caractéristiques en fin, l'identification et le mode de préparation des échantillons testés.

III.1.2. Méthodologie expérimentale.

Notre travail expérimental a été réalisé sur des ajouts minéraux et sur des matériaux cimentaires confectionnés à leurs base et faisant objets de cette étude : sur des ciment à l'état anhydre, sur des pâtes à l'état hydraté, sur des coulis de ciments et sur des mortiers à l'état durci.

Les différents essais sont réalisés conformément aux normes en vigueur, dont le choix et la nature est fonction de caractéristiques ciblées en objectifs ainsi qu'à la disponibilité de l'appareillage et les équipements nécessaires.

A cette considération le programme expérimental se subdivise en trois étapes comme suit :

Première étape :

En premier lieu la préparation des ingrédients (Clinker, laitier, pouzzolane, calcaire) nécessaires pour la préparation des compositions de ciments servant comme liants hydrauliques utilisés dans cette étude. Plusieurs variantes de mélanges de ciment sont préparés (ciment témoin sans ajouts: C1 et dix ciments composés avec ajouts minéraux (Pouzzolane, Laitier, calcaire): trois ciments binaires : C2, C3 et C4, trois ciments ternaires : C5, C6 et C7 et quatre ciments quaternaires : C8, C9, C10 et C11). Des essais de pointe, diffraction aux rayons X (DRX), microscope électronique à balayage MEB et microanalyse EDS ont été utilisés pour la caractérisation des matériaux de base utilisés. Des essais sur ciments anhydres (densité, surface spécifique de Blaine et granulométrie à laser (GL)) sur ajouts, conformément aux normes

Deuxième étape:

Dans une seconde étape, des essais pour la détermination de la consistance normale et les délais de prise sont réalisés sur les onze pâtes préparées conformément aux normes en vigueur. Des éprouvettes de mortiers normaux (4x4x16 cm³) ont été confectionnées et conservées dans l'eau et sont soumises par la suite à des essais de traction par flexion et de compression 2, 7, 28 et 90 jours.

Troisième étape:

La troisième étape consiste à réaliser des essais par différentes techniques de caractérisation : physico-chimique, thermique, microstructurale, rhéologique. Des essais de (FX : fluorescence aux rayons X, MEB : microscopie électronique à balayage, DRX : diffraction aux rayons X) sur les pâtes confectionnées. Des essais de caractérisation rhéologique ont été réalisés sur des coulis de ciments, pour l'identification du modèle d'écoulement et la mesure des paramètres rhéologiques (seuil de cisaillement et viscosité plastique). Une analyse thermogravimétrique (ATG) et une étude de porosimétrie par injection au mercure (MIP) ont été réalisées sur les mortiers confectionnés.

III.2. MATÉRIAUX UTILISÉS

Les matériaux utilisés dans cette étude expérimentale sont des matériaux purement locaux, qui sont disponibles en grandes sources, qui sont des ajouts minéraux considérés comme déchets naturels ou industriels (Pouzzolane, Calcaire et laitier) et le clinker préparés essentiellement de l'argile et du calcaire surabondants dans la nature et le gypse.

III.2.1. Le clinker

Le clinker utilisé dans notre étude est fabriqué par la cimenterie d'Ain-El-Kébira (Sétif- Algérie) figure. III.1.



Figure III.1. Image d'un échantillon du clinker d'Ain-El-Kébira

La composition chimique des matières premières du cru pour la fabrication du clinker est rappelée au tableau III.1.

Tableau III.1 Composition chimique des matières premières du cru pour la fabrication du clinker

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CL	PAF
Calcaire	15.20	2.34	1.73	78.70	1.04	0.56	0.32	0.15	0.003	43.40
Argile	0.60	0.20	0.20	54.90	0.20	0.03	0.07	0.06	0,00	10.20
Minerie de fer	52.70	17.00	7.60	6.50	2.00	0.32	1.40	0.60	0,003	7.30

La composition, chimiques (Fluorescence X, FRX) est présentée dans les Tableaux VI.2 et la figure III.2.

Tableau III.2 Composition chimique du clinker

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	CL	Na ₂ O
(%)	21.33	4.60	66.39	5.48	0.28	0.71	0.31	0.004	0.35

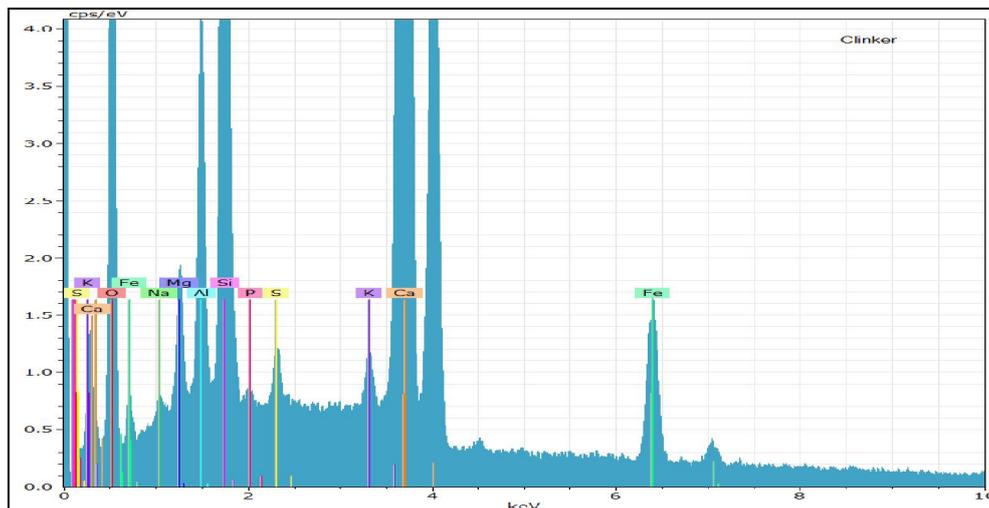


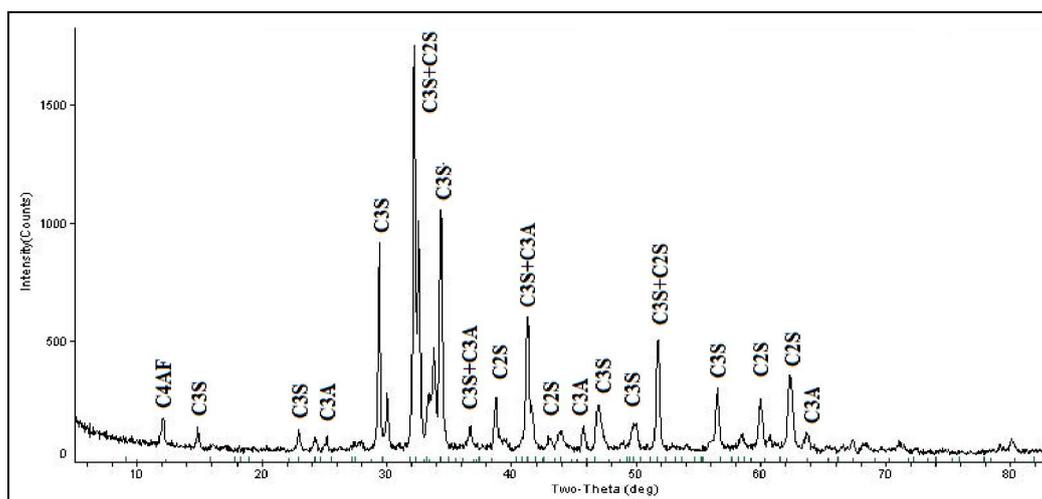
Figure III.2. Composition chimique du Clinker

La composition minéralogique (Tableau III.3) du clinker renferme une forte teneur en Alite « Ciment Alitique », qui peut développer mieux les résistances initiales. Par contre sa teneur en C₃A est faible, ce qui permet de réduire le dégagement de chaleur lors de son hydratation et le rendre plus résistant aux agents agressifs (M.N. Oudjit *et al.*, 2011).

Tableau III.3. Composition minéralogique du Clinker (Selon Bogue)

Phase minérale	Notation cimentière	Formule chimique	(%) Selon Bogue
Silicate tricalcique (Alite)	C ₃ S	3 CaO SiO ₂	69.37
Silicate bicalcique (Belite)	C ₂ S	2 CaO SiO ₂	8.83
Aliminate tricalcique	C ₃ A	3 CaO Al ₂ O ₃	2.92
Alimino-ferite	C ₄ AF	4 CaO Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	16.68

La figure III.3 présente l'analyse de diffraction aux rayons x du clinker qui montre une dominance des pics de l'alite (C₃S) et une faible teneur en C₃A, ce qui est en accord avec la composition minéralogique du clinker (selon Bogue).

Figure III.3. Diagramme de diffraction aux rayons X du Clinker (k α Cu radiation)

III.2.2. Le gypse

Le gypse utilisé comme régulateur de prise est livré par un dépôt de carrière à Djemila (Sétif, Algérie) figure III.4, sa composition chimique est présentée dans le tableau III.4.



Figure III.4. Image d'un échantillon du gypse

Tableau III.4 .Composition Chimique du Gypse.

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	CL	Na ₂ O
(%)	10.05	2.99	26.90	1.55	3.86	30.33	0.41	0.007	0.05

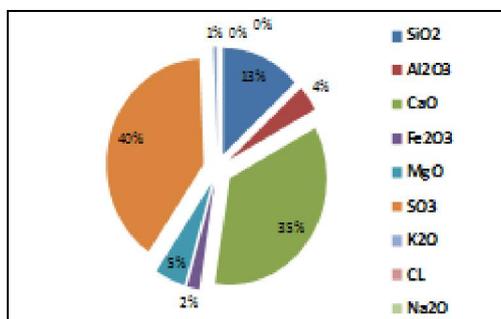


Figure III.5. Composition chimique du gypse

III.2.3. Le laitier granulé

Le laitier granulé de haut fourneau utilisé comme ajout minéral actif, est un sous-produit industriel du complexe de l'acier d'El-Hadjar d'Annaba (Figure. III.6),



Figure III.6. Echantillon du laitier utilisé.

La figure III.7 ; montre une image au MEB du laitier granulé d'El-Hadjar, sa composition chimique est présentée dans le tableau III.5.

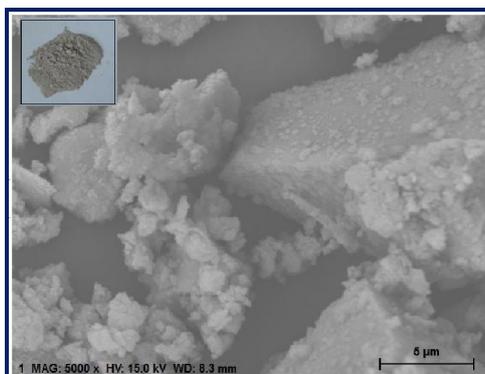


Figure III.7. MEB d'une poudre du laitier utilisé.

Le laitier utilisé dans cette étude contient notamment des oxydes ayant une teneur considérable qui sont ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$). Selon la norme européenne (Norme Européenne NF EN 197 – 1, 2001) le laitier granulé de hauts fourneaux, doit contenir au moins les deux tiers en masse de CaO , MgO et SiO_2 ; le rapport de masse $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2)$ doit être supérieur à 1 (Behim, 2005). Sa qualité basique est déterminée à travers sa composition chimique par la détermination de l'indice de basicité "Mb". Les indices les plus couramment utilisés sont résumés dans le tableau III.6

Tableau III.5 Composition Chimique du laitier.

Eléments	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	CL	Na_2O
(%)	29.00	11.30	46.00	1.35	8.12	1.98	0.48	0.047	0.67

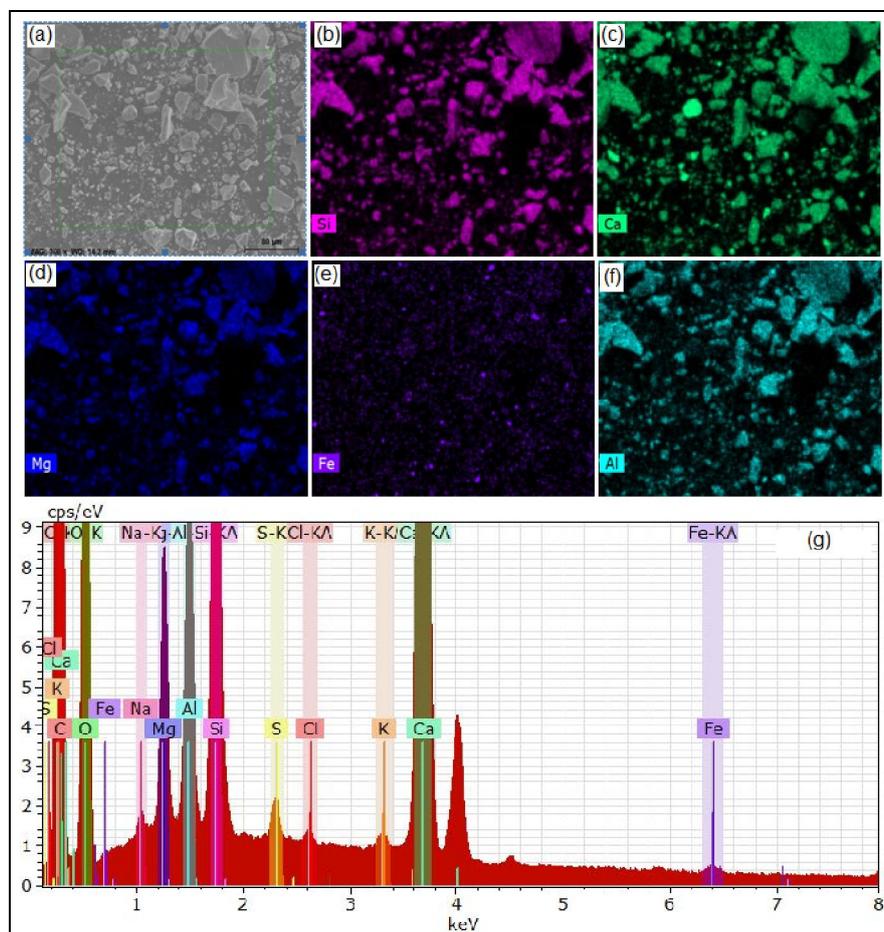


Figure III.8. Images de Microscopie Electronique à Balayage (a, b, c, d, e et f) couplées à l'EDS (g) pour un échantillon de laitier utilisé

Les images de microscopie électronique à balayage Figure. III.8. montre clairement la répartition des éléments chimiques constituant du laitier et leurs intensités, la fluorescence et la cartographie des éléments chimiques s'avèrent en concordance quantitative avec les valeurs portées dans le tableau III.5.

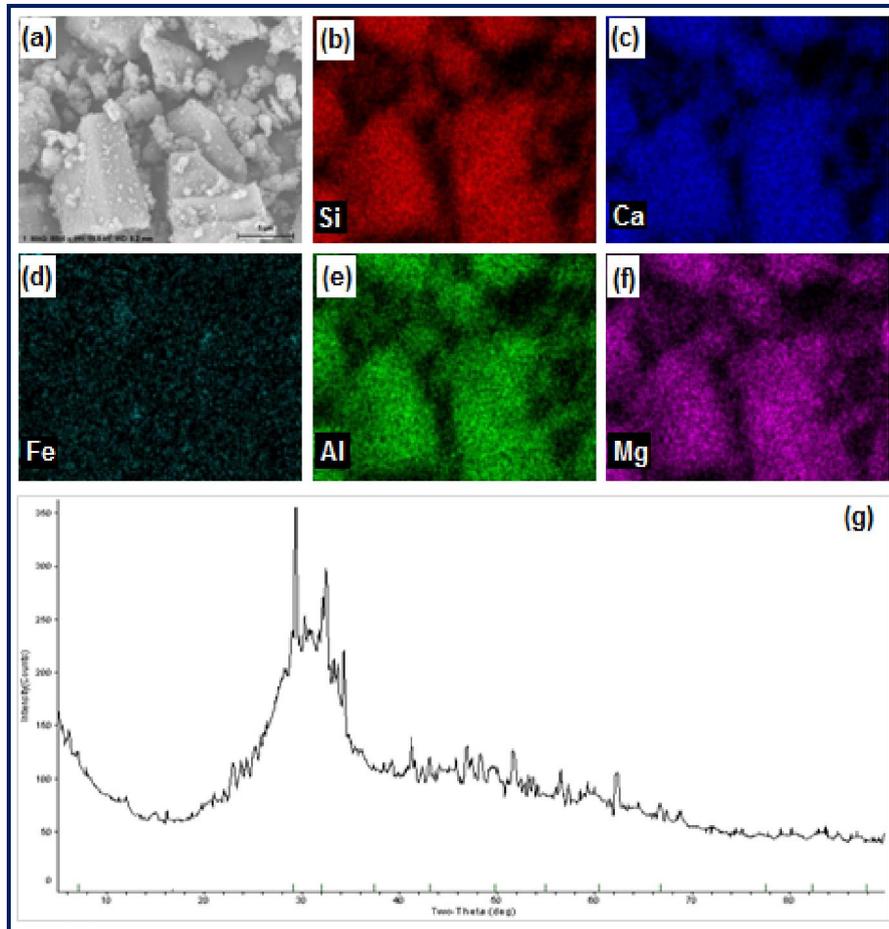


Figure III.9. Images de Microscopie Electronique à Balayage (a, b, c, d , e et f) couplées au DRX (g) pour un échantillon de laitier utilisé

Le laitier, quant à lui, présente une phase vitreuse et absence des phases cristallisées Figure III.9 (g), c'est un matériau amorphe (vitrifié). Pour être utilisé en cimenteries, le laitier granulé de haut fourneau doit contenir au moins 2/3 en masse de laitier vitreux selon la norme (EN NF 197-1, 2001). En revanche Une vitrification parfaite n'est pas le critère d'une réactivité maximale (Demoulian, E., Gourdin, P., Hawthorn, F., Vernet, 1980). Le laitier présente une microstructure Figure IV.9 avec une teneur importante de calcium et de silice en accord avec sa composition chimique (Tableau III.5).

- Les indices de basicité « M_{bi} » indiquent si ce laitier est basique ou acide.

Tableau III.6. Les indices de basicité "Mb" pour l'ajout laitier (Messaoudene and Naceri, 2006).

Module de basicité (M_{bi})	Valeur		Commentaire
$M_{b1} = (CaO + MgO) / SiO_2$	1.87	>1	L'indice de basicité ($M_{bi} > 1$), donc le laitier est basique.
$M_{b2} = CaO / SiO_2$	1.59	>1	
$M_{b3} = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$	1.34	>1	

- L'indice d'activité hydraulique (méthode Keil) est calculé de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{S_p \cdot F}{1000} \quad \text{Avec :}$$

S_p : surface spécifique de blaine des fines du laitier ($S_p = 3215 \text{ cm}^2/\text{g}$),

F : pourcentage des fines du laitier (Friabilité : $< 80\mu$ dans notre cas : F = 100%).

Les valeurs des indices les plus utilisés sont inscrit dans le tableau suivant :

Tableau III.7 Les indices de basicité « Ib » et d'activité du laitier d'EL-Hadjar

Modules	M_{b1}	M_{b2}	M_{b3}	α_1
Valeurs	1,87	1,59	1,34	322

Les valeurs obtenues de l'indice de basicité (activité) du laitier : $M_{bi} > 1$: donc le laitier est basique. Le laitier granulé d'EL-Hadjar avec un coefficient ($\alpha_1 = 322$) élevé ce qui le classe en laitier très actif.

III.2.4. La pouzzolane naturelle

La roche naturelle de Pouzzolane est extraite du gisement de Bouhamidi situé à Béni-Saf à l'ouest de l'Algérie figures III.10 et III.11, utilisée comme ajout minéral actif. Sa composition chimique est présentée dans le tableau III.8.



Figure III.10. Echantillon de la roche de la pouzzolane utilisée.

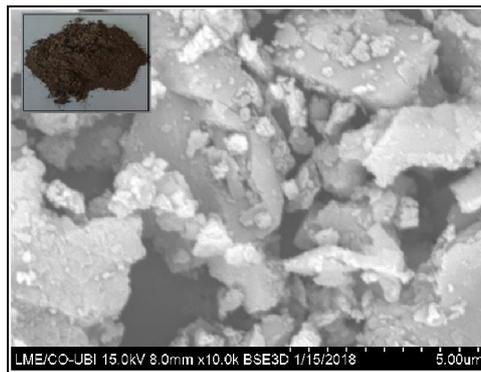


Figure III.11. MEB de la poudre de pouzzolane utilisée

Tableau III.8. Composition Chimique de la Pouzzolane

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	CL	Na ₂ O
(%)	40.00	18.80	15.90	9.00	5.23	2.00	2.26	0.012	0.41

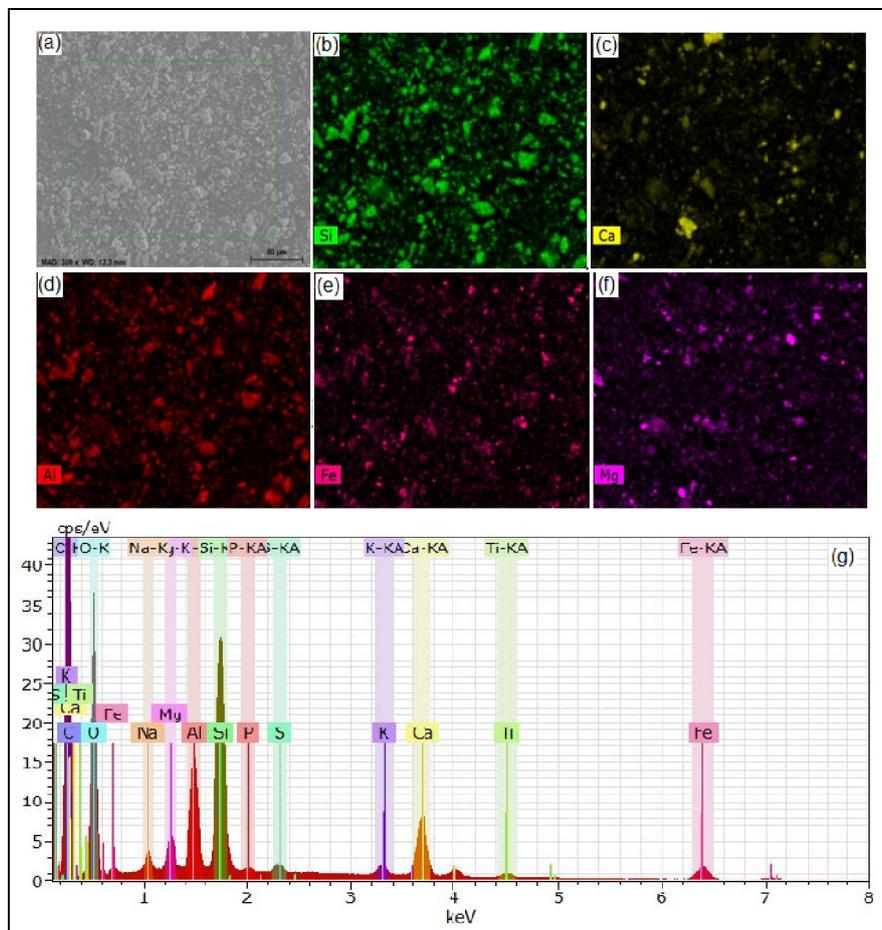


Figure III.12. Images de Microscope Electronique à Balayage (a, b, c, d, e et f) couplés à l'EDS (g), pour un échantillon de la pouzzolane utilisé.

La figure III.12. montre que la pouzzolane naturelle contient des niveaux plus élevés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer et un taux plus faible de chaux libre par rapport à l'addition de laitier. Un taux élevé de silice confère un pouvoir pouzzolanique satisfaisant ce qui traduit bien son bénéfice fonctionnel ajouts cimentaire.

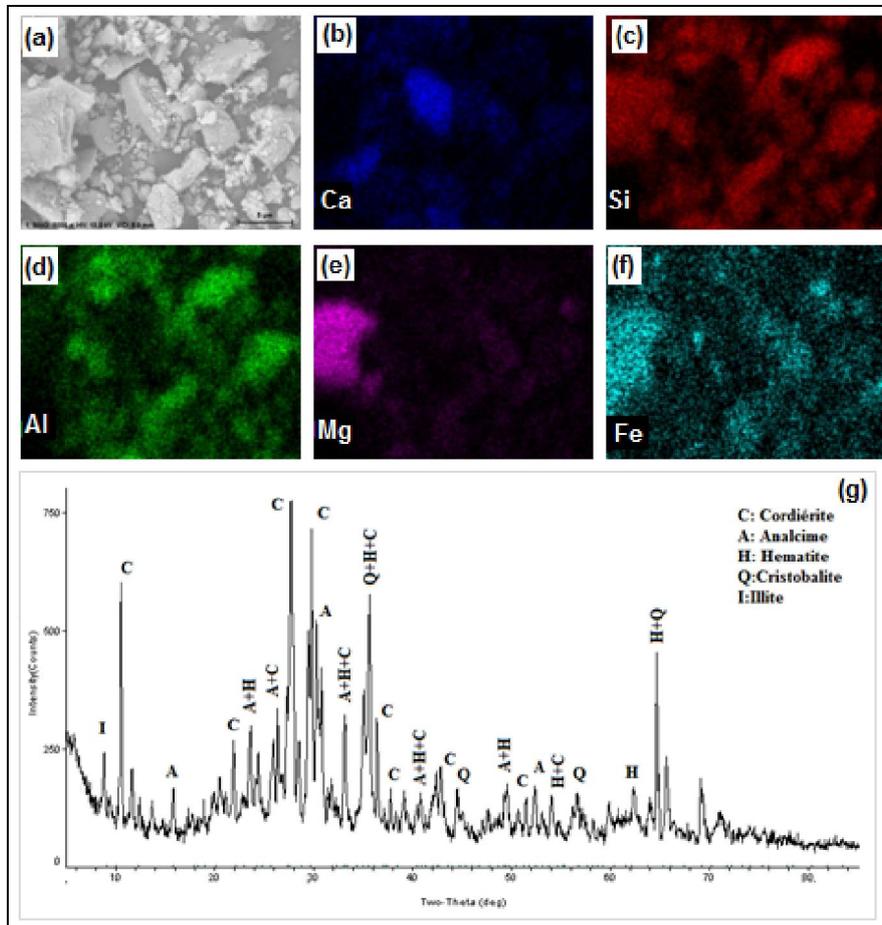


Figure III.13. Images de Microscopie Electronique à Balayage (a, b, c, d, e et f) couplés au DRX (g), pour un échantillon de la pouzzolane utilisé.

La figure III.13(g) représentant l'analyse DRX de la pouzzolane qui montre une structure cristallisée traduite par la présence des pics elle renferme une cordiérite dominante, une teneur assez importante d'analcime et renferme de faibles quantités d'hématite et de cristobalite, quant à l'illite on marque, que peu de traces. Ces minéraux cristallins sont riches en silice, alumine, fer et magnésium. L'observation des images du MEB de la figure III.13 (a, b, c, d, e et f) de la pouzzolane montre une concordance avec la composition chimique et l'analyse de diffraction aux

rayons x et la cartographies chimique montre une dominance de cristaux renfermant la silice et l'alumine et peut de fer et de calcium

III.2.5. Le calcaire

Le calcaire utilisé est obtenu à partir de la pierre concassée du gisement d'Ouled-Eddouane (Sétif-Algérie) Figure III.14 et III.15, utilisé comme fillers. Sa composition chimique est représentée dans le tableau III. 9.



Figure III.14. Echantillon de la roche de calcaire utilisée.

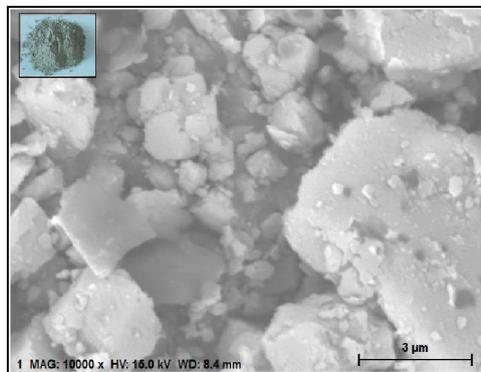


Figure III.15. MEB du calcaire utilisé.

Tableau III.9 . Composition Chimique du calcaire

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	CL	Na ₂ O
(%)	15.20	2.34	78.70	1.73	1.04	0.56	0.32	0.003	0.15

La figure III.16 (g) montre des intensités très élevées des pics de Ca et la figure III.16 (a) et la figure III.16 (b) reflètent une présence très dense de Ca ce qui fait référence à la présence de la calcite en grandes quantités, qui est en concordance avec le quantitatif (tableau. III.9) ou le

$\text{CaCO}_3 = 78.7 \geq 75\%$ conformément aux exigences de la norme EN 197-1 (2012) relatives aux ajouts minéraux utilisés.

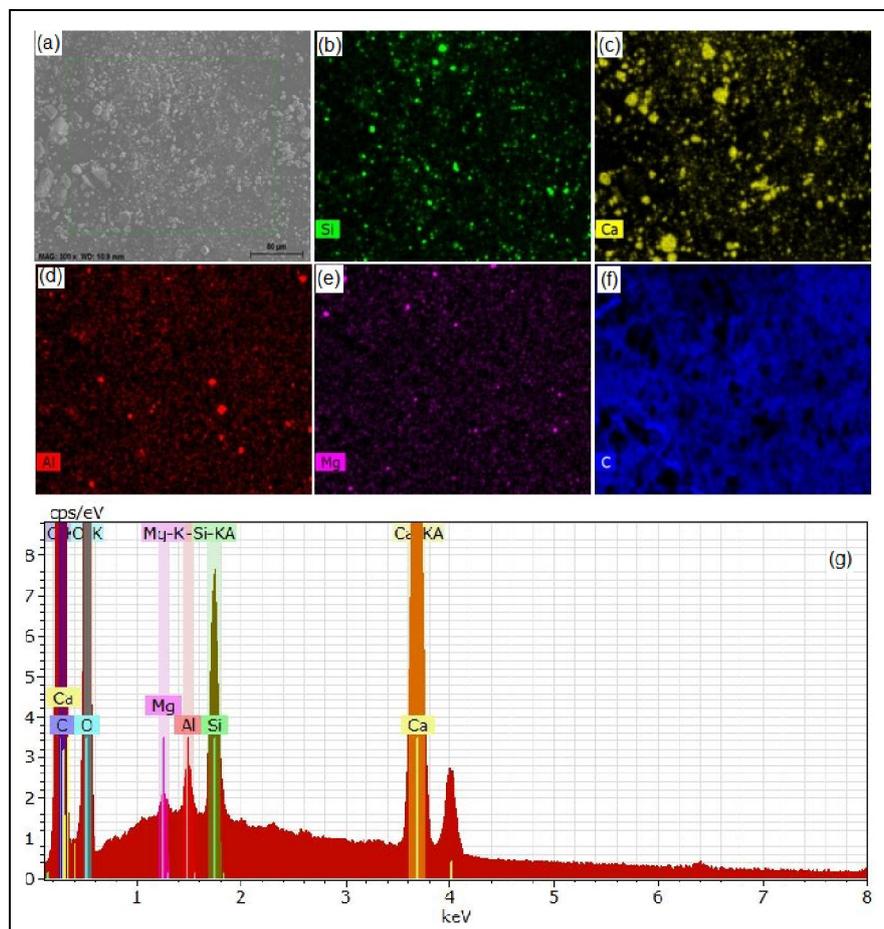


Figure III.16. Images de Microscopie Electronique à Balayage (a, b, c, d, e et f) couplées à l'EDS (g), pour un échantillon de calcaire utilisé.

La figure III.17 montre que le calcaire présente une dominance de cristaux à base de calcium en l'occurrence la calcite et ne montre que peu de traces de silice ce qui est en accord avec les images aux MEB qui présentent une répartition plus dense sur toute la microstructure de l'espèce 'Ca' qui met en évidence la présence de la calcite en grande quantité

Tableau III.10. Propriétés physiques des matériaux utilisés

Propriétés	Clinker	Gypse	Pouzzolane	Calcaire	Laitier
Masse volumique spécifique (g/cm^3)	3.22	2.50	2.62	2.68	2.79
Masse volumique apparente (g/cm^3)	1.040	0.908	0.950	0.972	0.980

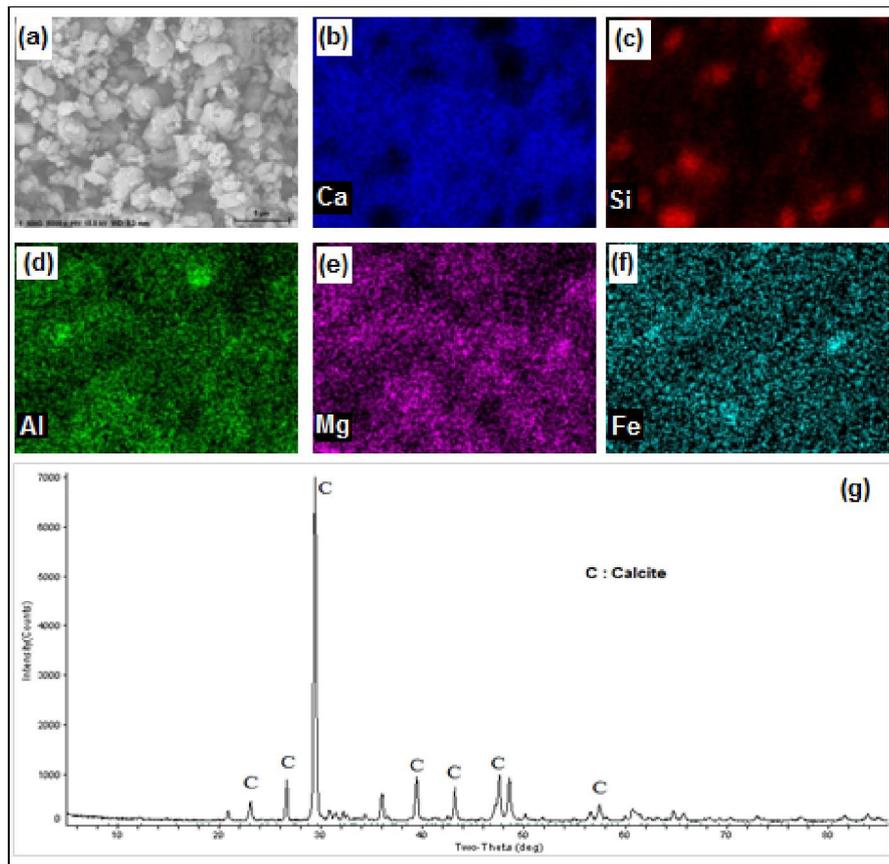


Figure III.17. Images de Microscopie Electronique à Balayage (a, b, c, d, e et f) couplés au DRX (g) pour un échantillon de calcaire utilisé

Les caractéristiques physiques des matériaux utilisés, les masses volumiques la surfaces spécifiques de Blaine et la distribution des particules par l'analyse granulométrique à laser, sont présentées respectivement dans les tableaux III.10 et III.11 et dans la figure III.18.

Le sable utilisé pour la préparation des mortiers est un sable normal préparé selon la norme européenne (NF EN 933-2, 1996; NF EN 933-1, 1997).

Tableau III.11. Paramètres granulométriques et surface spécifique des matériaux utilisés

Matériaux	Diamètre moyen			finesse de Blaine (cm ² /g)
	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	
Clinker	0.81	8.09	22.5	3490
Pouzzolane	0.61	3.94	8.35	3900
Calcaire	0.69	4.04	10.5	3800
Laitier	0.83	10.1	51.2	3215

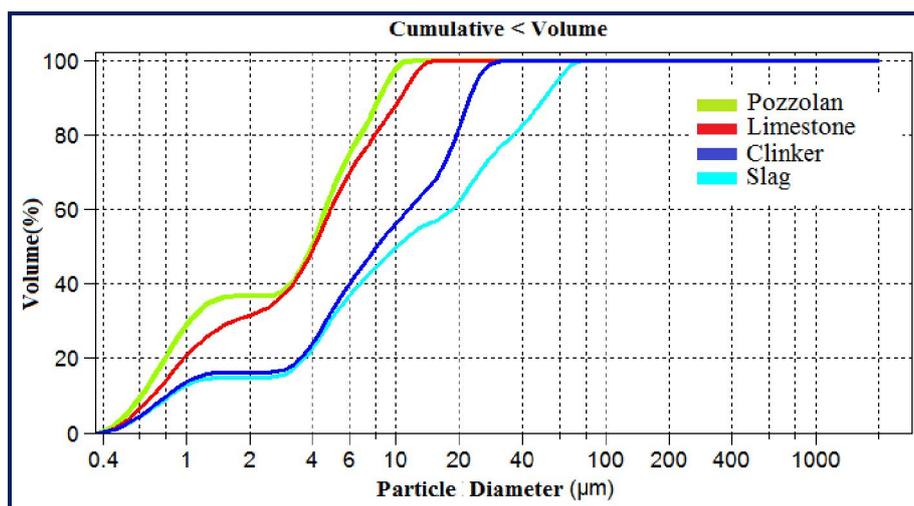


Figure III.18. Granulométrie à laser des matériaux utilisés (Clinker, Pouzzolane, Calcaire et Laitier)

III.3. PRÉPARATION DE MÉLANGES TESTÉS

Les essais ont été réalisés sur des pâtes de ciment et des mortiers formulés à base de différentes compositions de ciments préparées par introduction d'ajouts minéraux (Pouzzolan, calcaire et laitier) par substitution pondérale du clinker avec un taux de 20% d'ajouts ; séparément ou combinés, une matrice d'essais a été établie sur la base d'une approche statistique informatisée dite méthode de plan d'expériences, pour composer des ciments binaires, ternaires et quaternaires, les compositions et la nomenclature des mélanges préparés sont résumées dans le tableau III.13.

Le plan qui convient dans notre cas est le plan des mélanges de type I (réseau planaire), la construction de ce plan tableau III.12 est basée sur la considération des ajouts minéraux (pouzzolane, calcaire et laitier) comme trois facteurs qualitatifs (A, B et C) et le domaine expérimental est délimité par la fixation du taux d'ajout à 20% conformément aux spécifications d'un (CEMII-A) et les niveaux des facteurs sont variés de (0, 5, 10, 15 et 20 %). Le clinker et le gypse restent inchangés à 80%.

Tableau III.12. Construction du plan d'expérience

Facteurs	Nom	Unit	Type	Minimum	Maximum
A	Pouzzolane (PZ)	%	Mixture	0	20
B	Calcaire (L)	%	Mixture	0	20
C	Laitier (S)	%	Mixture	0	20

Matrice d'essais :

Un plan de mélanges de type I (réseau planaire) est considéré dans ce cas et la matrice des essais est ainsi présentée dans le tableau III.13.

Tableau III.13. Matrice d'essais et composition des ciments étudiés (% pondéral)

Type de Ciment	Composition	Clinker (%)	Gypse (%)	Ajouts minéraux (%)		
				Pouzzolane	Calcaire	Laitier
Contrôle	C 1	95	5	-	-	-
Binaire	C 2	75	5	20	-	-
	C 3	75	5	-	20	-
	C 4	75	5	-	-	20
Ternaire	C 5	75	5	10	10	-
	C 6	75	5	10	-	10
	C 7	75	5	-	10	10
Quaternaire	C 8	75	5	10	5	5
	C 9	75	5	5	10	5
	C 10	75	5	5	5	10
	C 11	75	5	7	7	7

Les propriétés physiques des différents ciments préparés avec ajouts minéraux (densité spécifique, densité apparente, finesse) sont présentées dans le (tableau III.14).

Tableau III.14. Propriétés physiques des ciments préparés avec ajouts minéraux.

Type de Ciment	Compositions	Masse volumique spécifique (g/cm ³)	Masse volumique apparente (g/cm ³)	Finesse (cm ² /g)
Contrôle	C 1	3.165	1.035	3480
Binaire	C 2	3.063	1.017	3560
	C 3	3.075	1.021	3498
	C 4	3.083	1.023	3426
Ternaire	C 5	3.069	1.019	3530
	C 6	3.073	1.020	3490
	C 7	3.077	1.022	3460
Quaternaire	C 8	3.071	1.02	3520
	C 9	3.074	1.021	3495
	C 10	3.076	1.021	3475
	C 11	3.079	1.030	3535

L'analyse chimique de différentes compositions préparées avec ajouts minéraux (sont présentées dans le (tableau III.15).

Tableau III.15. Composition chimiques des ciments préparés avec ajouts minéraux.

Type de Ciment	Compositions	Composition chimique en (%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
Contrôle	C 1	20.77	4.52	5.28	65.37	0.46	2.05	0.32	0.34	0.01
Binaire	C 2	24.05	6.57	6.54	55.03	0.82	2.06	0.6	0.3	0.01
	C 3	18.94	3.95	4.42	61.12	0.56	2.01	0.27	0.3	0.01
	C 4	21.92	5.57	4.3	58.33	0.67	2.13	0.34	0.3	0.02
Ternaire	C 5	21.5	5.26	5.48	58.07	0.69	2.03	0.43	0.3	0.01
	C 6	22.99	6.07	5.42	56.68	0.75	2.1	0.47	0.3	0.01
	C 7	20.43	4.76	4.36	59.72	0.61	2.07	0.31	0.3	0.01
Quaternaire	C 8	22.24	5.66	5.45	57.37	0.72	2.06	0.45	0.3	0.01
	C 9	20.96	5.01	4.92	58.9	0.65	2.05	0.37	0.3	0.01
	C 10	21.71	5.42	4.89	58.2	0.68	2.08	0.39	0.3	0.01
	C 11	21.64	5.36	5.09	58.16	0.68	2.07	0.4	0.3	0.01

III.4. PROCÉDURES D'ESSAIS

III.4.1. Techniques de caractérisation structurale

III.4.1.1. Essais sur matériaux utilisés et ciment à l'état anhydre

L'ensemble des essais sur les matériaux et les ciments à l'état anhydre ce résume dans la surface spécifique et la densité, ainsi que les analyses chimiques qui peuvent être réalisé conformément aux normes EN représentées dans le tableau III.16

Tableau III.16. Méthodes d'essais normalisés en Europe (sur ciment anhydre)

Objet soumis à l'essai	Propriétés mesurées	Référence de la méthode
Ciments	Détermination de la finesse par perméabilité de l'air (méthode Blaine)	NF EN 196-6 § 4
Ciments	Mass volumique	NF EN 196-6 § 4.5.3
Ciments	Analyse granulométrique des ciments méthode par diffraction (à laser)	NF X11-666
Ciments	Analyse chimique – spectrométrie F-R-X	NF EN 196-2



Figure III.19.Appareillage des analyses chimiques (Cimentrie d'Ain-El-Kébira)

III.4.1.1.1. Granulométrie par diffraction laser

La granulométrie des ciments préparés a été déterminée au moyen d'un granulomètre laser de haute résolution (figure III.20) conforme aux standards spécifications de la norme (NF-X-11 666 & 636) tableau III.16.

L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi que leur distribution en taille dans le matériau. Le matériau est mis en suspension dans un solvant. Nous avons utilisé l'éthanol comme solvant. Le principe de cette technique est essentiellement basé sur l'interaction entre un amas de particules et un rayonnement laser incident. En effet, un motif de diffraction sous forme de franges concentriques apparait lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau Laser monochromatique. L'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille de la particule. (Konan, 2006).



Figure III.20 Granulométrie laser (LS variable speed fluid module plus)
(Laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã- Portugal)

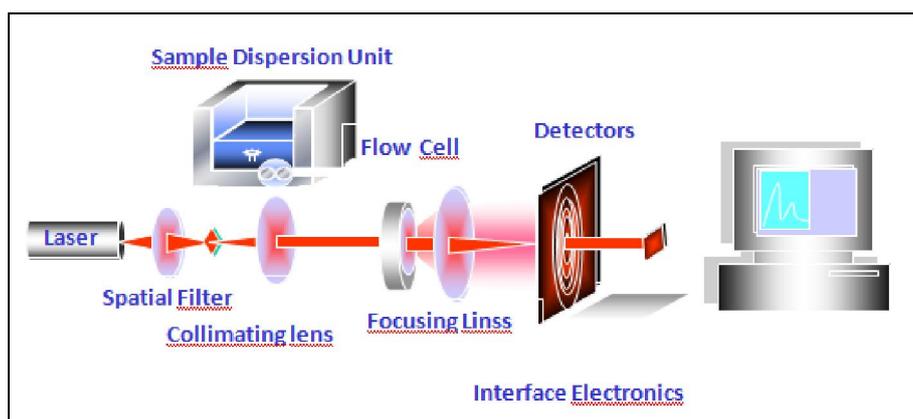


Figure III.21.Principe de la granulométrie laser (Charra and Chabouni, 2007)

Les statistique de la distribution sont calculées d'après les résultats, en utilisant les dérivés $D[m,n]$ (Charra and Chabouni, 2007).

$D(v,0.1)$, $D(v,0.5)$ et $D(v,0.9)$ sont des mesures standards de percentiles de l'analyse.

$D(v,0.5)$ est la taille de particules pour laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure et 50% de l'échantillon a une taille supérieure à cette taille,

$D(v,0.1)$ est la taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

$D(v,0.9)$ est la taille de particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

$D(4.3)$ est le diamètre moyen (volume)

$D(3.2)$ est le diamètre moyen pondéré en surface. Cette valeur est également connue sous le nom de diamètre de Sauter.

III.4.1.2. Confection des pâtes et tests physiques.

Les pâtes testées sont confectionnées tout d'abord conformément à la norme (EN1 96-3, NF P15-473) tableau III.17, à une température de 20 ± 2 °C et une humidité relative de 65%.

Tableau III.17. Méthodes d'essais normalisés en Europe (sur pâtes de ciment)

Objet soumis à l'essai	Propriétés mesurées	Référence de la méthode
Ciments	Détermination de la consistance normalisée	NF EN 196-3 § 5
Ciments	Détermination du temps de prise	NF EN 196-3 § 6 NF P 15-431

L'appareil Vicat est, également, utilisé pour déterminer le temps de prise. Un temps initial est observé, lorsque la distance entre l'aiguille Vicat (1.13 mm. De diamètre) et la base de la plaque est de 3 à 5 mm. Le temps de prise final est lorsque l'aiguille ne pénètre que 0.5 mm dans l'échantillon.

III.4.1.3. Essais sur mortiers.

III.4.1.3.1. Fabrication des mortiers

Le mortier étudié dans ce travail expérimental est réalisé conformément à la norme (EN-2006). Le sable normalisé et le ciment sont gâchés avec de l'eau suivant les proportions normalisés présentés dans le tableau IV.18, avec un rapport eau/liant = 0,50.

Tableau III.18 Compositions du mortier normal

Liant (g)	Sable (g)	Eau (g)
450	1350	225

Après 24 ± 1 h, les éprouvettes (4x4x16) sont démoulées et conservées à la température du laboratoire ($\approx 20^\circ$ C) dans de l'eau du robinet jusqu'à la période de l'essai pour les tests mécaniques (flexion, compression).

III.4.1.3.2. Mesure des résistances à la compression et à la traction

III.4.1.3.3. La résistance d'un mortier est directement dépendante du type de ciment donc, il s'agit de définir les qualités de résistance d'un ciment plutôt que d'un mortier.

L'essai consiste à étudier les résistances à la traction et à la compression d'éprouvettes de mortier normal. Dans un tel mortier, la seule variable est la nature de liant hydraulique; la résistance du mortier est alors considérée comme significative de la résistance du ciment.

Équipement nécessaire : L'ensemble est décrit de manière détaillée par la norme (EN, 2006).

Conduite de l'essai : La norme (EN, 2006) décrit de manière détaillée le mode opératoire concernant cet essai.

Les résultats obtenus pour chacun des 6 demi-prismes sont arrondis à 0,1 MPa près et on en fait la moyenne. Si l'un des 6 résultats diffère de $\pm 10\%$ de cette moyenne, il est écarté et la moyenne est alors calculée à partir des 5 résultats restants. Si à nouveau un des 5 résultats s'écarte de $\pm 10\%$ de cette nouvelle moyenne, la série des 6 mesures est écartée. Auquel cas il convient de

chercher les raisons de cette dispersion : malaxage, mis en place, conversation lorsque le résultat est satisfaisant, la moyenne ainsi obtenue est la résistance du ciment à l'âge considéré.

Tableau III.19. Méthodes d'essais normalisés en Europe (sur mortiers)

Objet soumis à l'essai	Propriétés mesurées	Référence de la méthode
Mortier	Résistance à la flexion	NF EN 196-1 § 9.1
Mortier	Résistance à la compression	NF EN 196-1 § 9.2

III.4.1.3.4. Résistance normale

La résistance normale pour un ciment donné est la résistance ainsi mesurée à l'âge de 28 jours. C'est cette résistance qui définit la classe du ciment: si un ciment a 28 jours à une résistance normale de 32 MPa, on dira que sa classe vraie est de 32 (Kurdowski, 1968).

III.4.2. Techniques de caractérisation microstructurale

III.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Principe : La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des techniques analytiques la plus utilisée dans la caractérisation des matériaux cristallins à grains fins, tels que les ciments. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (search), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (match); on parle donc fréquemment de search/match pour désigner cette procédure.

La diffraction des rayons X pour un matériau cristallin produit un diagramme DRX constitué de pics d'intensités variables à des angles de diffraction caractéristiques. L'angle ou la position des pics de diffraction est déterminé par la symétrie et la taille de la cellule unitaire selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{EQ. 59}$$

Où n est un entier, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, d l'espacement des plans cristallins et θ l'angle du pic de diffraction.

Tandis que les intensités des pics se rapportent à la nature et à la disposition des atomes dans la cellule unitaire du matériau cristallin (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016)

Equipement : Les échantillons ont été analysés au niveau du laboratoire (C-MADE de l'université UBI Covilhã- Portugal) par diffraction aux rayons X, un Rigaku DMAX III / C

avec Cu K α rayonnement ($K = 1,5406$ Angström) et une taille de pas de $1.2^\circ / \text{min}$ dans la plage de $5-90^\circ$.



Figure III.22 Diffractomètres des rayons X (DRX) Rigaku DMAX III / C (laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã- Portugal)

Echantillon : La préparation et le traitement des échantillons constituent un préalable indispensable à une recherche de haute qualité. Non seulement l'exactitude des méthodes de test doit être évaluée et vérifiée, mais également la préparation des échantillons doit être traitée de manière approfondie. L'échantillon sous la forme d'une poudre passant en totalité au tamis de $50\mu\text{m}$ (réduit par broyage) étalé aléatoirement sur une plaquette solide plate, est bombardé par faisceau aux rayons X (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

Mode opératoire :

En pratique, l'échantillon est tourné d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique) en même temps que le détecteur. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le compteur (détecteur) sera donc 2θ . L'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 3^\circ$) est éliminé grâce à un diaphragme à couteau et les directions dans lesquelles les rayons sont constructifs, pics de diffraction, sont données par la loi de (Waseda et al., 2011) :

Analyse : L'identification des phases a été faite avec le logiciel Jade et l'analyse de phase qualitative est basée sur une comparaison des pics d'un modèle de DRX mesuré avec une la base de données contenant des modèles de pics de phases connues avec l'aide des fichier (PDF) de diffraction des poudres (JCPDS) du Comité des Normes Powder Diffraction.

III.4.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Cette technique permet l'étude d'espèces ou de systèmes réactionnels dont la transformation au cours du cycle de température s'effectue avec variation de masse. Elle a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Elle permet aussi de quantifier dans un matériau cimentaire l'eau liée chimiquement (eau non évaporable), la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et les carbonates de calcium issus de la carbonatation ou contenus initialement dans des granulats, le C-S-H, l'ettringite et Afm. Cette technique détermine la température et le changement de poids des réactions de décomposition qui permet les analyses de composition quantitatives (Kellouche and Bougara, 2014).

Principe de la thermogravimétrie :

La thermogravimétrie est une thermo balance qui sert à mesurer les variations de masse. Il comporte trois parties fondamentales : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon, le four avec sa régulation de température et le dispositif d'enregistrement. La figure III.23. illustre le schéma d'un thermogravimètre (Kellouche and Bougara, 2014).

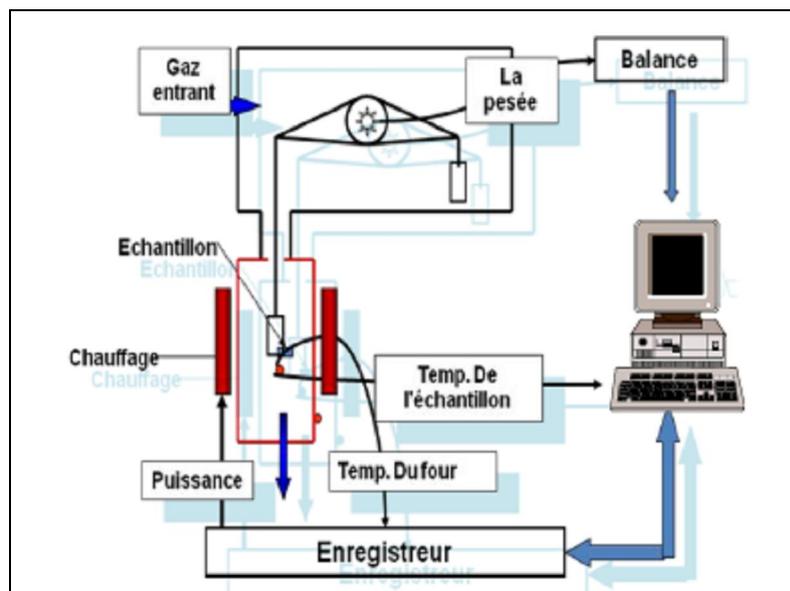


Figure III.23. Principe de fonctionnement de la thermobalance d'analyse thermogravimétrique et Thermodifférentielle (Kellouche and Bougara, 2014)

Courbes thermogravimétriques :

La figure. III.24. présente un exemple de courbes thermogravimétriques ATG et ATD d'une pâte de ciment (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016). La perte de masse se produit pendant les phases de températures suivantes :

- ❖ Entre 50 à 150°C : ce pic est dû à l'évaporation de l'eau libre et la décomposition d'une partie des CSH.
- ❖ Entre 150 et 450°C : c'est la plage de la décomposition des CSH et de l'ettringite.
- ❖ Entre 450 à 550°C : ce pic est le fait de la décomposition des CH.
- ❖ Entre 650 à 750°C : ce pic est dû à la décarbonatation de la calcite CaCO_3 s'il y a lieu une carbonatation de la Portlandite.

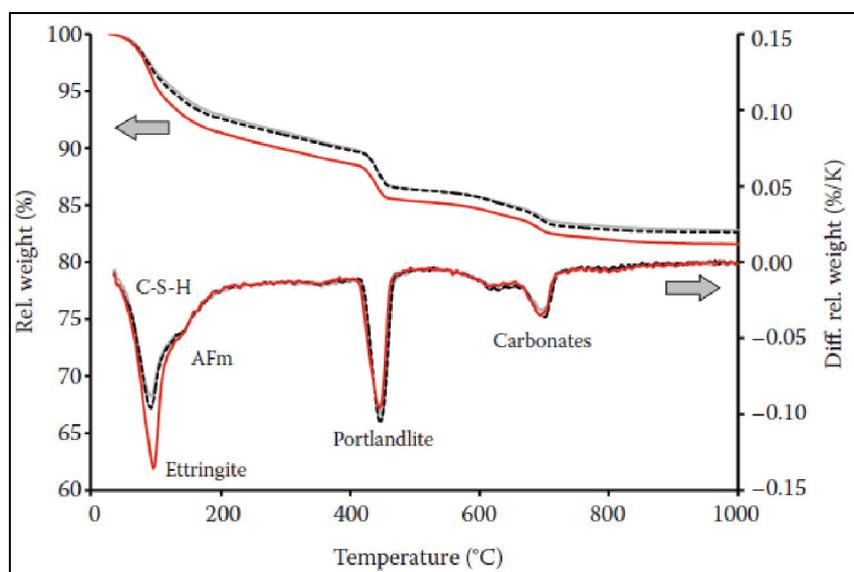


Figure III.24: Exemple de courbe d'ATG représentant les plages de température de fusion pour différents hydrates (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques (oxydation) ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau.

L'analyse thermique différentielle (ATD) quant à elle repose sur l'enregistrement de la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée (Jouenne, 2010) .

Mode opératoire

L'ATG a été effectué simultanément entre 20 et 1450°C sous balayage d'air à l'aide d'un appareil de marque TGA Q50 (figure III.25). L'échantillon (fragment de mortier) préparé a été placé dans un creuset en alumine. La vitesse de chauffe était de 5°C/min. Avant le commencement des essais, le calibrage du dispositif est effectué. L'essai demande généralement environ 40 min.



Figure III.25 Appareils de mesure (ATD et ATG) type TGA Q50 et porte-échantillons (laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã) Portugal.

La quantification du $\text{Ca}(\text{OH})_2$

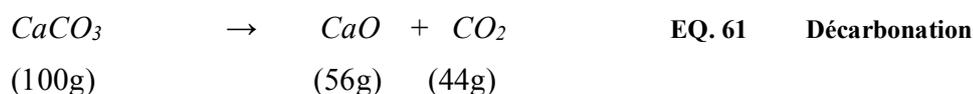
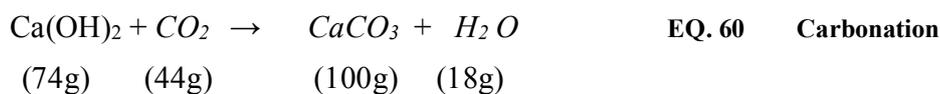
La déshydroxylation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se produit à une température voisine de 420-550 °C.

La réaction chimique est; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$



La perte de poids correspondant à une molécule-gramme d'eau (18g) provient de la déshydroxylation d'une molécule-gramme d'hydroxyde de calcium (74g). Cependant, il existe toujours une possibilité de carbonatation de l'hydroxyde de calcium. Par conséquent, la quantité d'hydroxyde de calcium est corrigée en utilisant la quantité de CaCO_3 détectée à la sortie de TG.

Le carbonate se décompose comme suit:



La décarbonatation se produit dans la plage de température de 600 à 780 ° C. D'après les équations ci-dessus, on peut voir qu'un gramme-molécule de CO₂ est généré par la décomposition d'une molécule-gramme de CaCO₃ et que ce poids est généré, en premier lieu, par la carbonatation d'une molécule-gramme d'hydroxyde de calcium.

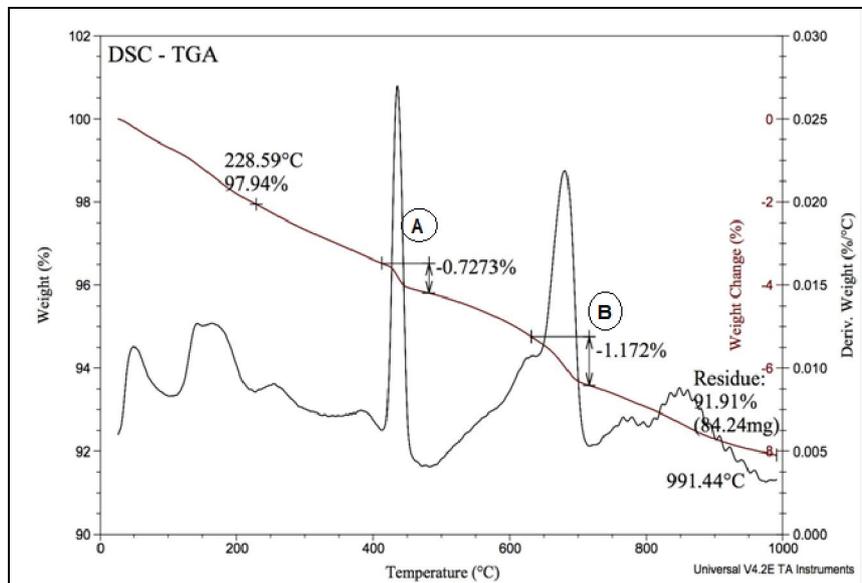


Figure III.26. Exemple de courbe thermogravimétriques ATG et ATD d'une pâte de ciment pour le calcul de la perte de Ca(OH)₂

Exemple de calcul : La quantité totale de Ca(OH)₂ dans l'échantillon (Figure III.26) est calculée comme suit: (Gomes,1997; Kellouche and Bougara, 2014)

$$\text{Ca(OH)}_2 = (74/18) \cdot (A) + (74/44) \cdot (B)$$

Où: A = aire sous la courbe ATG correspondant à la déshydroxylation de Ca(OH)₂.

B = aire sous la courbe ATG correspondant à la réaction de décarbonatation

III.4.2.3. Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM) en anglais Scanning Electron Microscopy) est une technique d'observation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon (Lemaignan, 2012).

La microscopie électronique est l'une des techniques les plus puissantes d'étude de la microstructure des matériaux à base de ciment. Depuis la publication de la première surface de fracture imagée par microscopie électronique à balayage (MEB), de nombreux progrès ont été

réalisés, notamment l'imagerie des sections polies par des électrons rétrodiffusés (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

Principe : Pour comprendre le fonctionnement de la microscopie électronique, nous devons d'abord regarder ce qui se passe lorsqu'un faisceau d'électrons frappe un matériau. Les électrons subissent une série de collisions élastiques et inélastiques avec les atomes du matériau. Ces collisions génèrent des signaux qui sont détectés dans le microscope pour former l'image (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons primaires, issu du canon d'électrons, qui vient frapper la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet un spectre de particules ou rayonnements. L'analyse de ces particules par différents détecteurs permet alors de reconstruire une image en trois dimensions de la surface en utilisant le principe des interactions électrons-matière (Goldstein *et al.*, 2003)

Préparation des échantillons (surfaces polies):

La préparation des échantillons par imprégnation dans une résine pour permettre de prendre des images sur surfaces polies.

D'abord coupés sous éthanol et polis afin de présenter une surface plane. Placer Un échantillon de la pâte de ciment à étudier dans un moule Metset remplie de résine d'imprégnation. Enfin, les moules remplis sont placés dans un four.



Figure III.27. Moule d'imprégnation Metset.

La polymérisation a été réalisée en laissant les échantillons dans un four à 60 °C. Démoulés 24 h après imprégnation et polis jusqu'au micromètre encore 24 h plus tard ; Le polissage enlève une couche d'environ 2 mm d'épaisseur et n'utilise comme lubrifiant que de l'éthanol et placées sous vide pour la phase de métallisation au carbone.



Figure III.28. Echantillons imprégnés dans une résine.

Préparation des fragments:

La première technique consiste à préparer des échantillons de la pâte ciment on prenant de petits morceaux a l'état naturel.



Figure III.29. Fragments de pâte de ciment dans un porte échantillon du MEB

Pour fournir une conductivité électrique de surface, les échantillons ont été revêtus d'une couche mince de carbone, qui a été appliqué par pulvérisation cathodique.



Figure III.30. Appareil pour Revêtement des échantillons

Appareillage et mode opératoire:

Les échantillons ont été polis puis attaqués thermiquement à 1350°C, en fin métallisée avec une couche d'or (Au) pour les rendre conducteurs. Une fois les échantillons sont prêts et revêtus, ils sont places dans un porte-échantillon, mis en place dans le MEB pour la prise des images.

Les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type SEM Hitachi S-3400N, au centre de recherches médicales au niveau de l'université de Beira interior (UBI) Covilha au Portugal (Figure III.31).

Son principe est basé sur l'interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

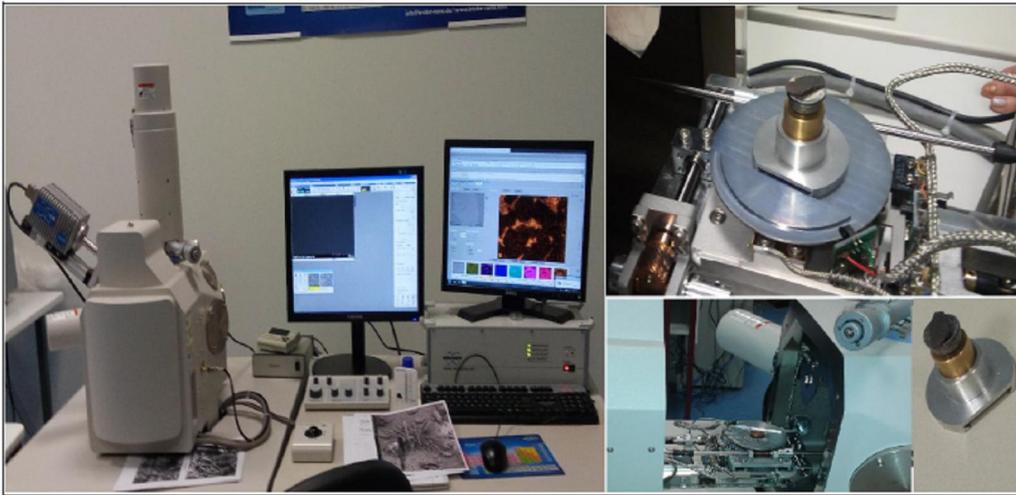


Figure III.31 Microscopes électroniques à balayage (SEM Hitachi S-3400N) et porte-échantillons (laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã) Portugal

Images observées:

Les images de microstructures sont prises avec l'agrandissement voulu et le plan choisi pour détecter l'élément cible, ainsi on peut avoir l'image et le diagramme de la composition chimique de l'échantillon.

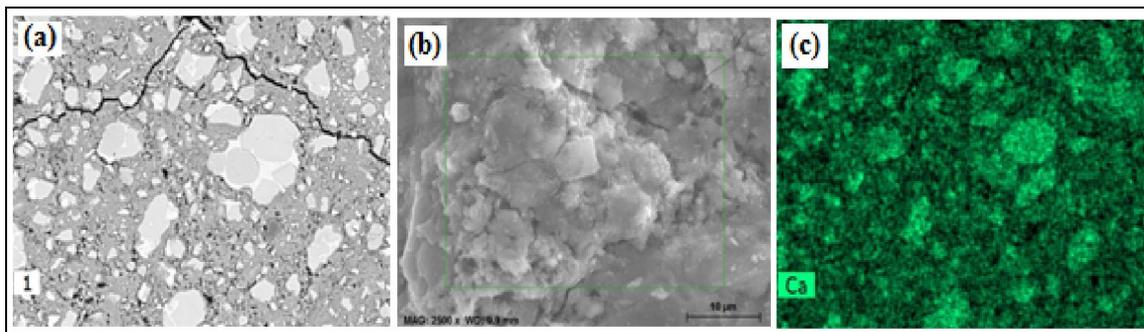


Figure III.32 . Images au MEB d'une pate de ciment (a) surface polie; (b) Fragment ;(c) Répartition d'un élément chimique (laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã- Portugal)

III.4.2.4. Mesure de la porosité totale par intrusion de mercure (MIP):

Le terme «porosimétrie» est souvent utilisé pour inclure les mesures de la taille des pores, du volume, de la distribution, de la densité et d'autres caractéristiques d'un matériau liées à la porosité. La porosité est particulièrement importante pour comprendre la formation, la structure et l'utilisation potentielle de nombreuses substances. La porosité d'un matériau affecte ses propriétés physiques et, par la suite, son comportement dans son environnement. L'adsorption, la

perméabilité, la résistance, la densité et d'autres facteurs influencés par la porosité d'une substance déterminent la manière selon lesquelles elle peut être utilisée de manière appropriée.

Peu de techniques sont capables de caractériser la structure complexe des pores de matériaux cimentaires hydratés. L'une des techniques les plus utilisées est la porosimétrie à intrusion de mercure (MIP). Cette technique est basée sur l'intrusion d'un fluide non mouillant (mercure) dans des structures poreuses sous une pression croissante (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

La technique MIP a été développée pour la première fois dans les années 1940 pour mesurer la distribution de la taille des pores sur une large gamme de diamètres (Ritter et Drake 1945).

La grande popularité de MIP provient de sa simplicité et de sa rapidité. Cependant, une préparation minutieuse des échantillons et une analyse des données sont essentielles (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

Principe : La porosimétrie à intrusion de mercure (MIP) est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer la structure poreuse des solides de manière quantitative. Cette technique délivre des informations très fiables concernant la distribution du volume et de la taille des pores, la distribution de la taille des particules, la densité apparente et la surface spécifique des solides.

La porosimétrie au mercure est basée sur la mesure de la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'un solide à différentes pressions (intrusion de mercure). L'accumulation de pression est essentielle à l'analyse : un certain temps est toujours nécessaire pour atteindre un équilibre lors du remplissage des pores. Ceci varie en fonction du diamètre des pores ainsi que de la forme et de la complexité du réseau de pores. Cette technique est basée sur l'intrusion d'un fluide non mouillant (mercure) dans des structures poreuses sous une pression croissante (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016). C'est la propriété non mouillante du mercure, associée à sa tension superficielle élevée, qui le qualifie presque exclusivement pour une utilisation dans le sondage des pores. A chaque surface, un liquide, il y a une tension qui agit de manière tangentielle à l'interface. C'est appelée «tension superficielle» et agit comme une membrane élastique en contact avec la surface jusqu'à ce que les forces de surface soient en équilibre avec les forces tendant à augmenter la surface de la interface. La tension superficielle peut alors être définie comme la force par unité longueur agissant le long de la surface d'un liquide perpendiculairement à un ligne qui sépare les deux phases. Si le mercure est mis en contact avec une ouverture de pore, la surface la tension du mercure agit le long de la ligne de contact avec l'ouverture égale au périmètre de l'ouverture et créer une entrée résistant à la force.

Par conséquent, à toute pression, les pores dans lesquels le mercure a intrus ont des diamètres supérieurs à $D = -4g\cos\theta / P$. θ : le cosinus de l'angle de contact. P : la pression

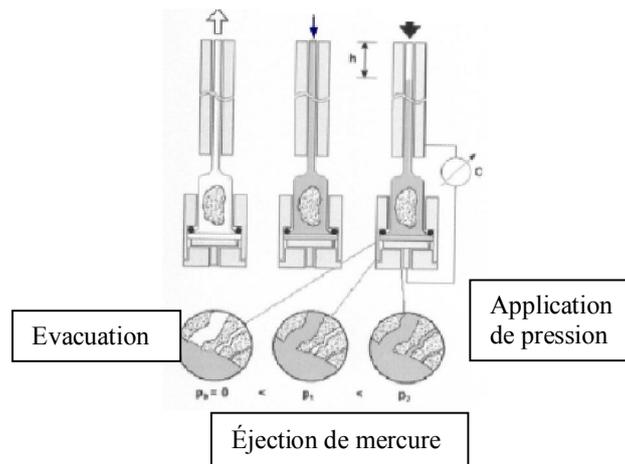


Figure III.33 Principes de la porosité par intrusion de mercure (Moro, 2002)

Un aspect important à prendre en compte lors des expériences MIP est que le mercure n'influence que la porosité connectée que le mercure peut atteindre à des pressions données. Ainsi, les résultats MIP représentent des distributions de taille d'entrée de pores plutôt que des distributions de taille de pores de matériaux poreux (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

Préparation de l'échantillon:

Un échantillon de dimensions de 1 à 2 cm est pris de l'éprouvette d'un mortier à étudier après 28j, l'échantillon doit être pris de la profondeur de l'éprouvette de tel façon à respecter une distribution de pores normale et à éviter l'existence de pores accidentels qui pourront falsifier les résultats, cette échantillons est conservé dans l'utivie pendant 24 h afin d'éliminer toute présence d'eau et de vider complètement les pores.

Equipements et mode d'essai:

Une fois l'échantillon préparé est pesé, on le met dans un porte échantillon (figure. III.34), Le porte échantillon est placé dans un dispositif de l'appareil de microporosité puis on lance le test par injection du mercure à travers un conduit du porte échantillon



Figure III.34. Porte échantillon

Les tests ont été effectués à l'aide d'un porosimètre au mercure Micromeritics Autopore IV (Figure III.35) placé dans une salle climatisée à $20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Le cycle de l'essai débute par une mise au vide jusqu'à un certain palier après l'insertion du pénétromètre muni de l'échantillon dans la cellule de basse pression (BP).

Il se prolonge par une augmentation progressive de la pression de mercure (supérieure à la pression capillaire pour obliger le mercure à pénétrer dans les pores) à l'aide de l'azote suivant les différents paliers de pression programmés. La quantité de mercure injectée correspond alors à un volume de pores pour le diamètre donné pour chaque palier de pression. L'ensemble vis, écrou et le pénétromètre avec et sans échantillon sont pesés (M_{bloc} et M_{pen}). L'étape suivante consiste à placer l'ensemble dans la cellule haute pression (HP). D'autres propriétés telles que la masse volumique apparente et absolue peuvent être également obtenues (Haidar, 2011).

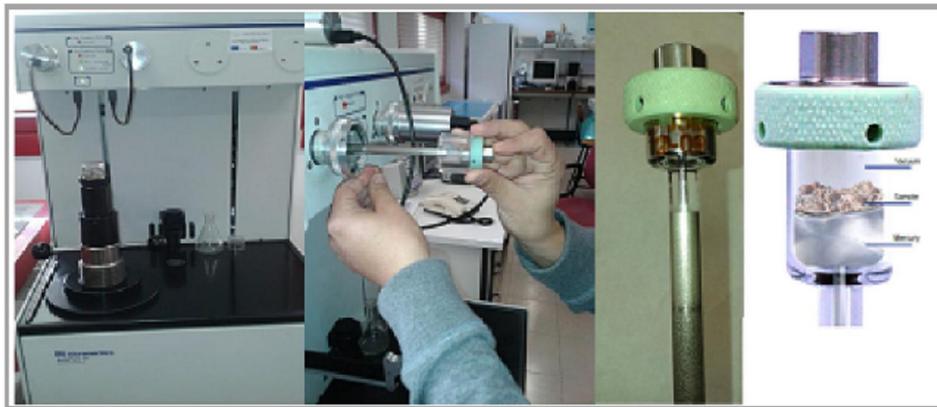


Figure III. 35. Porosimètre au mercure (Micromeritics Autopore IV) et porte-échantillons (Laboratoire de recherche C-MADE de l'université UBI Covilhã- Portugal)

Le micromeritics est lié à un ordinateur où l'analyse de microporosité se fait par deux types de pressions (Figure III.36) :



Figure III. 36. Type de pression sur Le micromeritics

- A basse pression (de 0,01 à 400 kPa) qui permet de mesurer des pores de 900 microns maximum.
- A haute pression (jusqu'à 200 MPa et 400 MPa, respectivement).

En fin, les résultats sont donnés par l'ordinateur : L'instrument considéré comme complet, compact, de fonctionnement simple et commandé automatiquement par un ordinateur, permet la détermination de plusieurs paramètres comme les tailles des pores, la distribution de la taille des pores, les surfaces spécifiques, les familles des pores (les macro-pores de diamètres 50-200 nm et les mésopores de 3 nm – 50 nm)(Mays, 2007) et la densité apparente et absolue du matériau.

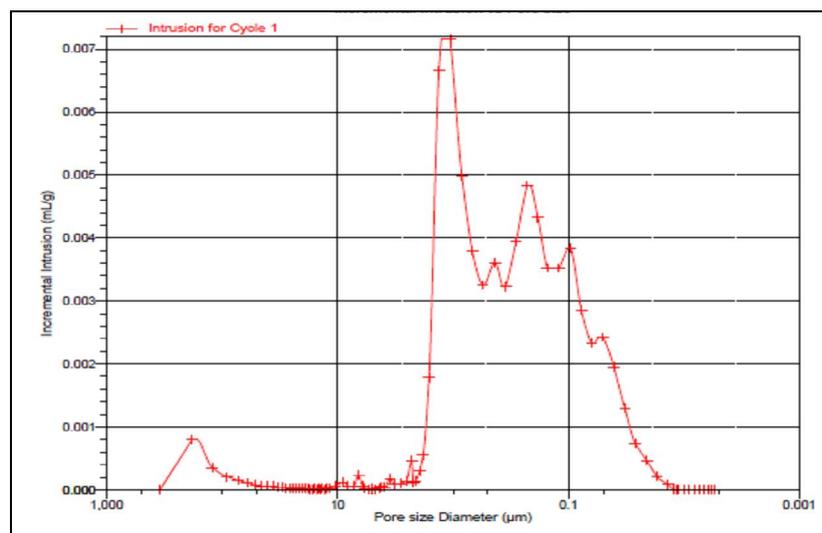


Figure III.37. Exemple d'une courbe de distribution porale obtenue par porosimétrie au mercure.

III.4.2.5. Essai de rhéologie

La rhéologie se définit comme l'étude de l'écoulement et la déformation de la matière décrivant l'interrelation entre les forces, la déformation et le temps. Un rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie, qui est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte extérieure. Il applique un cisaillement à l'échantillon. Généralement de faible dimension caractéristique (très faible inertie mécanique du rotor), il permet d'étudier fondamentalement les propriétés d'écoulement d'un liquide, d'une suspension d'une pâte, etc., en réponse à une force appliquée.

Principe : Le rhéomètre « Viscomat » est un dérivé des rhéomètres à cylindres coaxiaux, qui caractérise la rhéologie à partir du principe de mesure du couple appliqué à un axe muni de branches. L'essai consiste à solliciter un échantillon, par un mouvement de rotation et de

mesurer de mesurer la force de résistance du produit à la rotation du mobile le torque (ou contrainte de cisaillement). Les rhéomètres permettent ainsi de tracer des courbes (appelées rhéogrammes) avec plusieurs centaines de points puis d'en faire une modélisation mathématique très utile dans l'optimisation des formules.

Equipements et mode d'essai : Le comportement rhéologique des pâtes testées a été étudié à l'aide d'un rhéomètre Viskomat NT (Figure. III.38) au laboratoire de l'Université de Beira Interior, à Covilha-Portugal. Où certaines études analogiques ont été développées par (Pereira-de-Oliveira, L.A., Castro Gomes, J.P. & Nepomuceno, 2013; Tchamdjou *et al.*, 2017) sur les pâtes et mortiers.



Figure III.38. Rhéomètre (Viskomat NT)

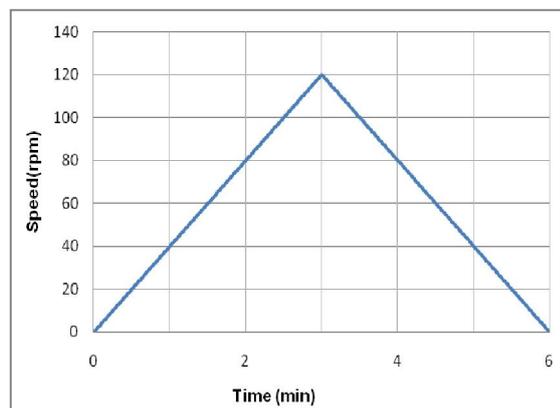


Figure III.39. Profil de vitesse choisi.

Les pâtes de ciment ont été préparées dans un mélangeur conforme à la norme EN 196-3 (EN 196-3, 2017). Un rapport (E/L) de 0,40 a été fixé après des essais préliminaires sur le rhéomètre, compte tenu de la capacité de limitation de couple du Viskomat NT (250 N.mm).

Après le malaxage la pâte de ciment étudié est immédiatement versée dans le rhéomètre assisté Par un ordinateur mené par un logiciel de rhéologie, Un modèle est choisie par le logiciel fixant la durée de l'essai estimée à ($t= 6\text{min}$) et un vitesse de rotation v/rpm (De 0-120), à l'aide d'une lame fixée au rhéomètre enfoncée dans le bain contenant la pâte qui permet le cisaillement de la pâte au moment de sa rotation ,on mesure le torque (le cisaillement) en fonction de la vitesse et le temps.

Les pâtes de ciment sont soumises au test de rhéologie après 30 secondes de mélange, à une température constante de $20 \pm 1 ^\circ$, les mesures sont effectuées en faisant varier progressivement la vitesse en fonction du profil de vitesse indiqué sur la figure III.39. Une meilleure simulation du

conditions de cisaillement lors de la mise en place du béton dans les mesures rhéologiques dans les viscosimètres, doivent être effectuées à vitesse lente et sur une courte durée (Chappuis, 1990).

En fin, les résultats sont donnés par l'ordinateur

Le programme d'essai rhéologique ne donne pas directement les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique. Il est nécessaire de traiter les données présentées sous forme de fichier de sortie figure III.40(a). En prenant en compte tous les points de l'essai contenus dans le fichier, le graphique tracé figure III.40(b) montre alors une courbe montante et une courbe descendante. La courbe descendante est celle qui est représentative du comportement du matériau. La courbe montante ne fait que montrer que le comportement est thixotropique mais ne quantifie pas cette thixotropie. Par suite On traite les courbes pour calculer la viscosité et le seuil de cisaillement figure.III.40(c).

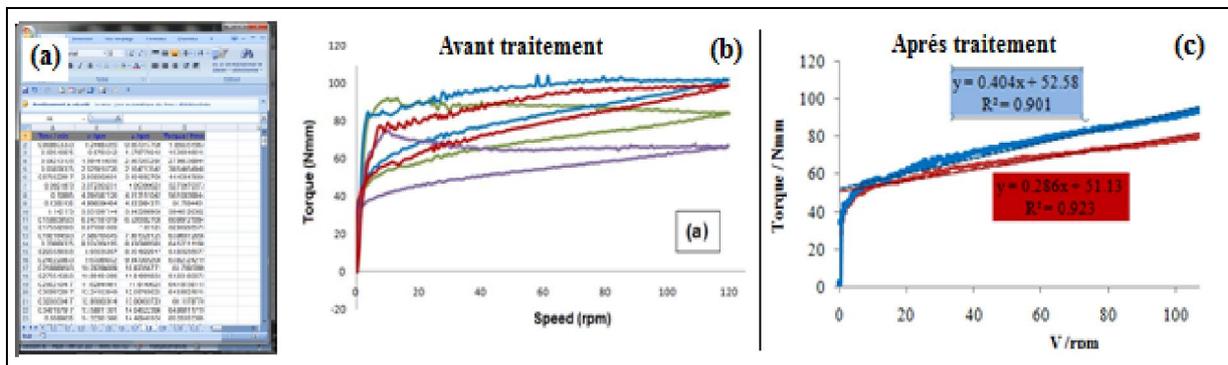


Figure III.40. Fichiers de sortie d'un test de rhéologie.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

IV.1. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Cette partie est consacrée à l'exposition et la discussion des résultats reflétant l'effet des ajouts minéraux sur le comportement physico-chimique des matériaux cimentaires testés.

IV.1.1. Consistance normale et temps de prise des pâtes étudiées

Cet essai a été effectué sur des pâtes de différents ciments préparés dont le but déterminer le besoin en eau pour une consistance normale et les délais de prise à l'aide de l'appareil Vicat conformément à la (NF EN 196-3) qui permet de suivre l'évolution de la structuration de la pâte de ciment et notamment sa prise, comprise entre deux échéances : les temps de début et de fin de prise Vicat, définis par des hauteurs normalisées d'enfoncement de l'aiguille. Trois essais simultanés à l'aiguille Vicat ont été réalisés sur chaque pâte de ciment étudiée. Les valeurs obtenues sont présentées dans les Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Consistance normale et délais de prise des pâtes étudiées.

Type de ciment	N° de composition	Ajouts minéraux en %			Consistance normale (E/L)	Temps de prise (min)	
		Pouzzolane	Calcaire	Laitier		Début	Fin
Contrôle	C 1	-	-	-	0.250	185	244
Binaire	C 2	20	-	-	0.270	218	293
	C 3	-	20	-	0.266	188	229
	C 4	-	-	20	0.240	200	257
Ternaire	C 5	10	10	-	0.266	215	277
	C 6	10	-	10	0.250	222	257
	C 7	-	10	10	0.252	207	240
Quaternaire	C 8	10	5	5	0.252	216	244
	C 9	5	10	5	0.250	207	246
	C 10	5	5	10	0.252	197	240
	C 11	7	7	7	0.252	227	260

Discussion : La finesse du ciment est d'une importance capitale pour son processus d'hydratation. Plus la taille des particules est fine, plus la surface pouvant réagir simultanément avec l'eau est grande. Mais cet effet est plus important aux premiers âges. Le rapport eau sur ciment influe sur l'hydratation du ciment, la pâte peut être considérée comme une dispersion de particules dans une matrice d'eau. C'est la combinaison de la disposition tridimensionnelle des particules fines et des forces agissant ensuite qui détermine le comportement physico-chimique à

toutes les étapes de l'hydratation. Le degré d'hydratation augmente en même temps que les ratios de ciment eau, car une pâte de ciment dense se forme pour un faible ratio de ciment eau et il est plus difficile pour l'eau de pénétrer à l'intérieur de toutes les particules de ciment. Un apport d'eau insuffisant signifie que certaines particules de ciment plus grosses ne s'hydratent pas complètement (Gomes, 1997).

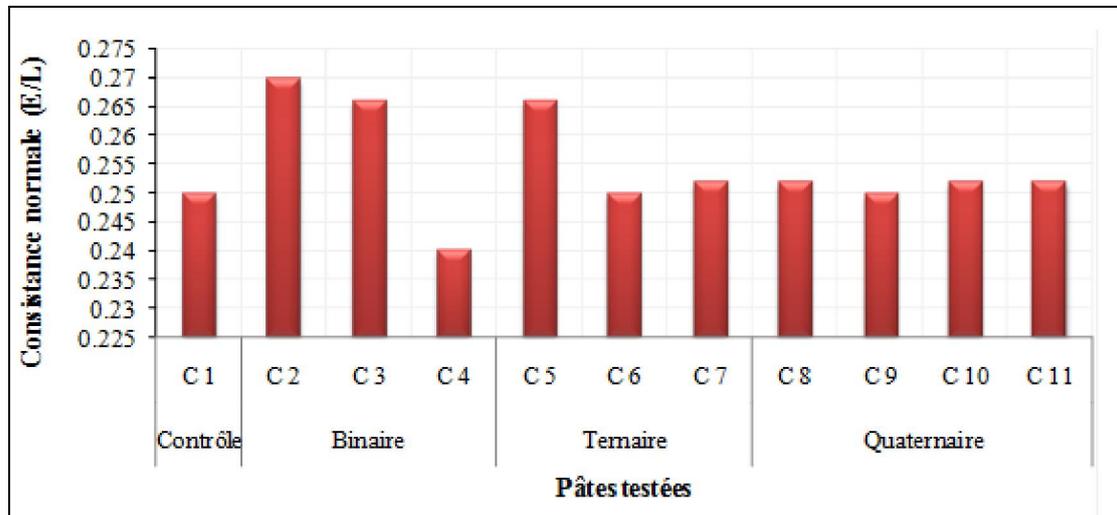


Figure IV.1. Variation de la consistance normale des pâtes étudiées.

Les résultats illustrés dans la figure IV.1 montrent clairement que les pâtes à base d'ajouts de pouzzolane et de calcaire nécessitent une quantité d'eau plus élevée pour une consistance normale par rapport au ciment témoin. La même constatation pour la pouzzolane a été rapportée par une étude qui montre que la maniabilité des pâtes pouzzolaniques diminue avec l'augmentation du taux de substitution du ciment par la pouzzolane naturelle et influe sur le processus d'hydratation du ciment et augmente les temps de début et de fin de prise proportionnellement aux pourcentages de la pouzzolane (Laoufi *et al.*, 2016).

Cette quantité d'eau augmente autant que la finesse de l'ajout est plus élevée le cas de la pouzzolane et du calcaire. En revanche le laitier présente une consistance de (0.240) inférieure à celle du témoin (0.250), ce résultat est dû à la finesse faible du laitier réduisant la surface spécifique du liant (C4). Généralement un besoin en eau important est enregistré dans les ciments binaires, ternaires et quaternaires ce qui est dû à l'effet d'interaction des additions qui ont tendance à augmenter le rapport (E/L), qui varie de 0,252 à 0,270 à l'exception du laitier.

– La prise du ciment est liée à la formation d'un nombre suffisant d'hydrates qui s'interconnectent et forment des pontages entre les grains anhydres. Cela se traduit

macroscopiquement par la création d'un squelette solide. Le C_3S est la principale phase impliquée dans ce phénomène de prise mécanique, car son hydratation est associée au gain de résistance que développe la matrice cimentaire à court terme (Bogue, 1952).

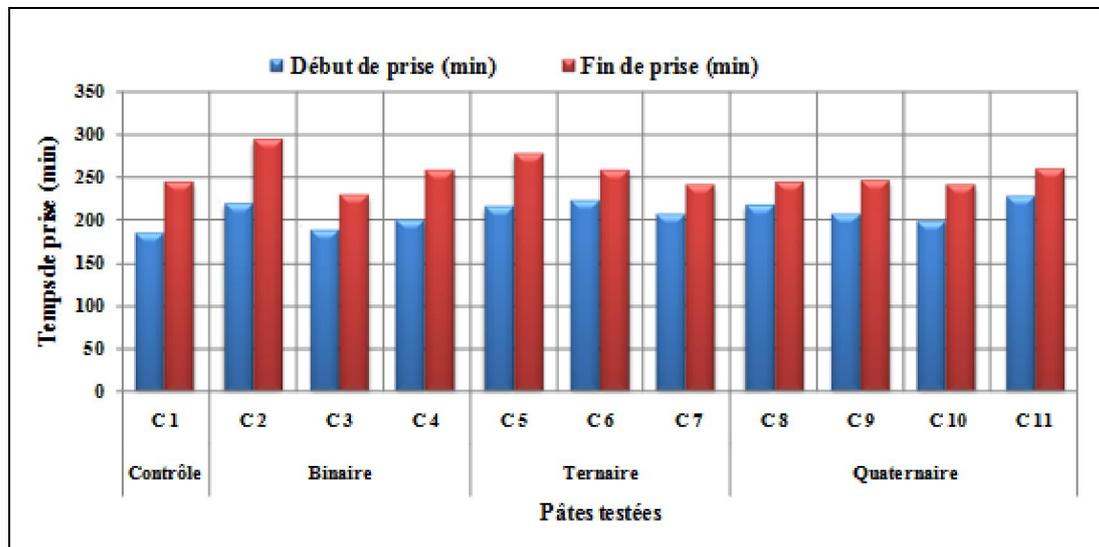


Figure IV.2. Variation des temps de prise (Début et fin) des pâtes étudiées.

À travers la figure IV.2 on remarque que pour un même rapport E/L constant, les pâtes avec ciments binaires de pouzzolane et de laitier marquent un retard dans les temps de prise comparativement au ciment témoin, cette observation est cohérente avec une étude antérieure rapportée par (M. N. Oudjit *et al.*, 2011) et Venuat (Venuat, 1967) explique que les bétons contenant du laitier ont des temps de prise un peu plus longs que les bétons conventionnels. Quant au calcaire on marque une légère accélération des temps de fin de prise, mais qui reste insignifiante. Pour l'ensemble des ciments ternaires et quaternaires on note que l'interaction des ajouts va dans la tendance de retarder les temps de prise prouvant l'effet dominant de la pouzzolane et du laitier.

Le retard de la prise due aux ajouts est attribué principalement à la baisse de la teneur en clinker (C_3S) qui est responsable du raidissement précoce. Par ailleurs, le degré d'hydratation peut être contrôlé par la densité et l'épaisseur de la couche de silicate de calcium hydraté C-S-H formée autour des grains de ciment ; la présence de cendre dans cette couche ne peut que retarder le phénomène d'hydratation du mélange et par conséquent le début et la fin de la prise (Monosi *et al.*, 1986 ; Garrault and Nonat, 2001)

IV.1.2. Analyse chimique des pâtes étudiées

Le tableau IV.2. Présente les résultats de l'analyse chimique effectuée sur des pâtes confectionnées par des compositions de ciment binaire, ternaire, quaternaire et le ciment contrôle.

Tableau IV.2. Composition chimique des pâtes étudiées.

Type de Ciment	Composition	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	C/S
Contrôle	C1	1.75	3.90	16.54	2.53	0.69	70.15	4.69	0.14	0.15	0.49	4.24
Binaire	C2	2.23	6.04	19.91	2.60	0.84	61.07	5.64	0.21	0.50	0.95	3.07
	C3	1.24	3.02	15.30	2.30	0.55	73.01	4.58	-	-	0.30	4.77
	C4	2.68	5.15	18.28	2.67	0.60	65.41	4.55	-	-	0.56	3.58
Ternaire	C5	2.04	5.05	18.79	2.68	0.68	64.57	4.74	0.23	0.42	0.81	3.44
	C6	2.44	5.98	19.45	2.57	0.61	61.99	5.68	0.18	0.35	0.76	3.19
	C7	2.34	5.63	19.67	2.86	0.66	62.71	4.78	0.25	0.29	0.80	3.19
Quaternaire	C8	1.99	3.82	16.10	2.67	0.62	69.11	4.27	-	-	0.38	4.29
	C9	1.04	2.94	14.74	1.94	0.59	73.90	4.66	-	-	0.20	5.01
	C10	2.12	4.54	16.92	2.75	0.69	67.76	4.62	-	-	0.60	4.00
	C11	2.00	4.36	16.75	2.75	0.64	68.24	4.81	-	-	0.45	4.07

Discussion : d'après la lecture des différentes compositions chimiques des pâtes confectionnées qui sont présentées dans le tableau IV.2 et la répartition des espèces chimiques à travers la microstructure (figure IV.3) on remarque bien l'influence des ajouts qui se manifeste dans le rapport C/S (CaO/SiO₂) qui se trouve faible pour toutes les pâtes avec ajouts comparativement aux pâtes au ciment Portland à l'exception des pâtes avec ajout calcaire. Le rapport C/S enregistre les valeurs les plus faibles pour la pâte binaire avec pouzzolane (C2) la pâte ternaire (C6) (pouzzolane-laitier), il est de même pour les pâtes : binaire avec laitier (C4) et ternaire (C7) (Laitier-calcaire) mais avec des rapports moins que ceux de la pouzzolane. En revanche les valeurs les plus élevées du rapport C/S sont enregistrées pour les pâtes avec dominance de calcaire : pâte binaire (C2) et pâte quaternaire (C9) avec dominance de calcaire.

Bien que la structure reste la même, les rapports C/S diffèrent en C-S-H, avec et sans ajouts minéraux. La variation du rapport C/S au cours de l'hydratation est probablement due à la variation de la concentration de Ca (OH)₂ dans la solution interstitielle. Le CH libéré pendant l'hydratation du ciment fournit un milieu alcalin pour casser le film superficiel. Il réagit également avec des ajouts pouzzolaniques pour former des produits cimentaires (Jayant, 2013).

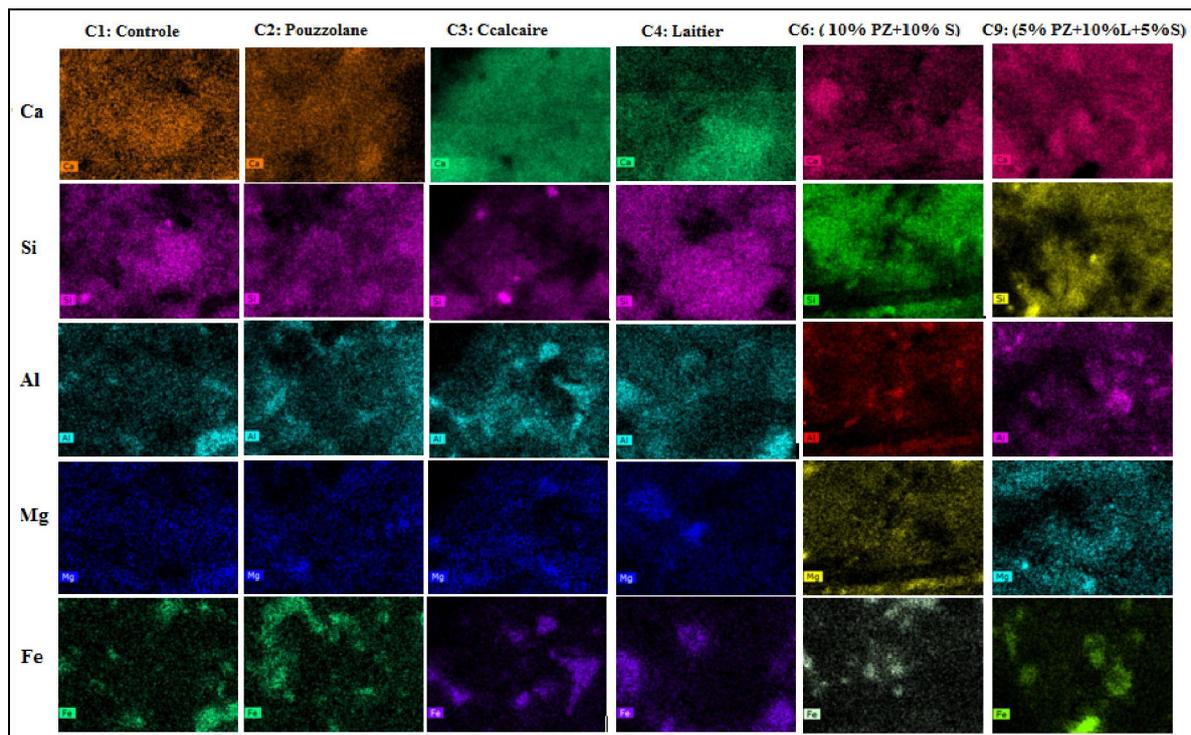


Figure IV.3. Images prises au MEB de la cartographie de la répartition des éléments chimiques à travers la microstructure des pâtes étudiées.

Par ailleurs, Helmuth rapporte que le rapport C/S du C-S-H qui se forme à partir des réactions d'hydratation sera inférieur au rapport C/S mesurer pour le CSH dans du ciment Portland hydraté sans pouzzolane et la différence variera en fonction de l'âge, le type et la quantité de la pouzzolane. (Helmuth, 1987).

En effet, la variation du rapport C/S traduit la réactivité des ajouts pouzzolane et laitier qui réagissent avec la Portlandite pour donner davantage du S-C-H, la raison pour laquelle le CaO se manifeste en quantités moins importantes dans les pâtes au laitier et pouzzolane contrairement aux pâtes avec calcaire.

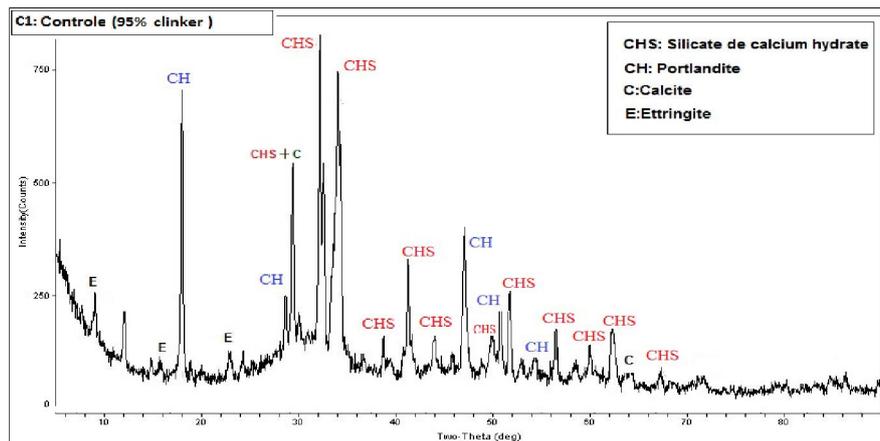
IV.2. CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE

Une caractérisation de la microstructure d'un matériau polyphasique, tel que le ciment, doit comporter des informations quantitatives et qualitatives sur les proportions relatives des phases et leur répartition dans l'espace. Plusieurs techniques directes ou indirectes donnent des informations sur les caractéristiques moyennes de l'ensemble de la microstructure.

Des techniques indirectes telles que : la diffraction aux rayons X (DRX) la thermogravimétrie (ATG), qui peuvent être utilisées pour déterminer les quantités de certaines phases, ainsi que des

méthodes utilisées pour obtenir des informations sur la distribution de la taille des pores, telle que la porosimétrie à intrusion de mercure (MIP). Une technique directe telle que la microscopie qui fournit des informations sur la manière, dont les phases, sont disposées dans la, microstructure. Les images sont extrêmement précieuses pour donner une impression vive de la microstructure, mais les comparaisons entre différents échantillons sont plus subjectives et reposent sur l'expérience et l'interprétation de l'observateur.

IV.2.1. Analyse par diffraction aux rayons (DRX) des pâtes étudiées



Les pâtes préparées à base de différentes compositions de ciment ont été analysées à l'âge de 28 j par diffraction des rayons X, un Rigaku DMAX III/C. L'identification des phases a été réalisée avec l'aide des fichiers (JCPDS) de diffraction des poudres.

Figure IV.4. Diagrammes de diffraction X de la pâte de ciment Contrôle

L'analyse des diagrammes de diffraction aux rayons X figures (IV.4, IV.5, IV.6 et IV.7) des pâtes testées, montre clairement que l'ensemble des pâtes présentent une structure cristallisée reflétée par la présence des pics, dont l'identification met en évidence:

- La substitution du clinker par ajouts minéraux considérés comme déchets naturels ou industriels, permet de produire des ciments avec une composition minéralogique similaire à celle du ciment Portland, les phases cristallines présentes sont : le silicate de calcium hydraté (CHS), la Portlandite (CH), la calcite (C) et l'étringite (E). Néanmoins les quantités de CH trouvées sont, à des degrés divers, inférieures pour les pâtes avec ajouts.
- Une dominance des silicates de calcium hydraté (CHS) qualifiée d'un gel stable jouant un rôle primordial dans le développement des résistances mécaniques est enregistrée pour toutes les

pâtes. Étant donné que la dominance du gel CHS ($\approx 70\%$) par rapport à la Portlandite de (≈ 20) est quasiment confirmé dans la littérature (BARON and OLLIVIER, 1992 ; Lamberet, 2005)

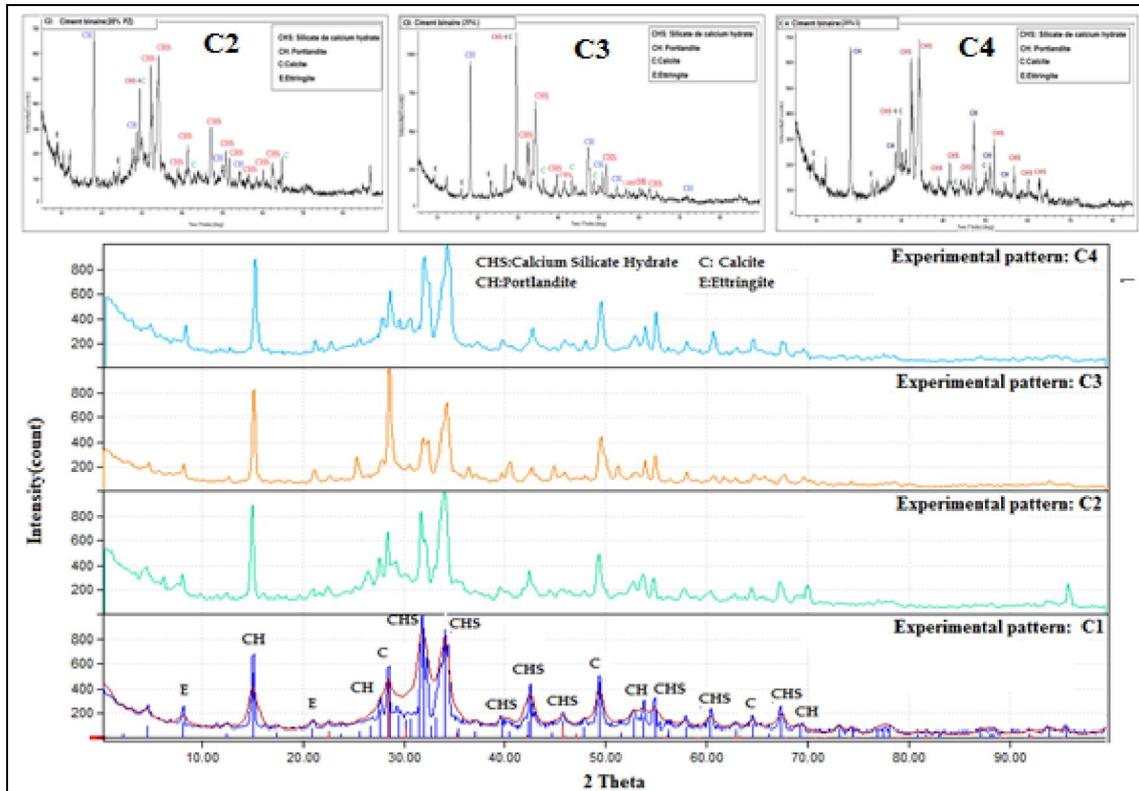


Figure IV.5. Diagrammes de diffraction X de la pâte contrôlée et les pâtes de ciments binaires (C1, C2, C3 et C4)

La Portlandite (CH) se présente avec une teneur moins élevée pour les pâtes binaires avec ajouts actifs pouzzolane (C2) et laitier (C4). Il est de même pour les pâtes ternaires (C6) et quaternaires (C8, C10, C11), ou l'interaction Pouzzolane-Laitier est plus influente, ce qui explique le pouvoir important de ces ajouts actifs dans la fixation de la Portlandite (CH) pour produire davantage des silicates de calcium hydrate (CHS), d'après Taylor (H Taylor, 1997) les produits d'hydratation des laitiers sont les mêmes que ceux issus d'un ciment Portland ordinaire, excepté que, les C-S-H formés autour des grains de laitiers ont un rapport de Ca/Si (1,55) inférieur à celui obtenu pour un ciment Portland ordinaire (1,7). En revanche les pâtes avec dominance d'ajout calcaire considéré comme inerte, la Portlandite se manifeste avec une fréquence relativement élevée comparativement aux ajouts actifs pouzzolane et laitier, ce qui traduit l'absence de la réaction pouzzolanique, qui est plus lente que la réaction d'hydratation du ciment, et qui ne peut avoir lieu qu'après l'hydrolyse de C3S et de C2S qui forment l'hydroxyde de calcium (Ramezani pour *et al.*, 2009) ce qui montre que la Portlandite libérée lors de l'hydratation du clinker n'est pas fixée et

reste libre, par conséquent la calcite (C) se présente davantage dans les pâtes à dominance calcaire, cas de pâte binaire (C3) avec calcaire et la pâte quaternaire (C9) du fait que La Portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment peut, en présence de CO₂, augmenter la quantité de calcite (Messoudene *et al.*, 2012). Quant à l'étringite (E) on marque que peu de traces.

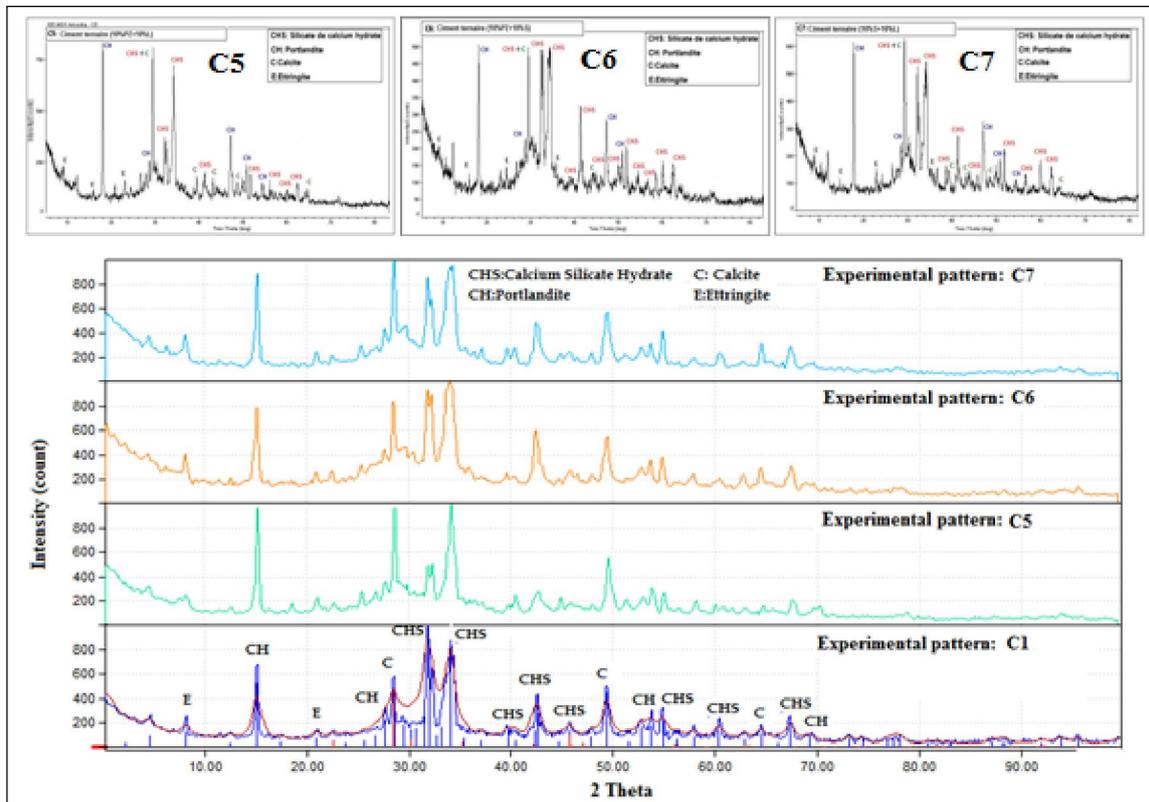


Figure IV.6. Diagrammes de diffraction X de la pâte contrôle et les pâtes de ciments ternaires (C1, C5, C6 et C7)

– L'intérêt fonctionnel de l'utilisation des ajouts actifs est traduit par le pouvoir des ajouts pouzzolane et laitier de réagir en présence d'eau avec l'hydroxyde de calcium pour donner naissance à des composés nouveaux, stables, peu solubles dans l'eau et possédant des propriétés liantes (Venuat, 1989).

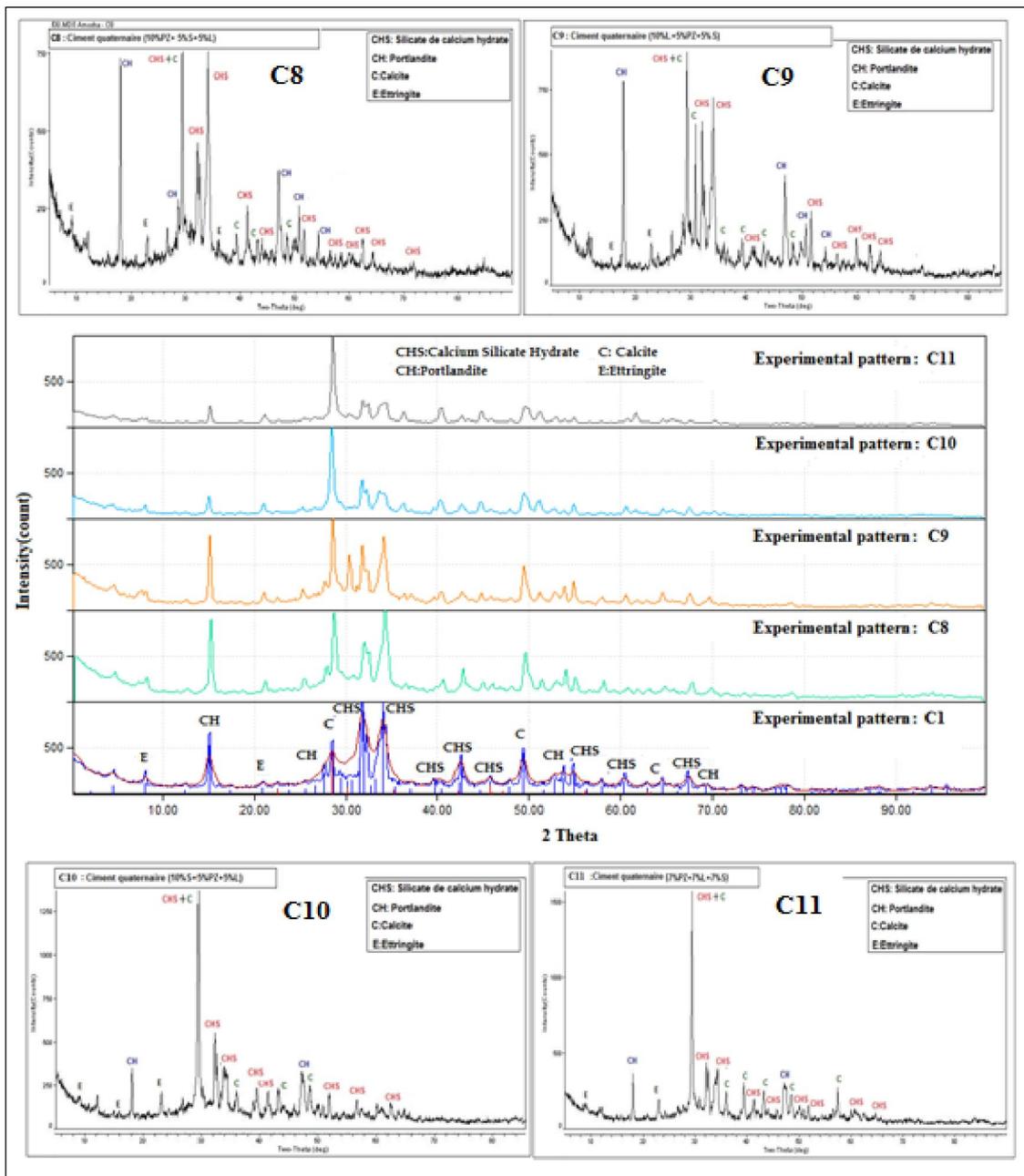


Figure IV.7. Diagrammes de diffraction X de la pâte contrôle et les pâtes de ciments quaternaires (C1, C8, C9, C10 et C11)

IV.2.2. Observation des pâtes étudiées par microscopie électronique

Les échantillons de cassures fraîches obtenues par fractures des éprouvettes de pâtes après un an d'immersion dans l'eau ont été observés avec microscopie électronique à balayage (SEM Hitachi S-3400N), pour fournir une conductivité électrique de surface, les échantillons ont été revêtus d'une couche mince de carbone, qui a été appliquée par pulvérisation cathodique.

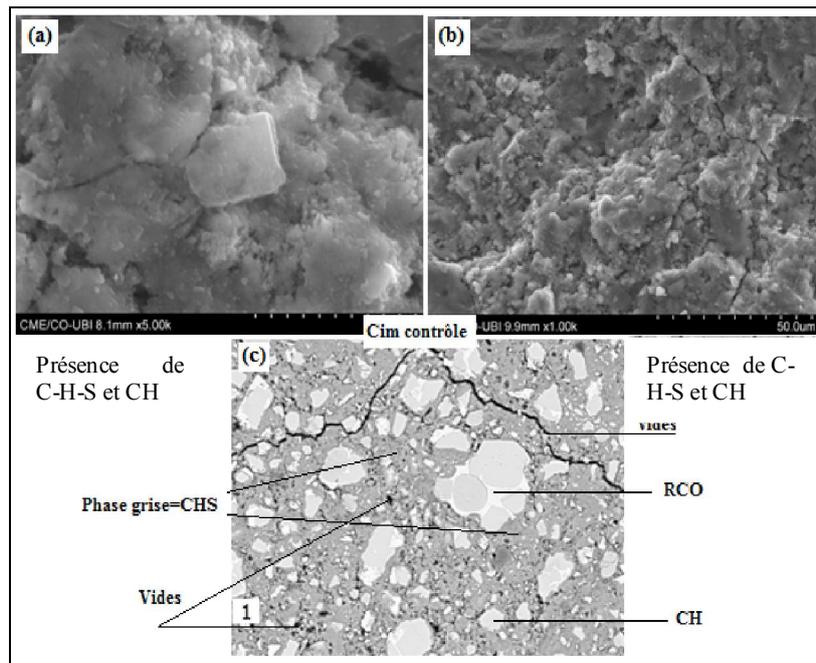


Figure IV.8. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment contrôle (C1) : (a et b) Image de fragment ; (c) images sur surface polie (RCO: ciment non hydraté)

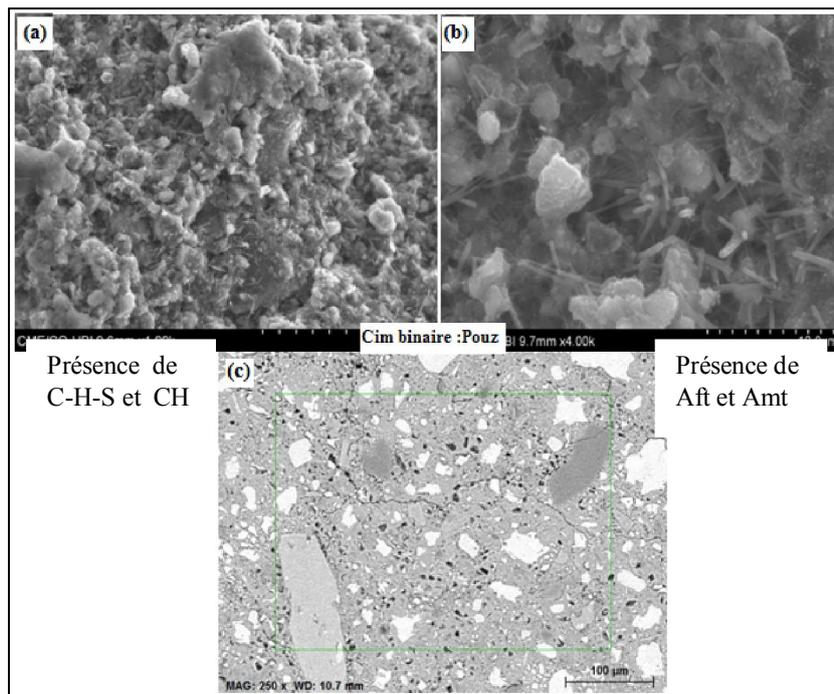


Figure IV.9. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment binaire (C2:Pouzzolane) : (a et b) Image de fragment ; (c) images sur surface polie.

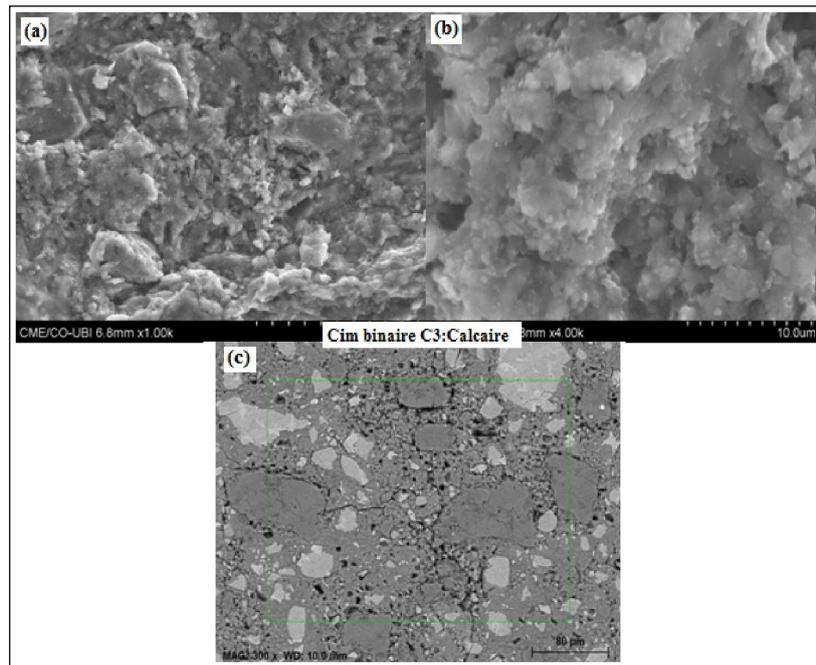


Figure IV.10. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment binaire (C3:Calcaire) : (a et b) Image de fragment ; (c) images sur surface polie.

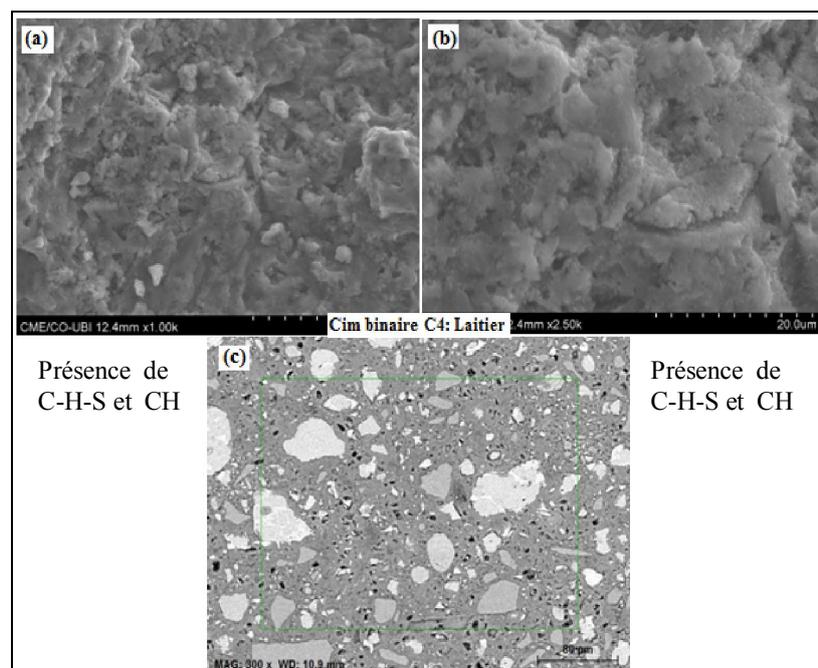


Figure IV.11. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment binaire (C4:Laitier) : (a et b) Image de fragment ; (c) images sur surface polie.

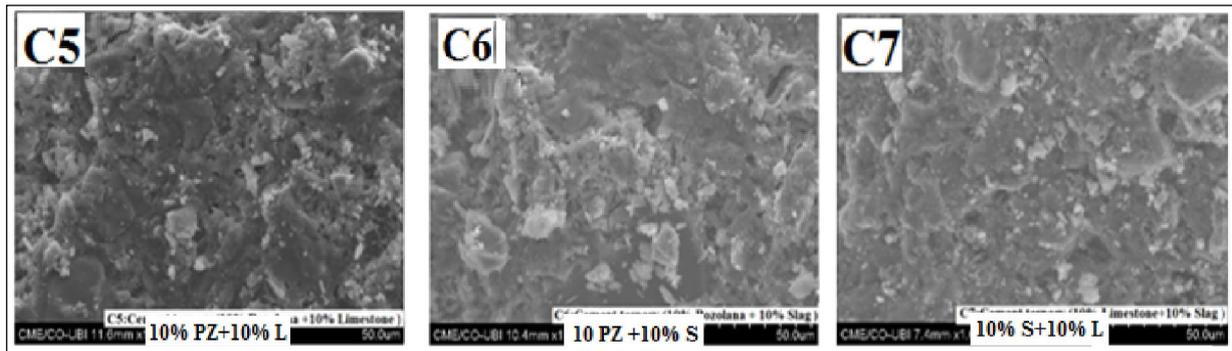


Figure IV.12. Observation au MEB des pâtes préparées avec ciments ternaires (C5, C6 et C7) :

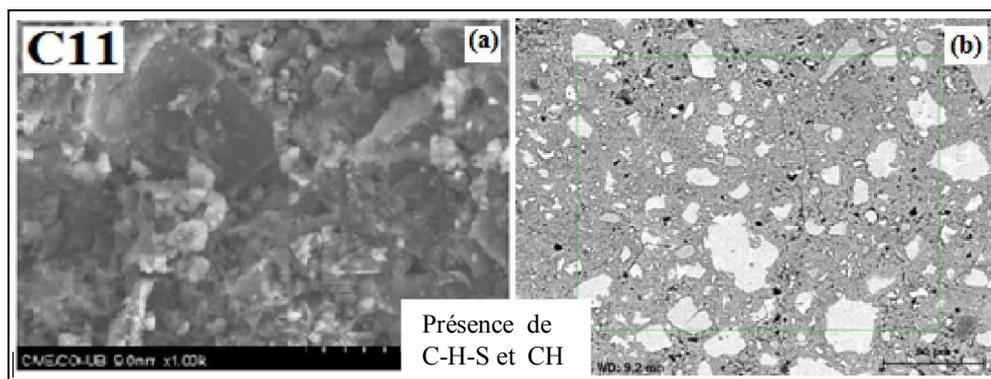


Figure IV.13. Observation au MEB de la pâte préparée avec ciment quaternaire (C 11) :
(a) Image de fragment ; (b) images sur surface polie.

Discussion: La microstructure de la pâte de ciment durcie renferme les phases C-S-H, la Portlandite (CH), les phases AFt (ettringite) et AFm (monosulfates), ainsi qu'un résiduel de ciment non hydraté et le réseau poreux (Porosité).

L'analyse des images observées aux MEB permet d'avoir des informations qualitatives sur les différentes phases et offre une meilleure vision de leur répartition.

L'analyse des différentes figures (IV.8 à IV.13), montre la structuration et l'arrangement des hydratés au niveau de la microstructure des pâtes étudiées, la présence d'un gel très dense de silicate de calcium hydraté (CHS) qui domine clairement la microstructure des pâtes, la présence de peu de plaques de Portlandite (CH) notamment dans les pâtes avec pouzzolane (C2) et laitier (C4) relativement au calcaire (C3) et quelques aiguilles d'ettringite (E) et de monosulfate figure IV.9 (b). Néanmoins, la pouzzolane développe une microstructure moins dense que celle du laitier qui présente la meilleure répartition des hydratés et développe une meilleure densité de la microstructure, quant au calcaire il améliore la microstructure mieux que la pouzzolane et moins que le laitier. En effet, l'ensemble des images pour les pâtes ternaires et quaternaires

témoignent l'effet favorable des ajouts dans l'amélioration de la microstructure comparativement à celle développée par le ciment Portland (C1) figure.IV.8 et cela est dû aux interactions favorables qui ont un rôle compensatoire entre ajouts ayant une contribution positive et ceux à contribution défavorable. Une analyse de la microstructure par la microscopie seule ne peut satisfaire nos attentes si elle n'est pas appuyée par d'autres techniques de caractérisation de la microstructure, favorablement dans notre cas les tests du MIP s'accorde avec les images de microscopie, en outre des études similaires ont abouti aux mêmes résultats est conclue que la microstructure a été bien améliorée en présence du calcaire et d'un taux modéré du laitier tandis qu'elle reste normale avec la pouzzolane naturelle, le taux de substitution inférieur à 10 %, des ajouts actifs, conduit à une production supplémentaire des hydrates (Itim, Ezziane and Kadri, 2010). L'addition de calcaire joue le rôle de sites de nucléation préférentiels lors des réactions d'hydratation du ciment, ce qui se traduit par une meilleure répartition des hydrates. La présence de CaCO_3 accélère l'hydratation du C_3S dans les premiers instants et toutes les meilleures particules sont fines et ont tendance à devenir négligeables à court et long terme (Caré *et al.*, 2000) .

IV.2.3. Quantification de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'essai de l'analyse thermogravimétrique a été effectué sur des mortiers à l'âge de 28 j, l'appareil utilisé pour ce travail était un modèle Stanton Redcroft TG-760.

L'objectif de cet essai est de déterminer le pourcentage de la quantité totale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à partir des courbes thermogravimétriques, les courbes sont obtenues en traçant la perte de poids cumulée par rapport à la température.

Les minéraux et les hydrates peuvent subir plusieurs réactions thermiques: déshydratation, déshydroxylation, décarbonatation, oxydation, décomposition, transition de phase ou fusion. Ces réactions sont généralement associées à des changements de poids ou à un dégagement de chaleur. La température à laquelle ces processus se produisent est typique du minéral ou de l'hydrate. Pendant le TGA, l'échantillon est chauffé tandis que la perte de poids est enregistrée comme indiqué aux figures (IV.14, IV.15 et IV.16) pour la Portlandite.

Les résultats de l'analyse thermique sont fortement influencés par l'architecture du dispositif de mesure, le type de cuve utilisée, la vitesse de chauffage, la quantité de solide, la taille des particules, le débit de gaz et le type de gaz de purge (par exemple, O_2 ou N_2) et le prétraitement de l'échantillon (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

La déshydroxylation de Ca(OH)_2 se produit à une température voisine de 420-550 °C. Cependant, il existe toujours une possibilité de carbonatation de l'hydroxyde de calcium. Par conséquent, la quantité d'hydroxyde de calcium est corrigée en utilisant la quantité de CaCO_3 détectée à la sortie de TG dans la plage de température de 600 à 780 °C (Gomes,1997;Kellouche and Bougara, 2014)

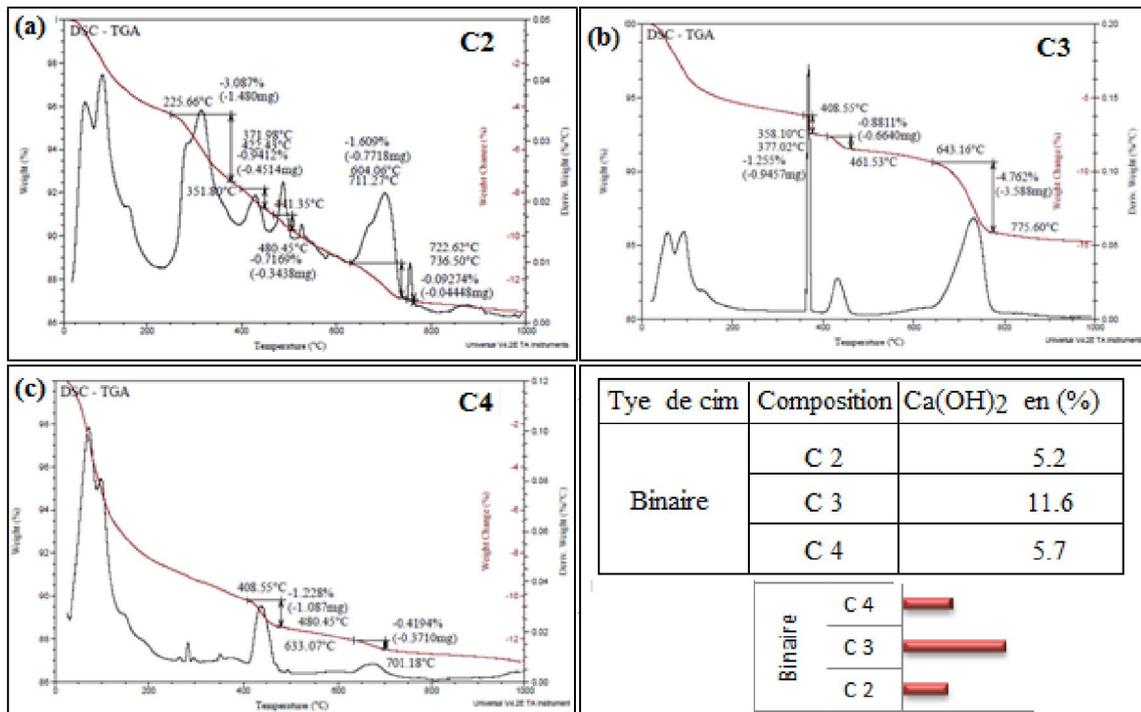


Figure IV.14. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la quantification de Ca(OH)_2 pour les mortiers binaires (C2, C3 et C4).

Dcussion : les résultats de l'analyse thermogravimétrique résumés dans la (figures IV.17) montrent les pertes de masses de Ca(OH)_2 dans différents mortiers testés, qui permettent de quantifier indirectement la quantité de Portlandite produite au cours des réactions d'hydratation. Les résultats reflètent dans une large mesure les intensités trouvées par diffraction X. En effet, la quantité de Portlandite dans les mortiers binaires avec 20 % de pouzzolane (C2) et celui avec 20 % de laitier (C4) renferment les plus faibles quantités de Portlandite (5,17 % et 5,70 %) ce qui explique le pouvoir de fixation de la Portlandite par ces deux ajouts actifs notamment la pouzzolane, pour produire un gel stable, le silicate de calcium hydrate (CHS) ce qui diminue la quantité de Ca(OH)_2 dans ces deux mortiers.

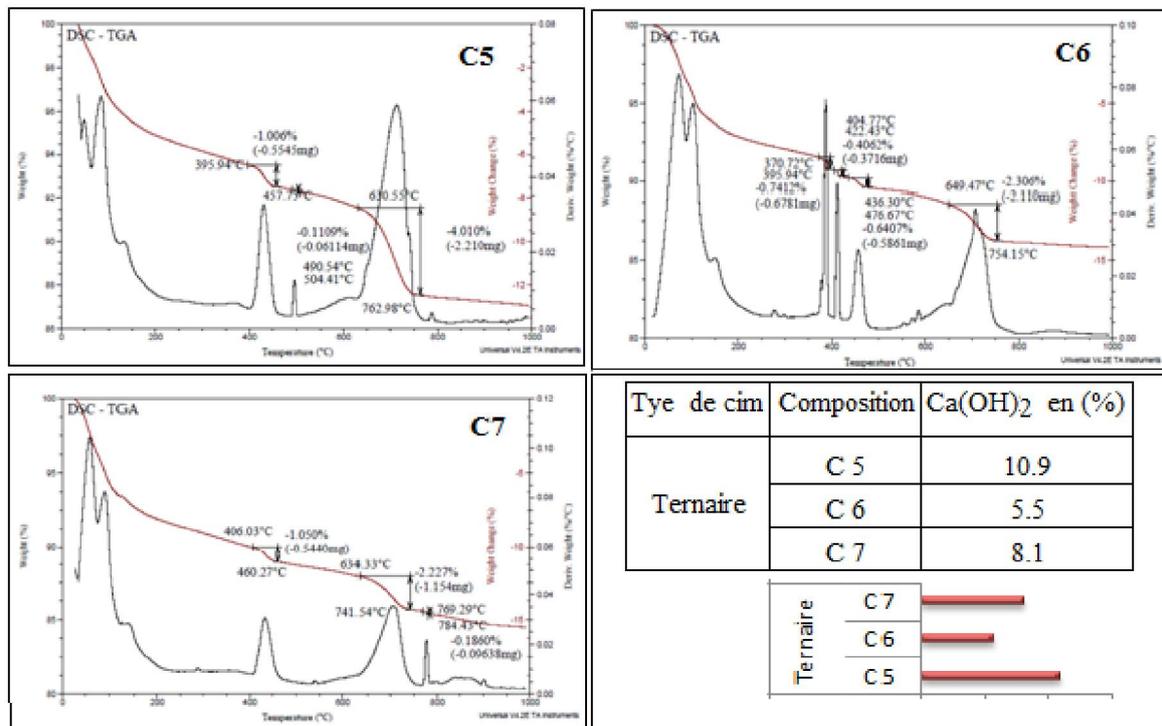


Figure IV.15. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la quantification de Ca(OH)₂ pour les mortiers ternaires (C5, C6 et C7).

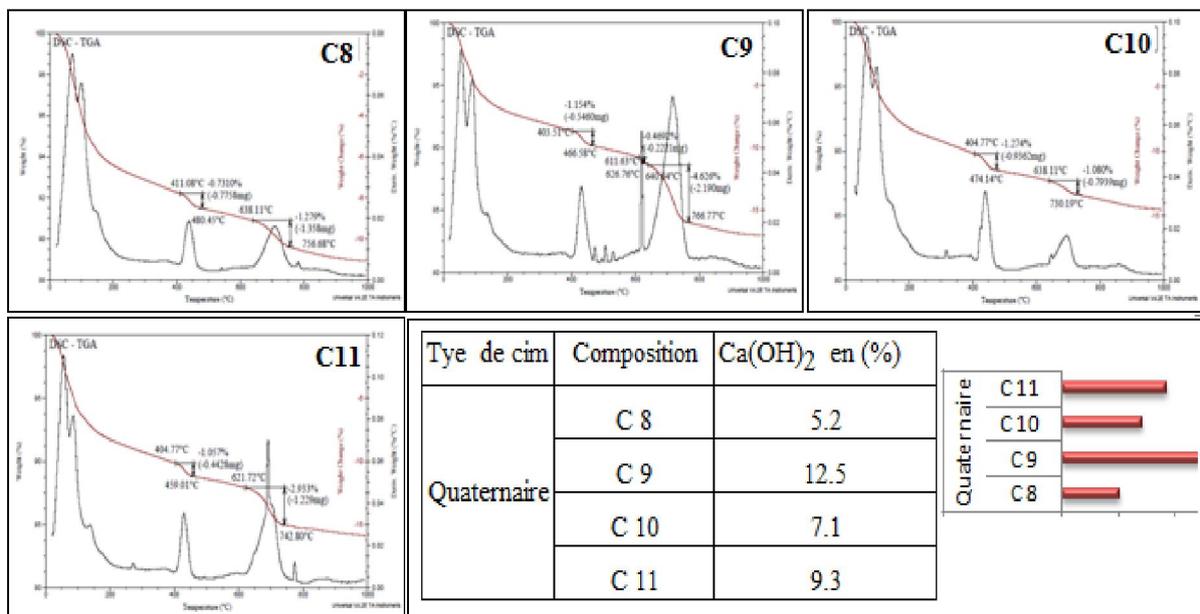


Figure IV.16. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la quantification de Ca(OH)₂ pour les mortiers quaternaires (C8, C9, C10 et C11).

La réactivité de la pouzzolane et du laitier est confirmée par la faible perte de Ca(OH)_2 présentée dans les mortiers ternaires (C6) avec 10 % pouzzolane et 10 % de laitier et de même pour les mortiers quaternaires (C8) et (C10) avec dominance de pouzzolane et de laitier.

Quant au laitier on trouve dans la littérature que Biernacki avec d'autres auteurs a montré qu'une mole de laitier consommait 2,6 moles de CH et que la quantité d'eau consommée par un gramme de laitiers était d'environ 12 grammes (Biernacki, J. J., Richardson, J. M., Stutzman, 2002).

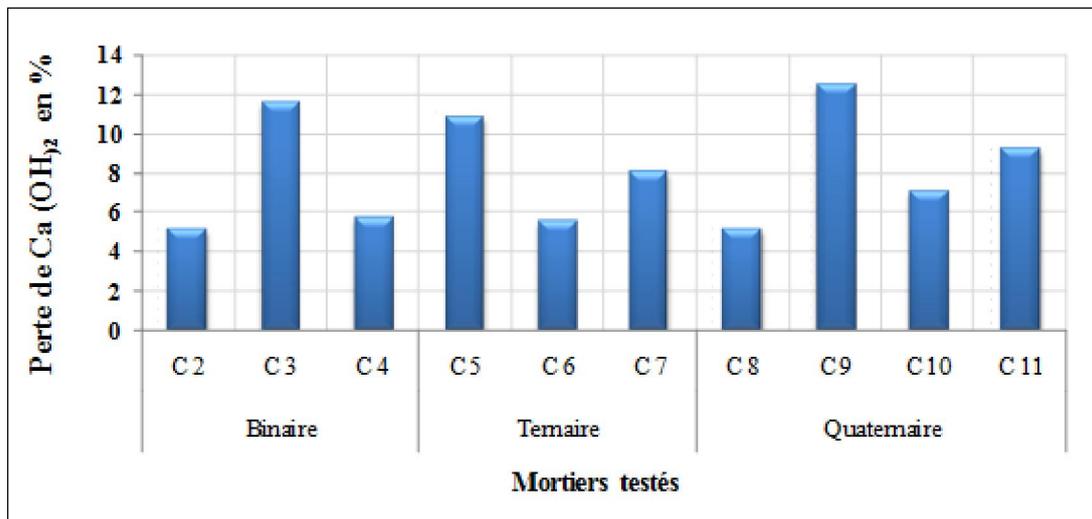


Figure IV.17. Variation de la perte en masse de Ca(OH)_2 par analyse thermogravimétrique (ATG) pour les différents mortiers testés.

En revanche la perte de masse de Ca(OH)_2 observée dans le mortier binaire avec 20 % de calcaire et les mortiers ternaires (C5 et C7) et quaternaires (C9 et C11) avec dominance de calcaire, se présente avec une teneur assez élevée relativement aux mortiers avec dominance d'ajouts pouzzolane et laitier, du fait que le calcaire ne contribue pas à la fixation de la Portlandite.

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique appliquée pour la mesure de la teneur en Portlandite pour évaluer la réactivité des ajouts minéraux, tels que les pouzzolanes et les laitiers de haut fourneau.

IV.2.4. Microporosité au mercure (MIP) des différents types des mortiers étudiés

Le test de microporosité a été effectué par l'appareil (Micromeritics Autopore IV) sur des échantillons de mortiers à l'âge de 28 j, confectionnés à base de différentes compositions de ciments préparées. Le but de ce test est de déterminer quantitativement les paramètres de la

structure poreuse et d'aboutir a des informations très fiables concernant la distribution du volume et la taille des pores.

La technique de porosimétrie à intrusion de mercure (MIP) est basée sur l'intrusion d'un fluide non mouillant (mercure) dans des structures poreuses sous une pression croissante. La porosité des matériaux à base de ciment hydratés varie en fonction de nombreux facteurs, tels que la finesse du ciment, le rapport poids/volume, la procédure de mélange et les conditions de durcissement (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016).

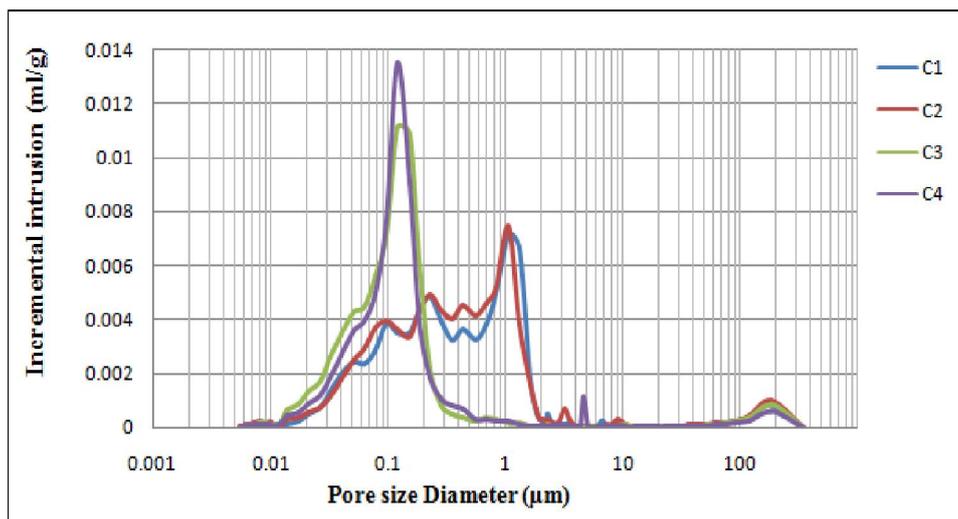


Figure IV.18. Diagramme de microporosité (MIP) : pour mortier contrôle C1 et binaires (C2, C3 et C4)

Discussion : La figure IV.18 montre la distribution des pores des pâtes binaires contenant des ajouts minéraux. L'utilisation d'ajout calcaire (C3) et de laitier (C4) avec 20 % de remplacer partiellement du ciment Portland montre une amélioration importante de la structure des pores en termes de réduction du volume des macropores (0,01- 0.05 µm) notamment les grands capillaires comparativement au ciment contrôle (C1). En revanche la pouzzolane (C2) montre une distribution similaire à celle du CP avec un volume des grands capillaires plus important. Quant aux pores gel définissant tout les pores de C-S-H qui sont des pores de taille nanométrique (Scrivener, Snellings and Lothenbach, 2016), se présentent avec des volumes similaires pour tous les mortiers et qui sont faibles par rapport aux pores capillaires. Le volume des gels n'est pas affecté par le rapport E/C.

– Il y a un consensus commun pour que pores capillaire, soit les espaces restants qui ne sont pas occupés par des produits d'hydratation ou des grains de ciment n'ayant pas réagi. La fraction

volumique des pores capillaires diminue avec l'hydratation à mesure que le ciment réagit progressivement avec l'eau capillaire pour former des hydrates. Ainsi, la taille des pores capillaires passe de quelques micromètres initialement à quelques nanomètres dans des échantillons bien hydratés (Muller *et al.*, 2013), leur taille et leur volume dépendent du rapport E/C.

– Le diamètre moyen des pores est réduit pour les mortiers de laitier et de calcaire qui sont respectivement de (0,083 2 et 0,075 5) μm par rapport au mortier contrôle et mortier avec pouzzolane avec des valeurs de (0,083 2 et 0,075 5) respectivement (tableau.IV.3). En conséquence la porosité totale (figure IV.21) des mortiers avec laitier et mortier avec calcaire est meilleure avec des valeurs de (13,65 et 14,82) respectivement, en comparaison avec (16,85 et 16,85) pour le mortier contrôle et mortier avec pouzzolane, respectivement.

– L'effet favorable du calcaire et du laitier est appuyé par des études précédentes qui concluent que les pâtes contenant du laitier conduit à une amélioration importante de la structure des pores en termes de réduction du volume de macropores, de même pour le calcaire qui, lorsqu'il était utilisé à un taux de remplacement de 12 %, améliorait la structure des pores (Thomas, 2016), une autre étude (Itim, Ezziane and Kadri, 2010) rapporte que la microstructure a été bien améliorée en présence du calcaire et d'un taux modéré du laitier tandis qu'elle reste normale avec la pouzzolane naturelle.

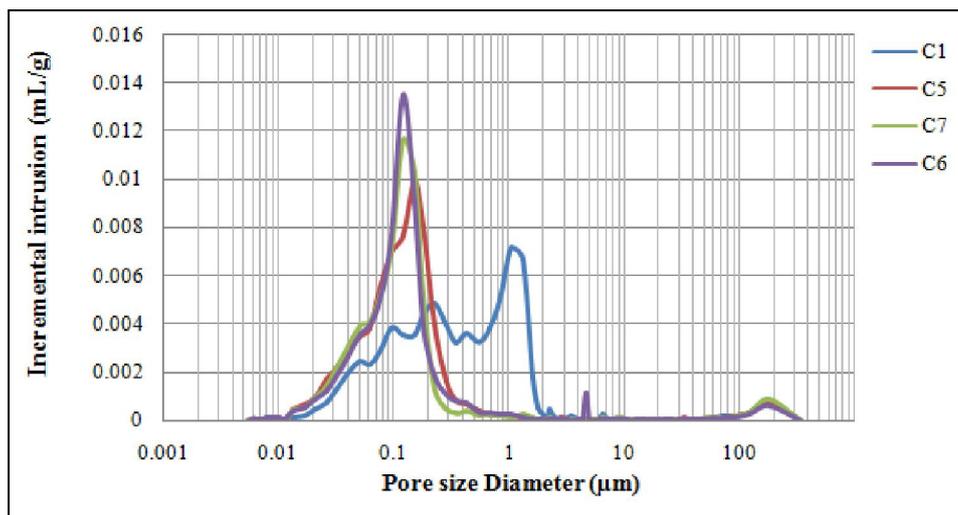


Figure IV.19. Diagramme de microporosité (MIP) : pour mortier contrôle C1 et ternaires (C5, C6 et C7).

Pour les mortiers ternaires figure IV.19, on remarque que l'ensemble des mortiers ternaires avec ajouts (C5, C6 et C7) représentent des microstructures meilleures. Des volumes réduits des pores capillaires, les diamètres moyens sont petits et la porosité est faible comparativement au mortier témoin, ce qui explique l'intérêt de l'interaction des ajouts laitier et calcaire avec la

pouzzolane qui minimise le taux élevé de la porosité développée par la pouzzolane. Ce qui traduit l'intérêt de l'utilisation des ajouts en combinaisons ternaire.

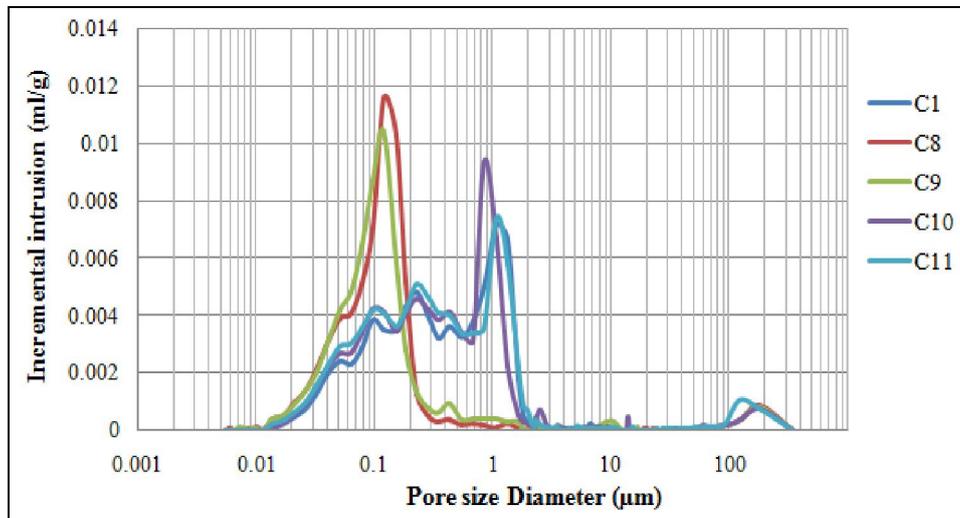


Figure IV.20. Diagramme de microporosité [MIP] : pour mortier contrôle C1 et mortiers quaternaires (C8, C9, C10 et C11).

Pour les mortiers quaternaires figure IV.20, on remarque que la porosité est majoritairement faible comparativement au mortier témoin, des structures moins poreuses avec une grande répartition des pores de petite taille à l'exception des mortiers quaternaires (C10, C11) là où on remarque que la porosité est influencée par la pouzzolane qui tend à développer une porosité assez élevée.

Tableau IV.3. Variation de la microporosité (MIP) et diamètre moyen des pores [µm] pour les différents types de mortiers étudiés.

Type de Ciment	N° Composition	Ajouts minéraux en %			Microporosité en %	Diamètre moyen des pores (µm)
		Pouzzolane	calcaire	laitier		
Témoin	C 1	-	-	-	16,10	0,177 4
Binaire	C 2	20	-	-	16,85	0,135 7
	C 3	-	20	-	14,82	0,075 5
	C 4	-	-	20	13,65	0,083 2
Ternaire	C 5	10	10	-	14,23	0,087 3
	C 6	10	-	10	13,66	0,082 5
	C 7	-	10	10	13,61	0,082 9
Quaternaire	C 8	10	5	5	16,02	0,086 8
	C 9	5	10	5	13,56	0,082 5
	C 10	5	5	10	14,68	0,161 5
	C 11	7	7	7	15,74	0,180 9

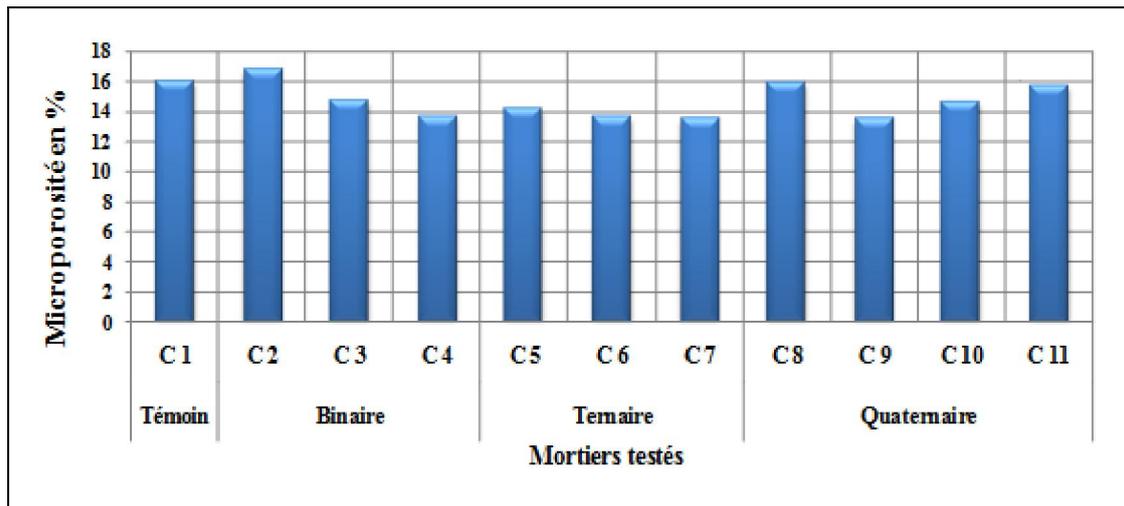


Figure IV.21. Variation de la microporosité (MIP) des mortiers étudiés.

IV.3. CONCLUSION

Les résultats de la caractérisation physico-chimique et microstructurale des ajouts minéraux [pouzzolane, calcaire et laitier) à travers la formulation des pâtes et des mortiers binaires ,ternaires et quaternaires montre que :

- Le ciment binaire avec 20 % de pouzzolane (ajout actif) montre une activité pozzolannique meilleure, elle fixe plus de CaOH_2 (ATG) et donne naissance davantage au gel de silicate de calcium hydraté C-H-S (DRX-MEB), en revanche il développe une structure du mortier avec une porosité assez élevée (MIP), comparativement aux ajouts calcaire et laitier.
- Le ciment binaire avec 20 % de laitier [ajout actif) montre une activité pozzolannique assez imoportante et une microstructure d'un mortier au laitier avec une meilleure porosité (très faible) comparativement aux ajouts calcaires et pouzzolane et au mortier témoin .
- Le ciment binaire avec 20 % de calcaire (ajout inerte), développe une microstructure pour mortier avec porosité assez faible, mais une réactivité pozzolannique insignifiante.
- Pour les ciments ternaires, on conclut que la meilleure combinaison est celle du couple [pouzzolane-laitier) qui montre un pouvoir pozzolannique et hydraulique important et une structure stable dense avec moins de porosité.
- Pour les ciments quaternaires, la combinaison centrée (7 % pouzzolane-7% calcaire-7% laitier) offre une structure moins poreuse relativement au témoin.

– La pouzzolane est meilleure sur le plan réactivité, un pouvoir de fixation de l'hydroxyde de calcium important, mis en évidence par l'essai de (ATG), le laitier montre une structure meilleure avec une porosité très faible mise en évidence par l'essai de (MIP) comparativement aux ajouts calcaires, pouzzolane et au témoin, le calcaire a un effet positif d'interactions dans le cas de combinaison avec les autres ajouts dans le cas des ciments ternaires et binaires.

IV.4. CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE

IV.4.1. Introduction

Le but de cette étude est d'évaluer l'effet des ajouts minéraux sur le comportement rhéologique des pâtes de ciments, étant donné la diversité de leurs formes géométriques, leurs réactivités, la répulsivité et la composition chimique, une matrice d'essais a été établie à l'aide d'une méthode expérimentale statistique dite plan d'expériences qui permet une modélisation, une prédiction et une meilleure compréhension du comportement rhéologique (modèle rhéologique) et une caractérisation des paramètres rhéologiques (viscosité et seuil de cisaillement) à savoir que l'estimation des paramètres rhéologique est primordiale pour la production d'un mortier ou d'un béton de bonne qualité.

IV.4.2. Résultats et discussion

IV.4.2.1. Étude du comportement rhéologique

Les pâtes de ciment ont été préparées dans un mélangeur conforme à la norme (EN 196-3, 2017). Un rapport (E/L) de 0,40 a été fixé après des essais préliminaires sur le rhéomètre, compte tenu de la capacité de limitation de couple de cisaillement.

Le comportement rhéologique des pâtes testées a été étudié à l'aide d'un rhéomètre Viskomat NT au laboratoire de l'Université de Beira Interior, à Covilha, au Portugal. Où certaines études apologiques ont été développées par (Pereira-de-Oliveira, L.A., Castro Gomes, J.P. & Nepomuceno, 2013; Tchamdjou *et al.*, 2017) sur les pâtes.

L'analyse du comportement rhéologique à travers la figure IV.22 nous permet de déduire essentiellement le mode et l'historique de la destruction structurelle et l'énergie fournie pour l'écoulement des pâtes étudiées à travers la lecture de la variation du couple de cisaillement en fonction du temps durant le test, qui montre que cette destruction nécessite une couple seuil, qui croit linéairement dès le déclenchement de la dégradation structurelle jusqu'à une valeur pic du

torque, cette phase croissante du torque est due à l'interaction particulaire et l'effet de Van der Waals (Van Der Waals and Rowlinso, 1873) et qui peut être expliquée selon (Hattori, Kenichi and Izumi, 1982) en termes de concurrence entre procédés de coagulation et de défloculation. Leur théorie traite de la coagulation de particules de ciment dans une pâte en raison des forces de surface d'attraction, à la suite de laquelle un travail est nécessaire pour les séparer.

Cette coagulation est considérée comme réversible, causant la cohésion et la floculation des particules on s'opposant au torque ce qui nécessite davantage une énergie de destruction, traçant la phase linéaire croissante jusqu'au torque pic.

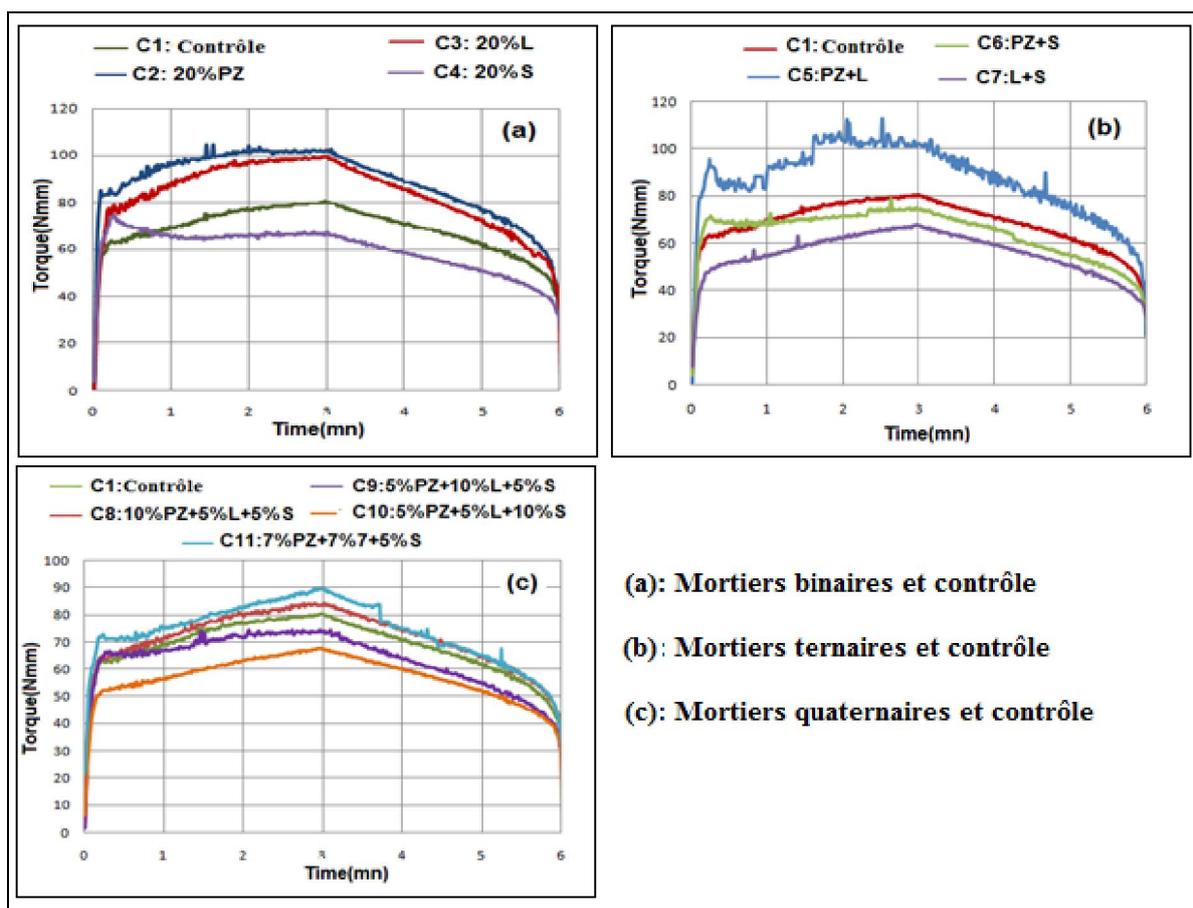


Figure IV.22. Variation du torque des pâtes testées en fonction du temps

À partir du pic une nouvelle phase est marquée par une chute brusque de la valeur du torque, qui tend à décroître progressivement jusqu'à des valeurs très basses traduisant une destruction structurelle irréversible et la dispersion interarticulaire

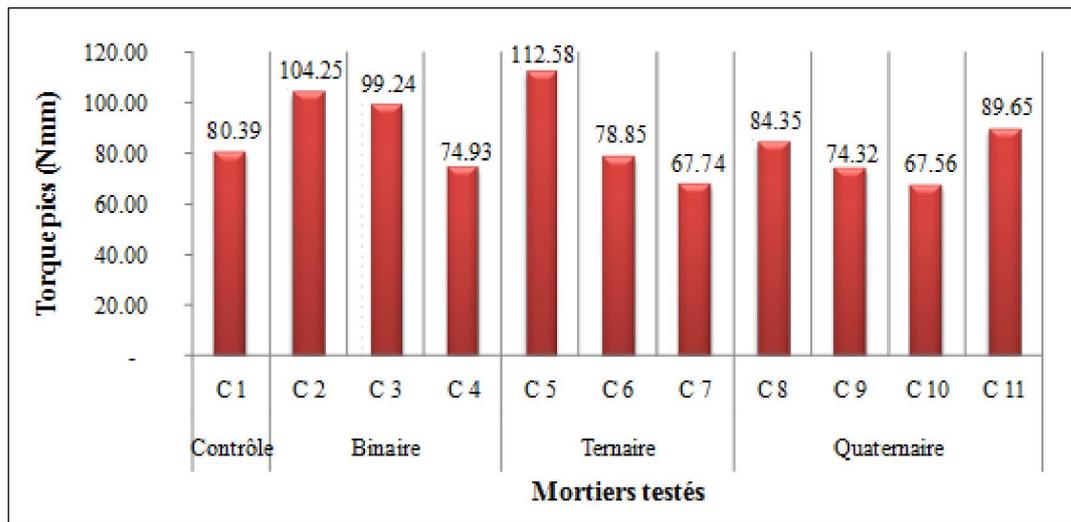


Figure IV.23. Variation du torque-pic des pâtes de ciments étudiés en fonction des ajouts minéraux

On remarque dans la figure IV.23, résumant les valeurs des pics de torque relatifs aux courbes de la figure IV.23, que les valeurs les plus élevées (112,58, 104,25 et 99,24 Nmm) sont enregistrées respectivement dans la pâte de ciment ternaire (C5) avec (pouzolan-calcaire) et les pâtes de ciments binaires avec pouzzolane (C2) et calcaire (C3), par contre les valeurs les plus basses des pics-torque sont observées dans le ciment binaire (C4) avec laitier pour une valeur de (74,93 Nmm) et les ciments ternaires, quaternaire (C7 et C10) à dominance du laitier, respectivement avec (67,74 et 67,56 Nmm), ce qui est du peut être au pouvoir d'absorption important et au besoin excessif en eau des ajouts de pouzzolane et de calcaire pour satisfaire une consistance normale, ainsi leurs surfaces spécifiques assez élevées, la taille et la forme des particules et leurs distributions granulométriques, tous ces facteurs favorisent la floculation et la cohésion interparticules contrairement au laitier et au ciment contrôle, à cet effet on peut dire que les ajouts influencent le comportement rhéologique comparativement au ciment Portland (contrôle).

IV.4.2.2. Le modèle rhéologique .

Les courbes des figures IV.24 (a), IV.25 (a) et IV.26 (a) qui représentent la variation du torque en fonction de la vitesse et qui sont décrites par des zones d'hystérésis traduisent le comportement thixotropique de l' ensemble des pâtes étudiées, la thixotropie est définie comme une diminution de la viscosité lors de l'application d'un cisaillement, suivie d'une récupération progressive de cette viscosité lorsque le cisaillement est éliminé.

Cela implique soit une réduction de la contrainte de cisaillement à un taux de cisaillement

constant, soit une augmentation du taux de cisaillement à une contrainte de cisaillement constante. Cet effet est dépendant du temps (Tattersall and Banfill, 1983). On conclue que le comportement de l'ensemble des pâtes étudiées est thixotropique.

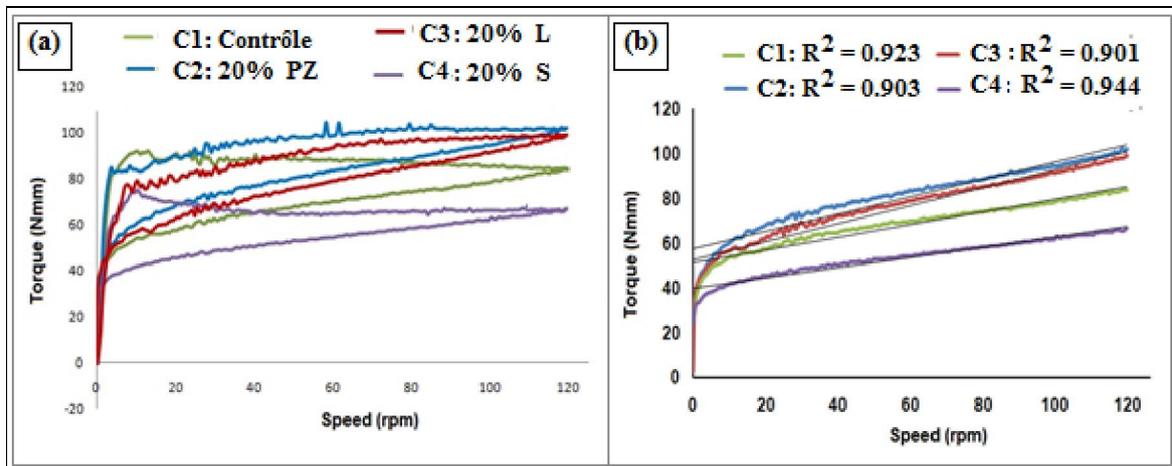


Figure IV.24. (a) Variation du torque pour les pâtes avec ciments binaires en fonction de la vitesse
(b) Ajustement linéaire de la courbe torque-speed (ciments binaires).

Plusieurs auteurs (Colleparidi, 1971; Shaughnessy, Richard and Clark, 1988; Nehdi and Rahman, 2004; El Hilali, 2009) ont rapporté que les modèles rhéologiques des pâtes de ciment puissent être décrits par les modèles rhéologiques de Bingham ou de Hershel-Bulkley.

Dans notre cas, l'ajustement linéaire des courbes illustrées dans les figures IV.24 (b), IV.25 (b), et IV.26 (b), avec des coefficients de détermination des courbes de tendance très satisfaisante ($R^2 > 0,9$) pour toutes les courbes, montre clairement que toutes les pâtes avec ajouts minéraux suivent une loi de comportement rhéologique similaire a celle de la pâte contrôle qui s'apparente a un fluide viscoplastique a seuil et la courbe du torque peut être simulé au modèle de Bingham selon l'équation linéaire EQ (62), qui présente un intercepte (τ_0) représentant le seuil de cisaillement initial et une pente (η) représentant la viscosité plastique .

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \gamma \quad \text{ÉQ. 62}$$

La quantification de paramètres rhéologique (τ_0, η) permet l'analyse et l'estimation de l'effet et l'interaction des ajouts sur les propriétés et le comportement rhéologique des pâtes étudiée.

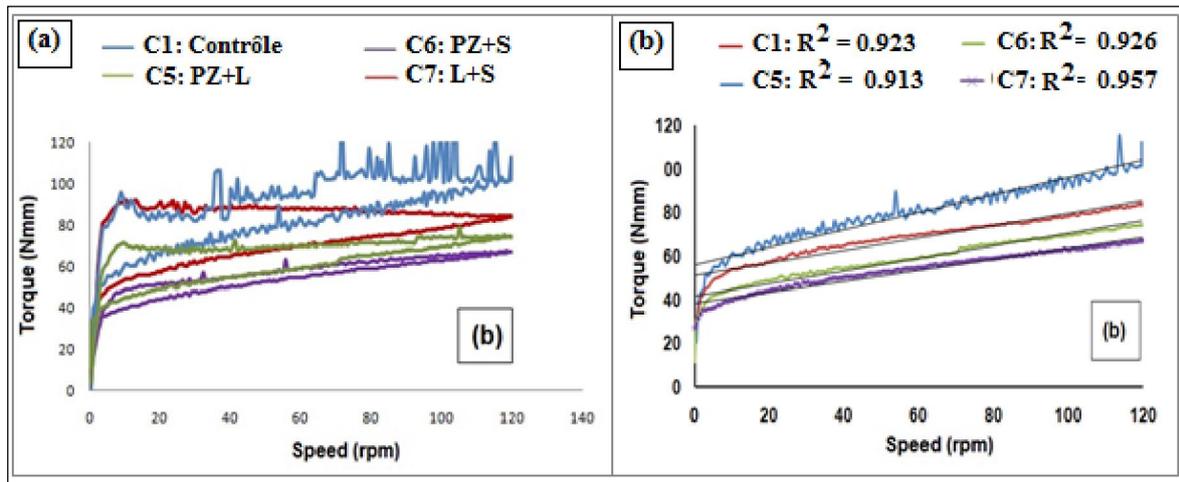


Figure IV.25. (a) Variation du torque pour les pâtes avec ciments ternaires en fonction de la vitesse
(b) Ajustement linéaire de la courbe torque-speed (ciments ternaires).

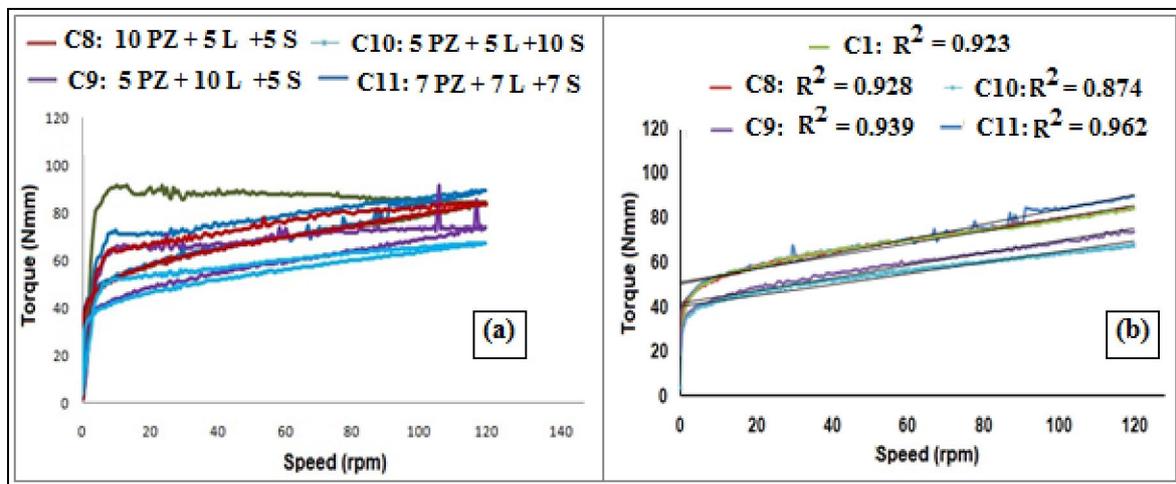


Figure IV.26. (a) Variation du torque pour les pâtes avec ciments quaternaires en fonction de la vitesse
(b) Ajustement linéaire de la courbe torque-speed (ciments quaternaires).

IV.4.2.3. Caractéristiques rhéologiques des pâtes testées

Les deux paramètres fondamentaux pour décrire le comportement rhéologique sont la limite d'élasticité relative τ_0 et la viscosité plastique relative η . La viscosité plastique est liée au nombre et à la taille des floccs, tandis que la limite d'élasticité est une mesure de la force et du nombre d'interrelations entre les floccs qui sont décomposés lorsque le cisaillement est appliqué (Puertas, Varga and Alonso, 2014).

Ainsi, τ_0 représente la contribution de la phase solide et η celle de la phase liquide (El Hilali, 2009).

Les deux paramètres (τ_0 , η) ont été déterminés par le modèle de Bingham à partir des figures IV.24 (b), IV.25 (b), et IV.26 (b) ajustées et les résultats sont résumés dans le tableau.IV.4.

Tableau IV.4. Paramètres rhéologiques des pâtes testées d'après le modèle Bingham.

Type de Ciment	Mixtures	Équation d'ajustement	Paramètres rhéologiques		Coefficient de corrélation
			Viscosité plastique η (Nmm. m)	Seuil de cisaillement τ_0 (Nmm)	
Témoin	C 1	$\tau = 0.286\gamma + 51,13$	0,286	51,13	$R^2 = 0,923$
	C 2	$\tau = 0.389\gamma + 57,50$	0,389	57,50	$R^2 = 0,903$
Binaire	C 3	$\tau = 0.404\gamma + 52,58$	0,404	52,58	$R^2 = 0,901$
	C 4	$\tau = 0.232\gamma + 39,62$	0,232	39,62	$R^2 = 0,944$
Ternaire	C 5	$\tau = 0.400\gamma + 55,93$	0,400	55,93	$R^2 = 0.913$
	C 6	$\tau = 0.287\gamma + 41,61$	0,288	41,61	$R^2 = 0,926$
	C 7	$\tau = 0.254\gamma + 38,30$	0,255	38,30	$R^2 = 0,957$
Quaternaire	C 8	$\tau = 0.298\gamma + 50,42$	0,299	50,42	$R^2 = 0,928$
	C 9	$\tau = 0.281\gamma + 41,50$	0,281	41,50	$R^2 = 0,939$
	C 10	$\tau = 0,242\gamma + 40,27$	0,242	40,28	$R^2 = 0,874$
	C 11	$\tau = 0.335\gamma + 49,99$	0,335	49,99	$R^2 = 0,962$

Le seuil de cisaillement : défini la valeur de la contrainte initiale à partir de laquelle toute contrainte peut vaincre les frottements internes des particules solides pour entraîner l'écoulement des pâtes et le mouvement de la phase liquide, d'après les résultats illustrés dans la figure IV.27, on remarque clairement que le seuil de cisaillement dépend de la nature des additions et de l'effet de leurs interactions, les valeurs les plus élevées (57,50, 52,58 Nmm) qui sont enregistrées respectivement dans la pâte binaire avec pouzzolane et pâte binaire avec calcaire, en outre l'effet de l'interaction (pouzzolane-calcaire) est remarquable dans l'augmentation du seuil de cisaillement (55,93 Nmm) cas de la pâte (C5).

Par contre dans la pâte binaire avec laitier (C4) le seuil de cisaillement enregistre la valeur la plus faible parmi les pâtes étudiées (39,62 Nmm) et l'effet de l'interaction du laitier est significatif dans la diminution du seuil de cisaillement.

Par ailleurs, il est bénéfique de combiner la pouzzolane et le calcaire avec le laitier pour former des pâtes ternaires le cas de (C6 et C7) et quaternaire (C10) grâce au pouvoir de réduction du seuil de cisaillement par effet d'interaction avec le laitier

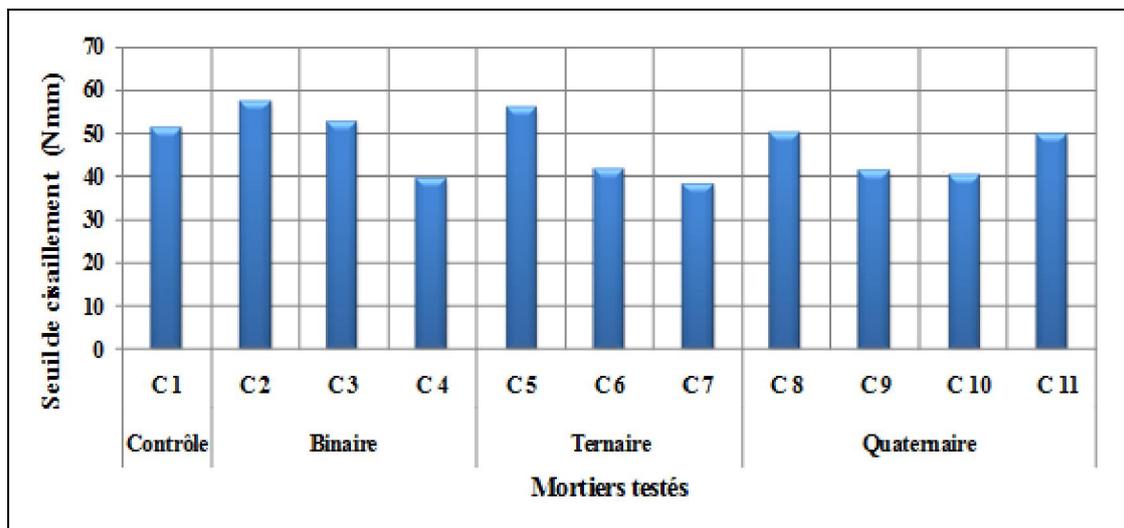


Figure IV.27. Variation du Seuil de cisaillement relatif des pâtes de ciment avec ajouts minéraux

la viscosité plastique : Il est de même pour la viscosité plastique qui se montre affectée par les additions minérales comparativement au ciment contrôle sans additions figures IV.28, la viscosité atteint ses valeurs les plus élevées (0,404, 0,389 Nmm. m) pour les pâtes binaires avec calcaire et pouzzolane respectivement et pour une valeur de (0,404 Nmm. m) pour la pâte ternaire (C5) qui témoigne l'effet important de l'interaction (pouzzolane-calcaire) dans l'augmentation de la viscosité, notant bien que la viscosité pour l'ajout calcaire est plus élevée que celle de l'ajout pouzzolane contrairement au seuil de cisaillement qui est important pour la pouzzolane, ce qui a été rapporté par Tattersall et Banville, qu'il n'existe pas de relation bien déterminée entre le seuil de cisaillement et la viscosité plastique (Tattersall and Banfill, 1983).

L'ajout laitier paru meilleur du moment qu'il marque des viscosités faibles (0,232 Nmm. m) relativement à l'ajout de pouzzolane et de calcaire ainsi la que pâte contrôle, l'interaction double ou triple du laitier avec les autres ajouts (pouzzolane, calcaire), joue un rôle très important dans la réduction de la viscosité dans les pâtes ternaire (C6 et C7) et quaternaire (C10).

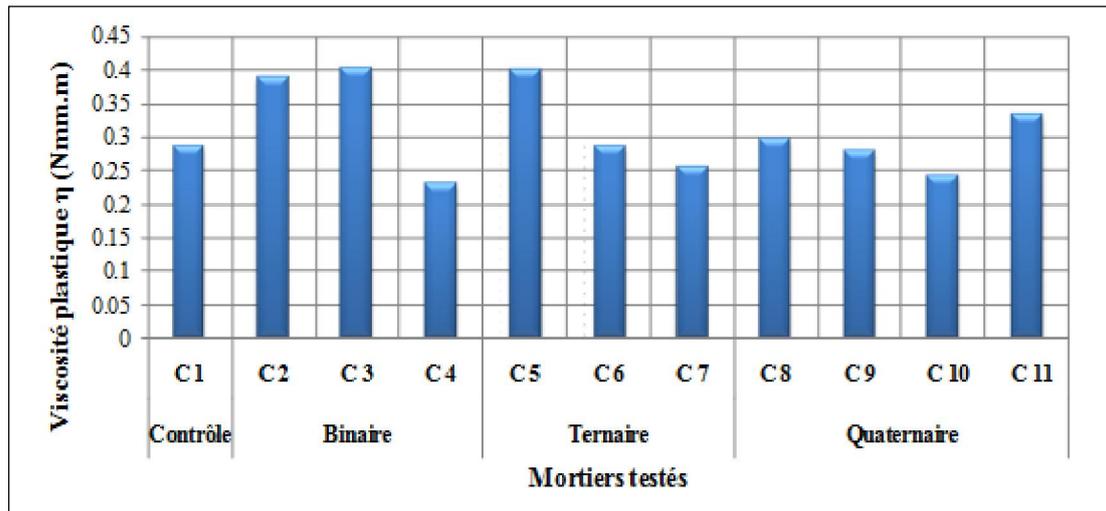


Figure IV.28. Variation de la viscosité plastique relative des pâtes de ciment avec ajouts minéraux

À travers cette analyse on constate que la pâte à base de laitier présente les meilleurs paramètres rhéologiques traduisant un bon comportement que celui des pâtes à base de pouzzolane ou de calcaire. La structure vitreuse des particules du laitier et sa faible finesse comparativement à celle de la pouzzolane et le calcaire et même à celle du ciment contrôle ont permis de réduire considérablement le besoin en eau.

Étant donné que le rapport (E/L) est fixé dans tous les mélanges pour le test de la rhéologie et compte tenu de la capacité d'absorption et la forte demande en eau des ajouts de pouzzolane et de calcaire pour satisfaire une consistance normale relativement élevée, la surface spécifique, la granulométrie et la distribution granulométrique, tous ces facteurs ont permis la présence d'une quantité d'eau excessive dans la pâte au laitier ce qui favorise la dispersion et la défloculation par rapport à celle de la pouzzolane et du calcaire qui favorise la floculation et la cohésion comme illustrés dans la figure IV.29.

En fait, un ajout minéral très finement divisé peut avoir un effet très négatif sur la demande en eau et par conséquent sur la maniabilité (Kucharska and Moczko, 1994). Cela a été confirmé à travers l'analyse de nos résultats par l'établissement d'une relation avec un coefficient de corrélation acceptable entre la consistance normale et la viscosité plastique relative, comme le montre la figure IV.30.

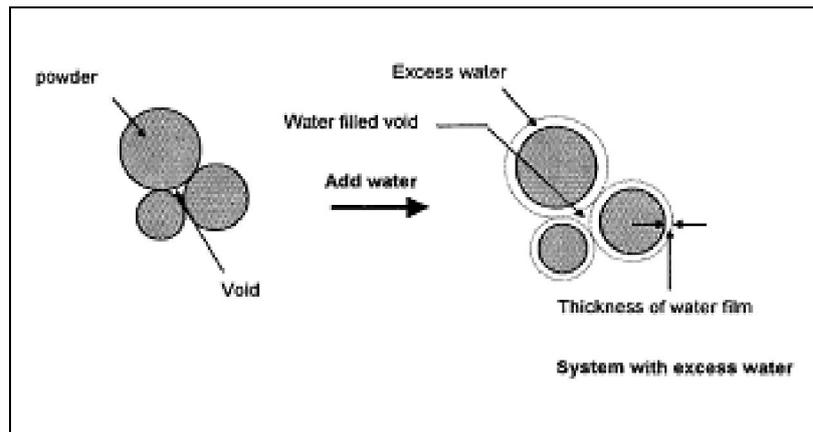


Figure IV.29. Dispersion des particules de poudre due à l'eau excessive (Chappuis, 1999).

La forme des particules, qui semble favorable pour le laitier comparativement à la pouzzolane et au calcaire qui montrent des formes angulaires selon l'image SEM. C'est un facteur qui favorise la fluidité de la pâte de laitier. Un autre facteur peut être cité : le cas de la pouzzolane et, selon Scanlon et Mehta, les pouzzolanes hautement réactives peuvent entraîner une perte de maniabilité du fait d'une hydratation précoce (Mehta, 1986; Scanlon, 1994).

IV.4.2.4. Courbes de corrélation

Les figures IV.30 à IV.32 montrent des corrélations statistiques satisfaisantes obtenues entre différents paramètres et caractéristiques rhéologiques des pâtes.

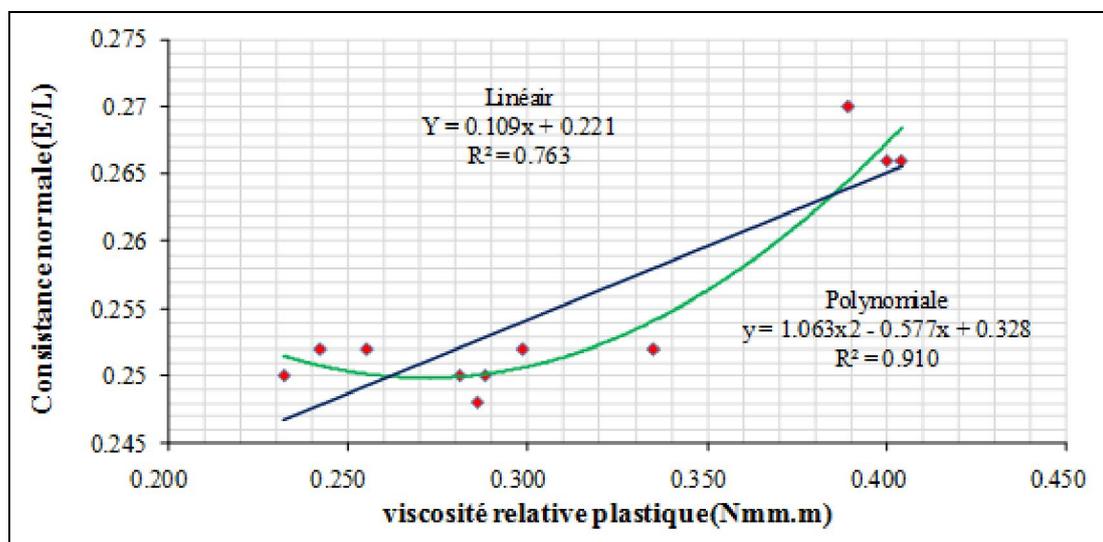


Figure IV.30. Courbe de corrélations entre la consistance normale et la viscosité plastique.

La figure IV.30 montre que la viscosité relative corrèle bien avec la consistance normale (E/L) selon une fonction polynomiale avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,91$, ce qui reflète clairement l'effet déterminant de la consistance normale sur la viscosité relative, plus que le besoin en eau pour une consistance normale augmente plus que la viscosité augmente.

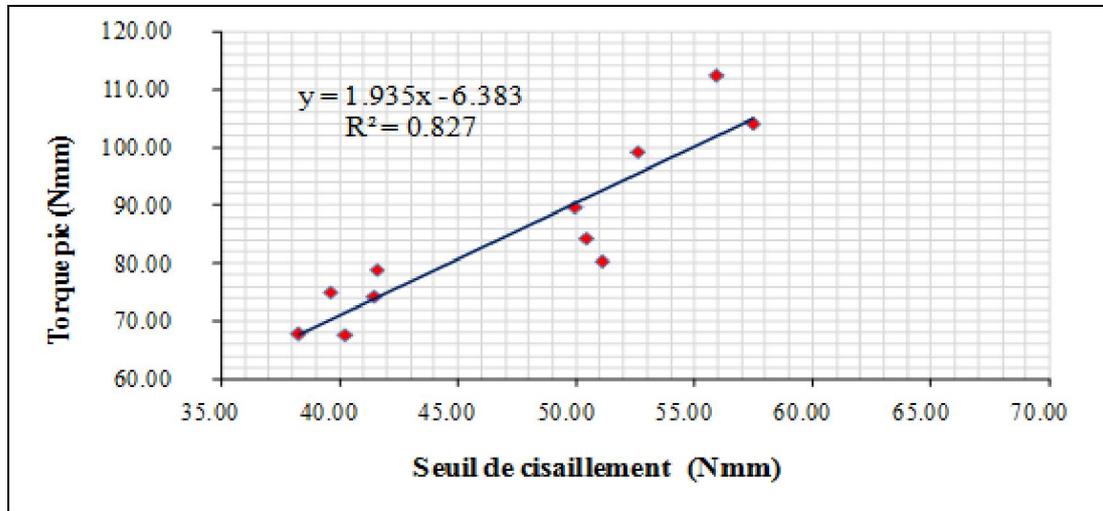


Figure IV.31. Courbe de corrélations entre le Seuil de cisaillement et le torque pic.

La figure IV.31 illustre une corrélation satisfaisante entre le couple de cisaillement initial et le couple maximal (torque pic) défini par une fonction linéaire d'un coefficient de corrélation $R^2 = 0,827$, concluant qu'une pâte nécessite un couple de cisaillement initial important pour déclencher le mouvement, autant qu'il lui faut un couple pic proportionnellement important pour la destruction structurelle des pâtes.

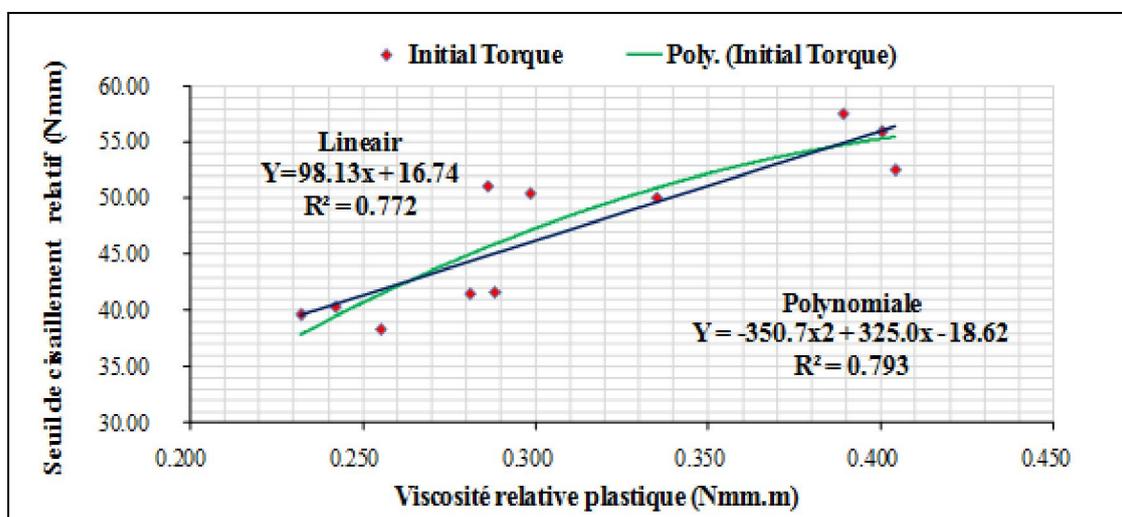


Figure IV.32. Courbe de corrélations entre viscosité relative plastique et Seuil de cisaillement relatif.

Enfin, la figure IV.32. montre une corrélation satisfaisante entre le seuil de cisaillement et la viscosité plastique selon une progression linéaire avec un coefficient $R^2 = 0,772$ et même mieux selon une fonction polynomiale avec $R^2 = 0,793$, indiquant que pour la plupart des mélanges testés plus que la pâte nécessite un seuil de cisaillement supérieur plus qu'elle est visqueuse.

IV.4.3. Modélisation et interprétation

Dans cette partie, qui consiste à la modélisation des paramètres rhéologiques ; le seuil de cisaillement et la viscosité plastique, nous avons opté pour une approche statistique informatisée qui est la méthode des plans d'expériences, dont le but d'aboutir à un modèle mathématique permettant l'analyse et la prédiction des paramètres rhéologiques.

Tableau IV.5. Matrice des essais et réponses observées

N°	Facteurs			Réponses	
	Pouzzoulane (A)	Calcaire (B)	Laitier (C)	Viscosité plastique η (Nmm. m)	Seuil de cisaillement τ_0 (Nmm)
1	0	0	0	0,286	51,13
2	20	0	0	0,389	57,50
3	0	20	0	0,404	52,58
4	0	0	20	0,232	39,62
5	10	10	0	0,400	55,93
6	10	0	10	0,288	41,61
7	0	10	10	0,255	38,30
8	10	5	5	0,299	50,42
9	5	10	5	0,281	41,50
10	5	5	10	0,242	40,28
11	7	7	7	0,335	49,99

Tableau IV.6. Construction du Plan d'expérience

Facteurs	Nom	Unit	Type	Minimum	Maximum
A	Pouzzolane (PZ)	%	Mixture	0	20
B	Calcaire (L)	%	Mixture	0	20
C	Laitier (S)	%	Mixture	0	20

IV.4.3.1. Modélisation de la viscosité plastique.

Après une analyse statistique à l'aide d'un logiciel (expert design) on aboutit aux résultats illustres par le tableau IV.7 qui montre les différents modèles suggérés relatifs à la viscosité

plastique et leurs coefficients de détermination R^2 , le meilleur modèle suggéré est le modèle cubique spécial dont l'expression est décrite par l'équation (63).

Tableau IV.7. Récapitulation de l'analyse statistique des modèles

Source	Coefficient de corrélation R^2	
Linéaire	0,758	
Quadratique	0,912	
Special Cubique	0.917	Suggéré

Équation du modèle de la Viscosité plastique relative :

ÉQ. 63

Viscosité plastique =

$$0,019\,440 * \text{Pouzzolane} + 0,020\,14 * \text{Calcaire} + 0,011\,58 * \text{Laitier} + \\ 0,000\,017 * \text{Pouzzolane} * \text{Calcaire} - 0,000\,24 * \text{Pouzzolane} * \text{Laitier} - 0,000650 * \\ \text{Calcaire} * \text{Laitier} - 0,000\,05 * \text{Pouzzolane} * \text{Calcaire} * \text{Laitier}$$

Le tableau IV.8 présente les valeurs résiduelles obtenues par comparaison entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle. On note que l'écart est de l'ordre de (5 à 9 %) pour les mélanges quaternaire et de 1 % pour les autres mélanges, mais ce qui reste insignifiant cependant, les modèles sont considérés comme satisfaisants vu leurs coefficients de corrélation statistique satisfaisants.

Tableau IV.8. Résiduels entre valeurs observées et valeurs prévues par le modèle de la viscosité plastique

Mélanges	Valeurs Observées	Valeurs prévues	Résiduels
C2	0,389	0,389	0,000
C3	0,404	0,403	0,001
C4	0,232	0,232	0,000
C5	0,400	0,397	0,003
C6	0,288	0,287	0,001
C7	0,255	0,252	0,003
C8	0,299	0,313	-0,014
C9	0,281	0,306	-0,025
C10	0,242	0,257	-0,015
C11	0,335	0,289	0,046

Le modèle cubique spécial proposé enregistre un coefficient de détermination ($R^2 = 0,917$) représentant un ajustement idéal pour la courbe de tendance présentée à la figure IV.33 (a), ce qui

donne une bonne corrélation entre les résultats prévus et ceux observés avec des différences non significatives (tableau IV.8). Cela confirme l'efficacité du modèle qui peut être adopté avec satisfaction.

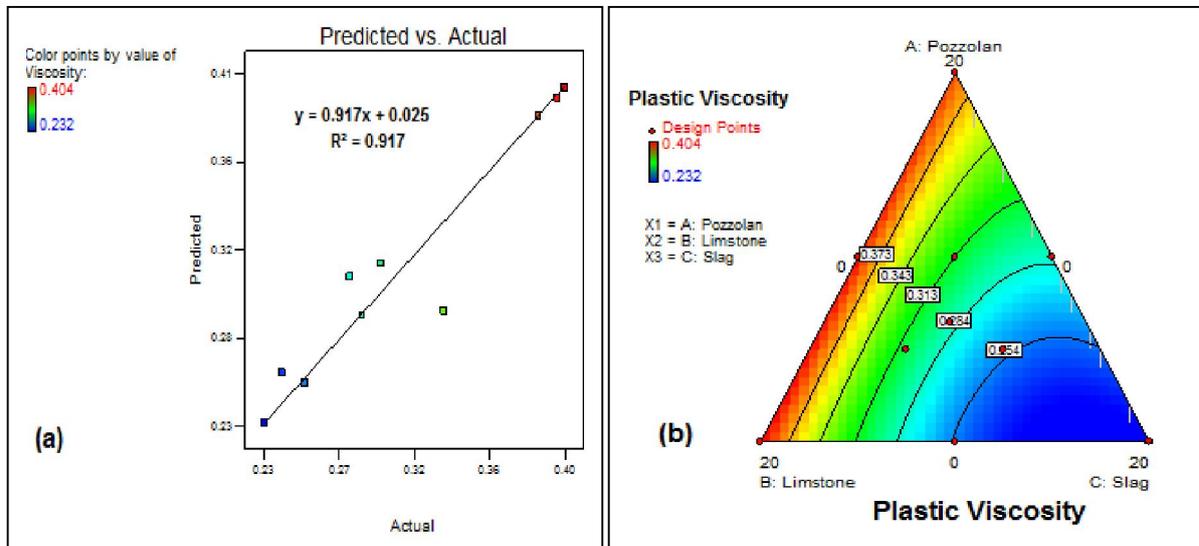


Figure IV.33. Viscosité plastique relative des pâtes avec ajouts : (a) Corrélations entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle (b) Variation de la Viscosité plastique selon le modèle.

La figure IV.33 (b) illustre la carte de variation et les zones d'amplification de la viscosité plastique en fonction des prédictions du modèle établi. On peut noter que la viscosité est faible près du sommet (Laitier) pour le ciment binaire, aux frontières et à l'intérieur du diagramme pour le ciment ternaire et quaternaire avec dominance de laitier. En allant vers le sommet de la pouzzolane et du calcaire, les valeurs de viscosité deviennent de plus en plus importantes, en particulier pour les ciments binaires aux sommets pouzzolane et calcaire et pour le ciment ternaire à la frontière (pouzzolane, calcaire).

IV.4.3.2. Modélisation du seuil de cisaillement

Le tableau IV.9 montre les résultats de l'analyse statistique qui suggère les modèles statistiques permettant de représenter la variation du seuil de cisaillement. Le meilleur modèle suggéré est le modèle cubique spécial décrit dans l'équation (64).

Tableau IV.9. Récapitulation de l'analyse statistique des modèles

Source	Coefficient de corrélation R ²	
Linear	0.721	
Quadratic	0.881	
Special Cubic	0.891	Suggéré

Équation du modèle relatif au seuil de cisaillement :

EQ. 64

$$\begin{aligned} \text{Seuils de cisaillement} = & 2.8\ 930 * \text{Pouzzolane} + 2.6\ 053 * \text{calcaire} + 1.9\ 788 * \text{laitier} \\ & + 0,007\ 46 * \text{Pouzzolane} * \text{calcaire} - 0,065\ 14 * \text{Pouzzolane} * \text{laitier} - \\ & 0.08553 * \text{calcaire} * \text{laitier} + 0.00738 * \text{Pouzzolane} * \text{calcaire} * \text{laitier} \end{aligned}$$

Tableau IV.10. Résiduels entre valeurs observées et valeurs prévues par le modèle du seuil de cisaillement

Mélanges	Valeurs Observées	Valeurs prevue	Résiduelles
C2	57.500	57.862	-0,362
C3	52.580	52.107	0,473
C4	39.620	39.576	0,044
C5	55.930	55.730	0,200
C6	41.610	42.205	-0,595
C7	38.300	37.289	1.011
C8	50.420	48.674	1.746
C9	41.500	46.726	-5.226
C9	40.280	41.778	-1.498
C11	49.990	45.783	4.207

Le tableau IV.10 présente les valeurs résiduelles obtenues par comparaison entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle. On remarque que l'écart que les valeurs résiduelles augmentent de manière significative pour les mélanges quaternaires, cependant les modèles sont considérés comme satisfaisants vu leurs coefficients de corrélation statistique satisfaisants.

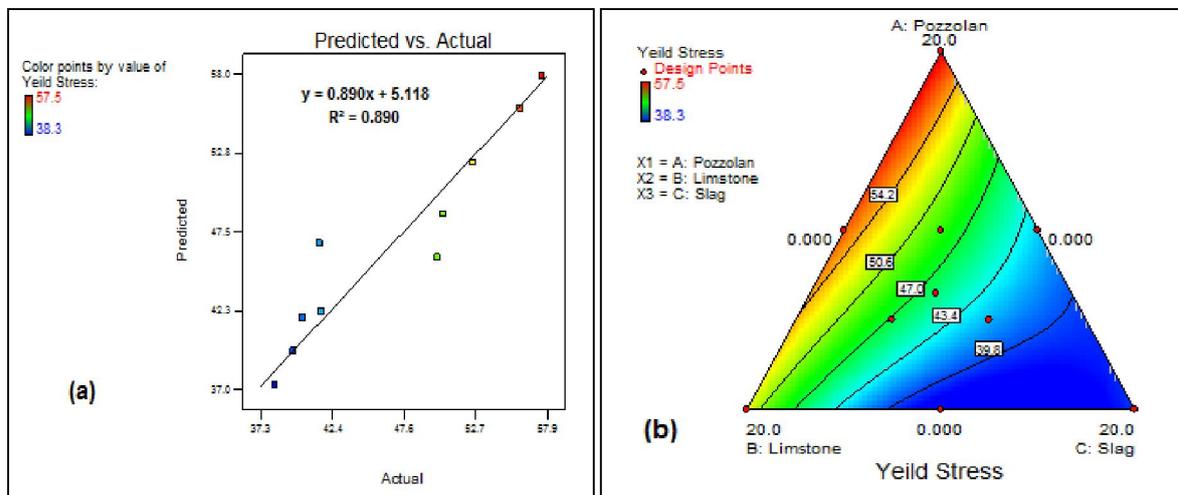


Figure IV.34. Seuil de cisaillement relatif des pâtes avec ajouts : (a) Corrélations entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle (b) Variation du Seuil de cisaillement selon le modèle.

Le modèle proposé enregistre un coefficient de détermination ($R^2 = 0,890$) qui représente un ajustement acceptable pour la courbe de tendance de la figure IV.34 (a) qui reflète une bonne corrélation entre les résultats prévus et les résultats observés, avec des écarts insignifiants (Tableau IV.10) à l'exception des mélanges (C9, C11) qui montre des écarts considérables, mais qui n'affectent pas l'efficacité du modèle qui pourrait être adopté avec satisfaction.

Le diagramme de la figure IV.34 (b) illustre la carte de variation des valeurs de seuil de cisaillement selon le modèle établi. On peut observer que le seuil de cisaillement relatif suit la même tendance de variation que la viscosité plastique compte tenu de la bonne corrélation entre ces deux paramètres. Les valeurs du seuil sont faibles au voisinage du sommet (laitier) et deviennent plus grandes à proximité des sommets (pouzzolane et calcaire), mais la pouzzolane trace plus de zones d'amplification que le calcaire.

IV.4.4. Conclusions

Les résultats obtenus par la caractérisation rhéologique des pâtes de ciment à base d'additions minérales (pouzzolane, calcaire et laitier) permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le comportement rhéologique des différents types de pâtes formulées (binaires, ternaires et quaternaires) ainsi la pâte contrôle, est gérée par la même loi d'écoulement conformément au modèle de Bingham.
- La mesure des paramètres rhéologiques selon de Bingham (viscosité plastique et seuil de cisaillement) montre que la substitution du clinker par le laitier offre une meilleure fluidité à la pâte qui devient moins visqueuse et permet le déclenchement de l'écoulement avec moins d'énergie (torque initial) comparativement aux ajouts (pouzzolane et calcaire). Alors que la pouzzolane malgré qu'elle est moins visqueuse que le calcaire, elle nécessite un torque initial plus élevé que celui du calcaire.
- Un ciment binaire avec laitier présente les meilleures caractéristiques rhéologiques, néanmoins l'utilisation des additions de pouzzolane et de calcaire est justifiée en combinaison avec laitier pour les ciments ternaires et quaternaires qui peut améliorer leurs caractéristiques rhéologiques.
- On peut en conclure que la finesse, la taille et la distribution granulométrique affectent principalement le besoin en eau des additions pour une consistance normale, car c'est elle qui détermine la quantité excessive d'eau lors du malaxage, ce qui a un effet sur la cohésion, la

dispersion et le frottement inter- particulaires et affecte directement le comportement rhéologique.

– La méthode des plans d’expériences pourrait conduire à une modélisation relativement acceptable des réponses étudiées (viscosité et seuil de cisaillement) cette modélisation est bénéfique en termes d’évaluation et de quantification des effets et la signification des interactions double ou triples entre les différents ajouts. Cette méthode de modélisation permet de localiser les zones d’amplification des paramètres rhéologiques et de bien comprendre le comportement rhéologique d’un ciment quaternaire et ternaire complexe.

– En termes de prédiction des résultats, nous notons que les valeurs estimées par les modèles sont très proches de celles observées expérimentalement avec des écarts non significatifs. Cette modélisation a pu estimer avec tolérance le degré de conformité de ces modèles par rapport au phénomène réel (viscosité et seuil de cisaillement) des pâtes de ciments ; binaires, ternaires et quaternaires. Malgré l’imperfection des modèles utilisés jusqu’à présent, cela n’empêche pas de les utiliser comme indicateurs en termes d’analyse et de prédiction.

IV.5. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE

Dans cette partie, les propriétés et performances mécaniques des éco-mortiers à base des ciments binaires, ternaires et quaternaires sont comparées, selon le principe de l’équivalence de performances, à celles des mortiers de références à base de ciment Portland.

Le tableau IV.11 résume les résultats des essais de compression et de flexion ont été réalisés à différents âges (2, 7, 28 et 90) jours.

Tableau IV.11 .Valeurs des résistances mécaniques des mortiers étudiés.

Type de Ciment	Composi tion	Résistance à la flexion (MPa)				Résistance à la compression (MPa)			
		R _{f2j}	R _{f7j}	R _{f28j}	R _{f90j}	R _{c2j}	R _{c 7j}	R _{c 28j}	R _{c 90j}
Contrôle	C 1	3,82	4,29	5,39	6,17	32,82	37,71	56,20	65,47
Binaire	C 2	3,36	4,17	5,72	6,20	25,67	32,07	46,42	60,23
	C 3	3,42	4,64	5,82	6,30	24,34	31,01	39,74	51,56
	C 4	3,35	3,95	5,87	6,60	23,92	30,68	49,40	65,38
Ternaire	C 5	3,28	3,70	4,90	6,63	25,89	30,77	45,85	59,48
	C 6	3,47	4,20	5,70	6,50	25,70	30,62	48,35	64,30
	C 7	3,56	4,39	5,47	7,40	25,83	32,47	48,58	60,30
Quaternaire	C 8	3,61	4,23	5,14	6,42	25,81	32,70	48,54	57,74
	C 9	3,62	4,51	5,51	6,24	24,12	31,51	48,30	59,76
	C 10	3,80	4,02	5,54	6,11	26,04	32,01	49,53	62,08
	C 11	3,66	4,53	4,55	5,71	26,60	33,28	51,20	65,10

IV.5.1. Résistances à la flexion des mortiers étudiés

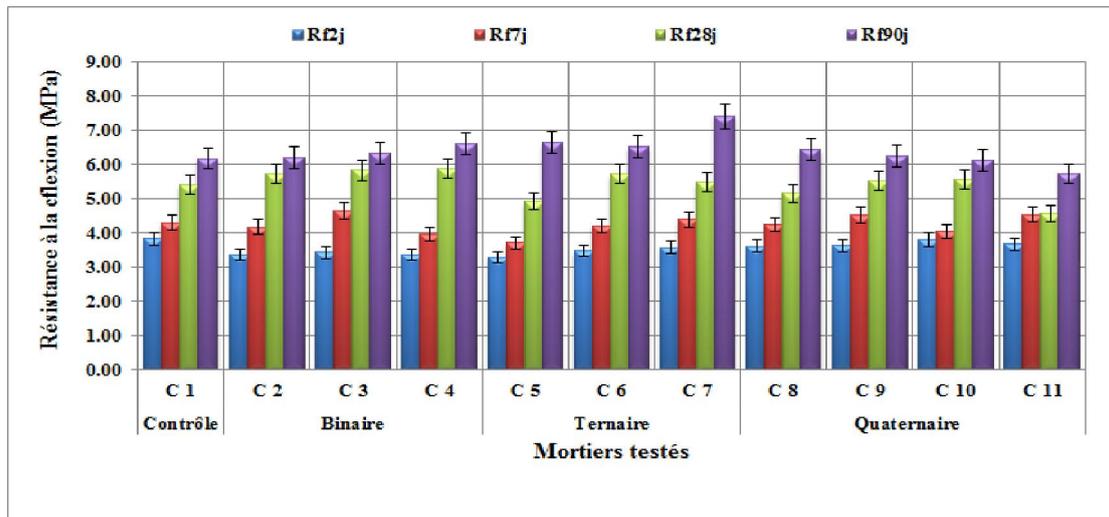


Figure IV.35. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers étudiés à l'âge de (2, 7, 28 et 90) jours.

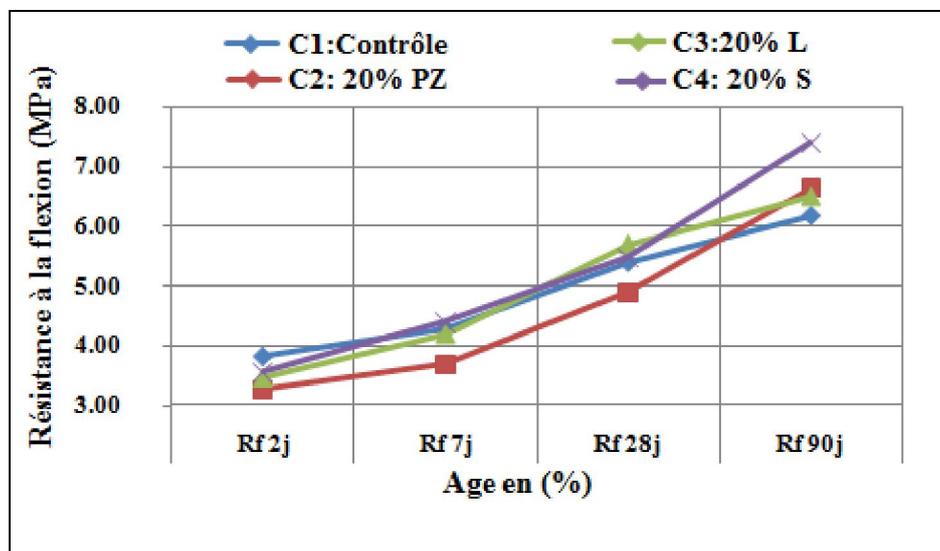


Figure IV.36. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers binaires en fonction de l'âge

L'analyse des résultats de la résistance à la flexion à 2 jours pour les mortiers à base de ciments binaires (figure IV.36), la résistance des mortiers avec ajouts minéraux reste inférieure à celle du contrôle et à partir de 7 jours une évolution de la résistance pour le mortier binaire avec calcaire (C3) qui devient meilleure que celle du témoin contrairement au laitier (C4) et à la pouzzolane (C2), à 28 et 90 jours, les mortiers avec ajouts minéraux développent des résistances supérieures qui à celles du contrôle et le laitier enregistre des résistances meilleures à celles du calcaire et de la pouzzolane.

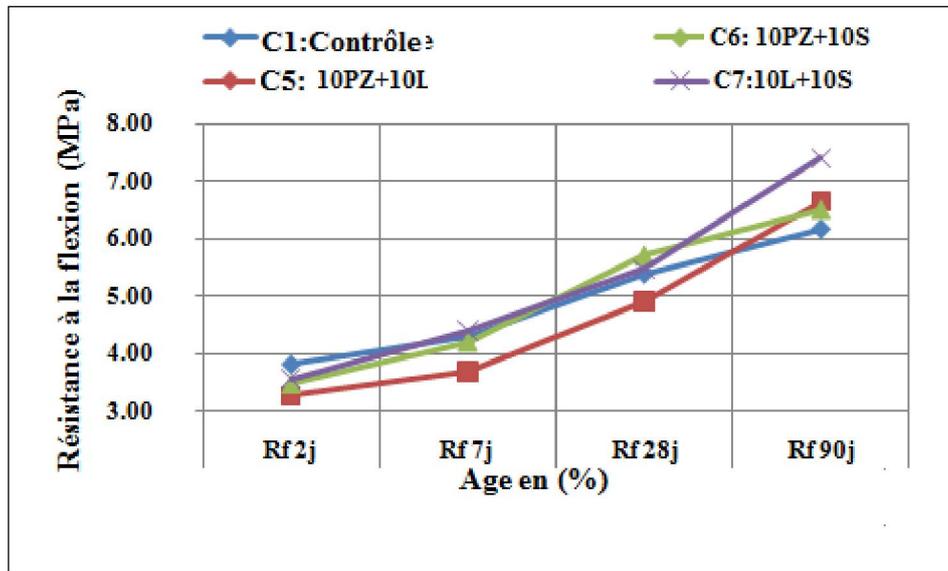


Figure IV.37. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers ternaires en fonction de l'âge.

Pour les mortiers recouverts de ciment ternaire (Figure IV.37), il est à noter que la résistance à la flexion du témoin est meilleure à l'âge de 2 et 7 jours. À partir de 28 jours, la présence du laitier améliore la résistance des mortiers C6 (laitier, pouzzolane) et C7 (laitier, calcaire) et à l'âge de 90 jours, tous les mortiers ternaires présentent des résistances supérieures à celles du témoin (sans ajouts).

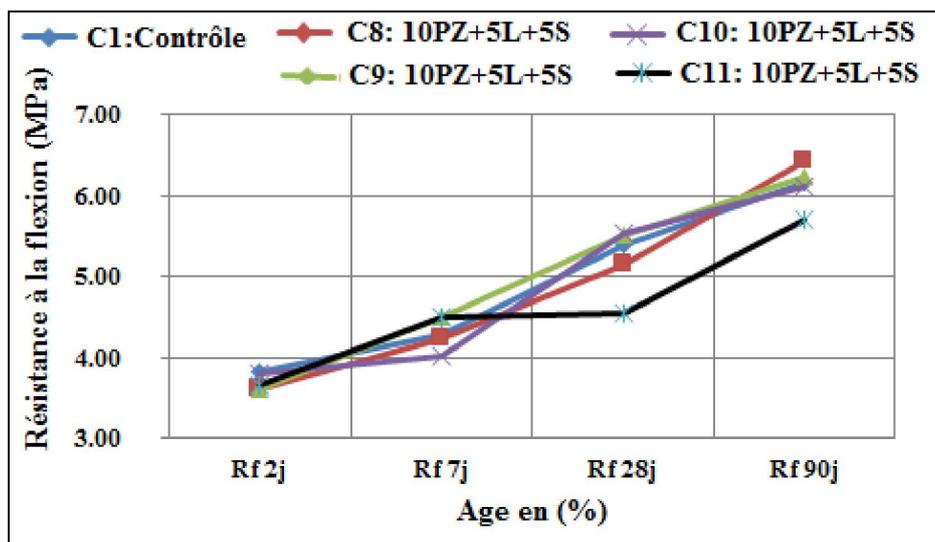


Figure IV.38. Évolution de la résistance à la flexion des mortiers quaternaires en fonction de l'âge.

Les mortiers confectionnés à base de ciments quaternaires (Figure IV.38) montrent une résistance comparable à celle du témoin à l'exception du mortier C11.

Il est à noter que les meilleures résistances sont enregistrées pour les mortiers quaternaires à l'âge de 2 et 7 jours (C8, C9, C10 et C11), les meilleures résistances à l'âge de 28 sont enregistrées pour les mortiers binaires (C3, C4) et ternaire C6 et à 90 jours les mortiers (C6, C7) ont de sont meilleures résistances.

IV.5.2. Résistances à la compression des mortiers étudiés

L'analyse des résultats de la résistance à la compression (figure IV.39), montre clairement que la résistance à la compression pour le mortier témoin sans ajout est meilleure relativement aux mortiers avec ajouts, quoique les mortiers avec ajouts ont développé des résistances a 28 j qui sont supérieurs a (40 MPa) la valeur qui représente la résistance minimale garantie pour un CEMII-A pour toutes les combinaisons d'ajouts , à l'exception du mortier binaire (C3) avec 20 % calcaire, qui affecte positivement la résistance a jeune âge, mais semble défavorable vis-à-vis la résistance a la compression à partir de 28jours .

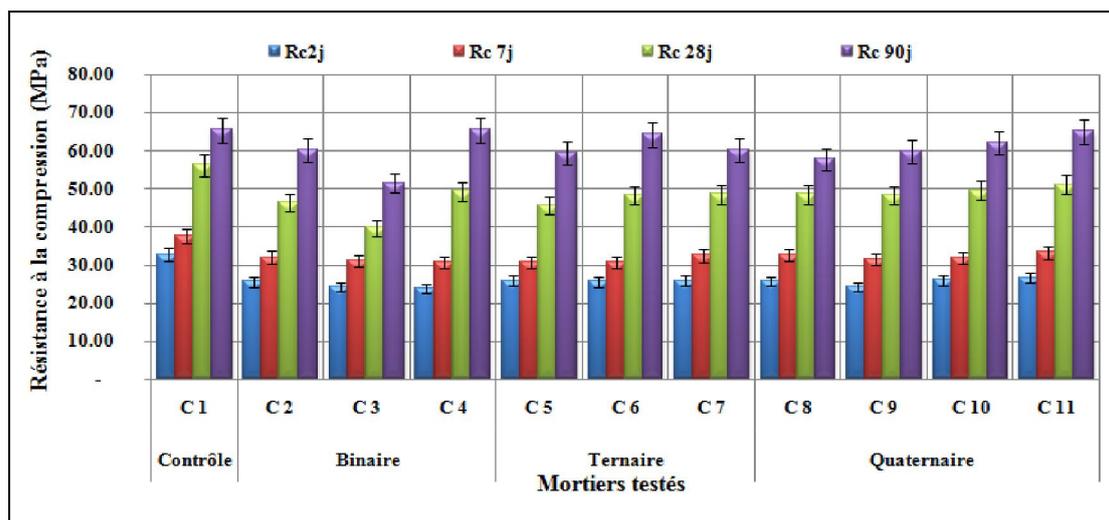


Figure IV.39. Évolution de la résistance à la compression des mortiers étudiés à l'âge de (2, 7, 28 et 90) jours.

À travers la lecture de la (Fig.IV.40), qui montre l'évolution de la résistance a la compression pour les mortiers binaires et le mortier témoin, on remarque qu'a l'âge de 2 j et 7 j les mortiers (C2) avec 20 % de pouzzolane et (C3) avec 20 % de calcaire offrent de meilleures résistances à la compression comparativement au mortier (C4) avec 20 % de laitier, les auteurs rapportent

qu'avec le filler calcaire, il y a une augmentation des résistances mécaniques au jeune âge dû à l'effet accélérateur et à l'effet filler du calcaire. On note que pour une finesse de 300 à 350 il ya l'effet filler (Amouri, 2009). En revanche a l'âge de 28 j on remarque une évolution importante de la résistance pour le mortier (C4) avec 20 % de laitier qui marque la meilleure résistance relativement a la pouzzolane et le calcaire, cette évolution persiste est s'améliore davantage a l'âge de 90 jours, ou la résistance enregistrée pour le mortier au laitier est comparable au mortier témoin, ce qui met en évidence une réactivité importante du laitier a long terme ainsi la maturité et la stabilité de la microstructure avec une meilleure compacité (résultats de MIP).

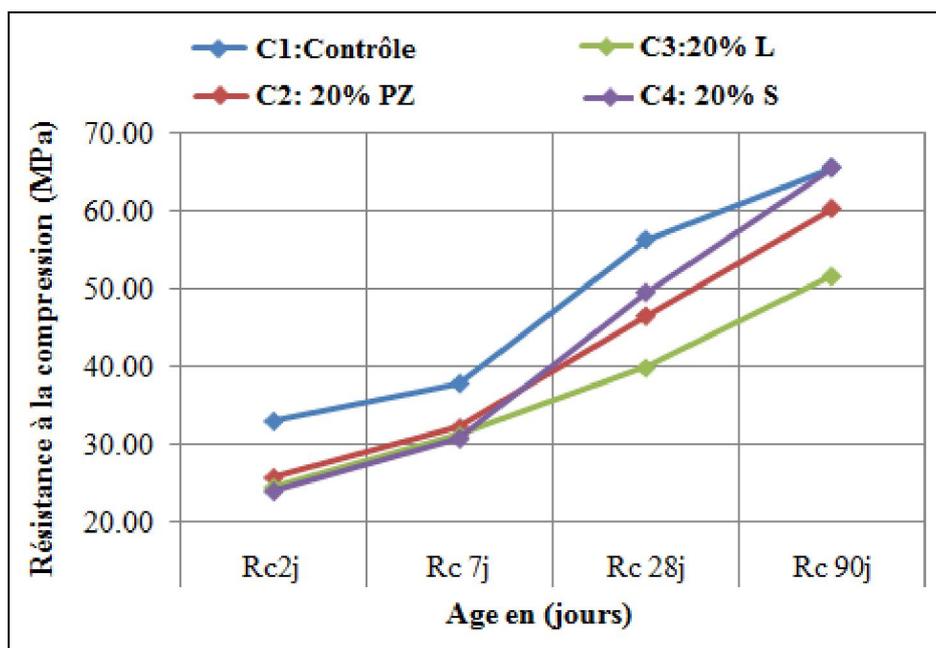


Figure IV.40. Évolution de la résistance à la compression des mortiers binaires en fonction de l'âge.

Pour les mortiers ternaires (figure.IV.41), la combinaison (pouzzolane-calcaire) offre une meilleure résistance ce qui confirme l'avantage de ces deux ajouts et l'effet favorable de leurs interactions a l'âge de 2 et 7 jours.

Contrairement a moyen et à long terme (28 j et 90 j) ou la combinaison (pouzzolane-laitier) développe les meilleures résistances qui avoisine la résistance du mortier témoin a l'âge de 90 jours, vu la meilleure réactivité des ajouts pouzzolane et laitier qui consomment davantage la Portlandite pour donner naissance a un gel stable de silicate de calcium qui participe a l'amélioration de la résistance a la compression (ATG)

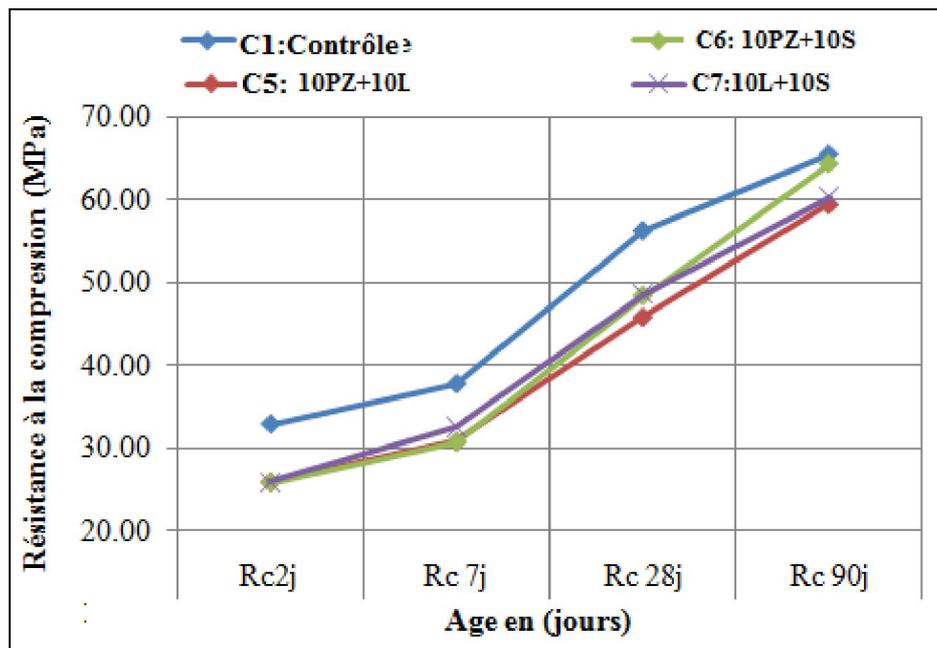


Figure IV.41. Évolution de la résistance à la compression des mortiers ternaires en fonction de l'âge.

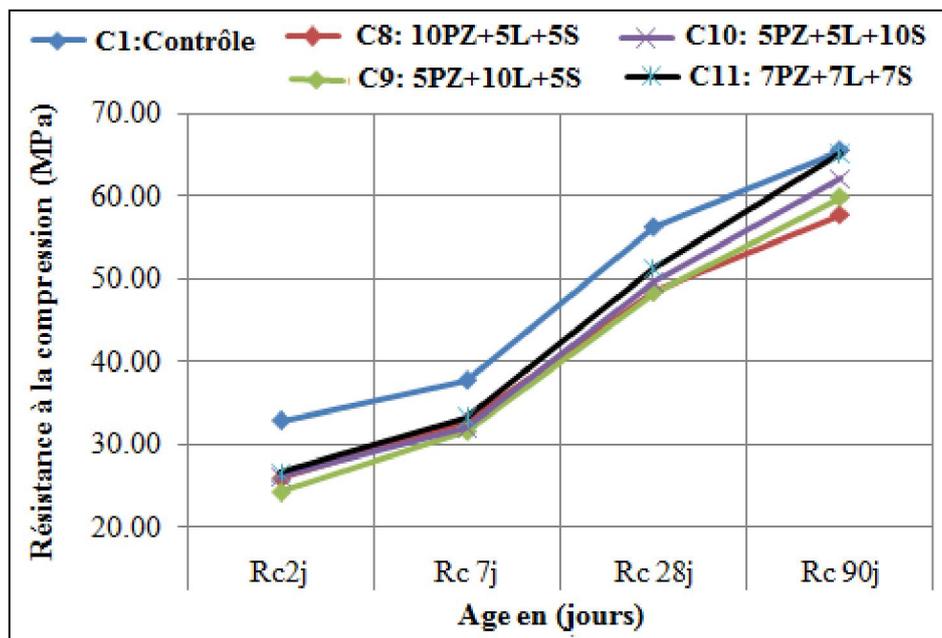


Figure IV.42. Évolution de la résistance à la compression des mortiers quaternaires en fonction de l'âge.

Pour les mortiers quaternaires (figure.IV.42), on remarque bien qu'un dosage équitable des ajouts (7 % pouzzolane, 7 % calcaire et 7%laitier) le cas du mortier (C11) est la combinaison la plus favorable pour produire une meilleure résistance a la compression de (65,10 MPa) qui avoisine

celle du mortier témoin a l'âge de 90 jours, ce qui explique la compatibilité et l'effet positif de l'interaction entre différents ajouts vis-à-vis les performances mécaniques (résultats MIP et ATG).

Indice d'activité de la résistance:

Une approche mécanique nous permet d'estimer l'activité des ajouts à travers les résultats de la résistance mécanique à 28 jours. Indice d'activité de la résistance (IAR) défini comme le rapport: $(A / B) * 100$.

A: La résistance à la compression moyenne des cubes pour les mélanges avec ajouts (MPa).

B: La résistance à la compression moyenne des cubes pour les mélanges de clinker seul (MPa).

Les normes (ASTM C618, 93) exigent un indice d'activité minimum de 75% à 28 jours.

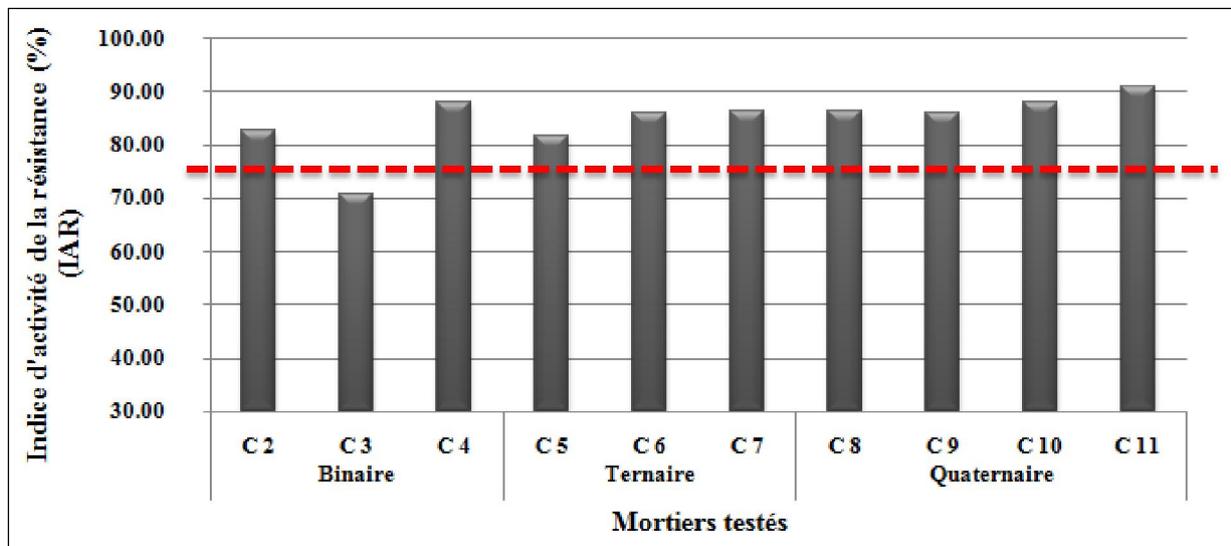


Figure IV.43. Variation de l'indice d'activité de la résistance des mortiers testés

Les résultats de la figure IV.43 montrent que l'indice d'activité de résistance selon la norme est acceptable pour l'ensemble des compositions ($> 75\%$) à l'exception du mortier binaire avec 20 % de calcaire. À cet égard toutes les compositions binaires, ternaires et quaternaires peuvent être utilisées avec les teneurs présentées dans cette étude à l'exception du calcaire qui ne peut être utilisé avec un pourcentage de 20 % en outre son utilisation avec des teneurs de 5 et 10 % peut être bénéfique.

IV.5.3. Modélisation et analyse du comportement mécanique

IV.5.3.1. Modélisation de la résistance à la compression

La modélisation du comportement mécanique relative aux résultats mesurés par l'expérimentation (tableau IV.11) consiste à choisir un modèle qui représente une courbe de tendance avec un coefficient de corrélation (R^2) meilleur plus proche de « 1 ». Ce qui peut refléter une bonne convergence des résultats avec des écarts minimales entre les résultats prévus par le modèle et ceux mesurés expérimentalement. Les résultats de l'analyse statistique sont présentés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12. Récapitulation de l'analyse statistique des modèles de la résistance à la compression

Modèles	Coefficient de corrélation (R^2)		
	(R_{C2j})	(R_{C7j})	(R_{C28j})
Linéaire	0.1921	0.0245	0.5349
Quadratique	0.5420	0.5599	0.9375 Suggéré
Cubique spéciale	0.5661 Suggéré	0.7676 Suggéré	0.9618 Suggéré

À travers l'analyse statistique effectuée par le logiciel pour le choix du modèle idéal (tableau IV.12), on constate que le modèle proposé pour l'ensemble des réponses mécaniques à la compression à différents âges (7 j et 28 j) est le modèle cubique spécial avec des coefficients de détermination ($R^2 > 0,7$), à l'exception de la résistance à la compression à l'âge de 2 jours, l'analyse suggère un modèle cubique spécial avec un coefficient de détermination ($R^2 = 0,56$) qui ne peut être adopté

IV.5.3.1.1. Modélisation de la résistance à la compression à l'âge de 7 jours

Équation du modèle de la résistance à la compression à l'âge de 7 jours : ÉQ. 65

$$\begin{aligned}
 R_{c7j} = & +1.6077 * \text{Pouzzolane} + 1.5461 * \text{Calcaire} + 1.5327 * \text{Laitier} \\
 & - 0.007686393 * \text{Pouzzolane} * \text{Calcaire} - 0.006718326 * \text{Pouzzolane} * \text{Laitier} \\
 & + 0.01462665 * \text{Calcaire} * \text{Laitier} + 0.004398627 * \text{Pouzzolane} * \text{Calcaire} * \text{Laitier}
 \end{aligned}$$

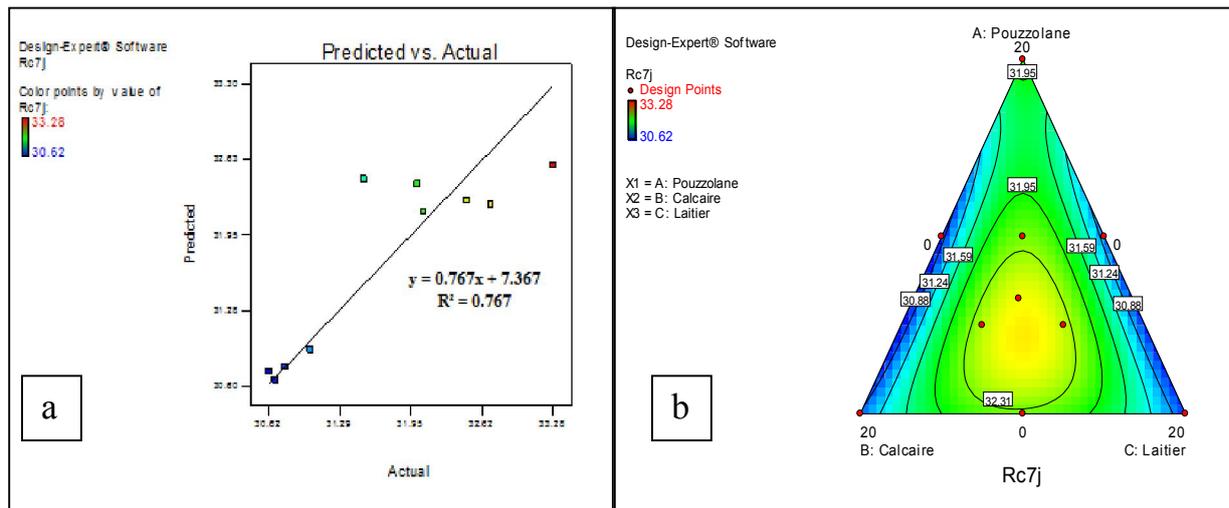


Figure IV.44. Résistances à la compression à 7 jours : (a) : Corrélation entre valeurs observées et celles du modèle), : Variation des résistances à la compression selon le modèle.

Le modèle proposé, enregistre une courbe de tendance linéaire avec un coefficient de détermination acceptable $R^2 = 0,767$ figure IV.44 (a), ce qui reflète une bonne corrélation entre les résultats prévus et ceux observés avec des écarts non significatifs ce qui appuie l'efficacité du modèle qui peut être adopté avec satisfaction.

La figure IV.44 (b) explique la variation de la résistance à la compression à l'âge de 7 jours pour les résultats obtenus et prévus. On remarque à travers les prévisions du modèle qu'on peut développer des meilleures valeurs de la résistance à la compression à l'âge de 7 jours pour les ciments quaternaires à noter que la pouzzolane présente de bonnes résistances au jeune âge par rapport au calcaire et au laitier, l'interaction entre le laitier et le calcaire étant la plus importante dans le cas des ciments ternaires.

IV.5.3.1.2. Modélisation de la résistance à la compression à l'âge de 28 jours

Équation du modèle de la résistance à la compression à l'âge de 28 jours

ÉQ. 66

$R_{c28j} =$

$+2.3189 * \text{Pouzzolane} + 1.9886 * \text{Calcaire} + 2.4676 * \text{Laitier}$

$+0.02767968 * \text{Pouzzolane} * \text{Calcaire} + 0.00294133 * \text{Pouzzolane} * \text{Laitier}$

$+0.03996664 * \text{Calcaire} * \text{Laitier} + 0.00504345 * \text{Pouzzolane} * \text{Calcaire} * \text{Laitier}$

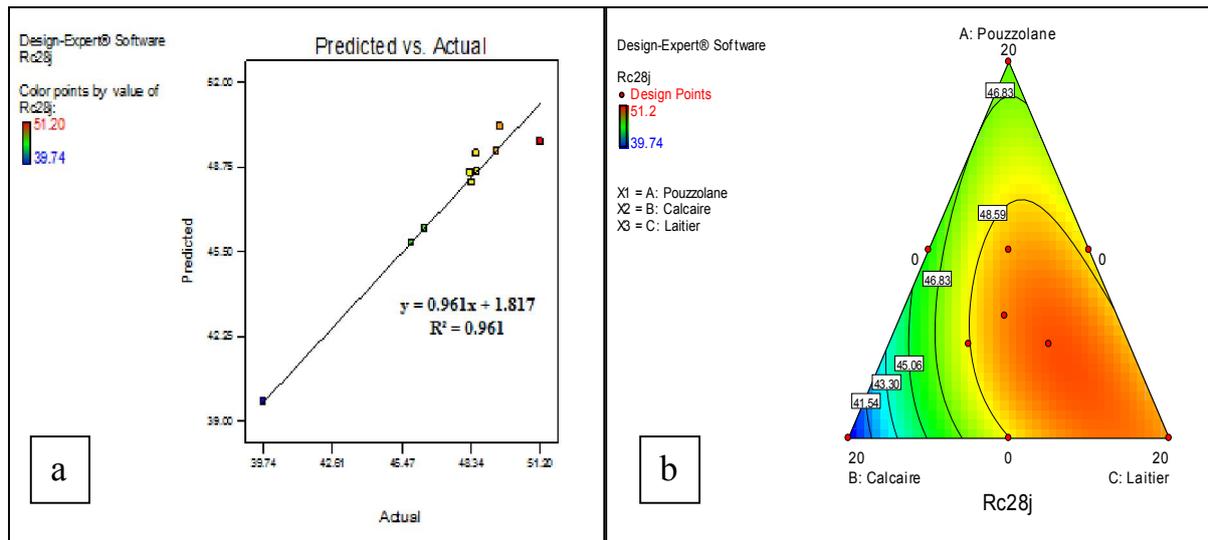


Figure IV.45. Résistances à la compression à 28 jours : (a) : Corrélation entre valeurs observées et celles du modèle), (b) : Variation des résistances à la compression selon le modèle.

Le modèle proposé montre une corrélation parfaite entre les résultats prévus et ceux expérimentalement obtenus avec un coefficient de détermination ($R^2 = 0,961$) Figure IV.45 (a) ce qui permet une prédiction des réponses très satisfaisante, le modèle peut être adopté avec une bonne satisfaction.

La figure IV.45 (b) montre la variation de la résistance à la compression à l'âge de 28 jours pour les résultats obtenus et ceux prévus, on remarque bien que la résistance devient très importante autour du sommet (c) correspondant à l'ajout laitier, qui développe les meilleures résistances le cas d'un ciment binaire et une interaction significative avec le calcaire et la pouzzolane là où le laitier est dominant le cas des ciments ternaires ou quaternaires, ce qui explique la signification de l'effet du laitier à cet âge. En outre, on peut noter que la résistance au voisinage de la pouzzolane est acceptable pour les ciments binaires, ternaires et quaternaires. En revanche, près du sommet calcaire, de faibles résistances se développent pour les ciments ternaires et quaternaires notamment une résistance inférieure à la résistance garantie pour un CEM II/A dans le cas un ciment binaire avec calcaire, des auteurs rapportent qu'avec l'ajout calcaire, il y a une augmentation de la résistance mécanique au jeune âge dû à l'effet accélérateur et à l'effet de remplissage du calcaire. Il est à noter que pour une finesse de 300 à 350 m^2/kg , seul l'effet de remplissage est considéré.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats de la caractérisation des ajouts minéraux (pouzzolane, calcaire et laitier) à travers la formulation des pâtes et des mortiers binaires, ternaires et quaternaires nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

✓ L'intérêt primordial de la substitution du ciment avec un taux de 20 % par ajouts minéraux qui sont considérés comme déchets naturels ou industriels consiste à produire des mortiers économiques, écologiques et performants

✓ La caractérisation physico-chimique et microstructurale des ajouts minéraux confirme qu'un même ajout ne possède pas toujours les meilleures performances à la fois (activité-porosité-résistance). À cet effet les ajouts peuvent être utilisés séparément cas des ciments binaires ou combinés cas des ciments ternaires ou quaternaires, l'interaction entre ajouts engendre un effet positif sur l'évolution du processus d'hydratation et la modification de la structuration de la matrice cimentaire. L'introduction des ajouts minéraux agit sur les propriétés rhéologiques, sur la compacité des matériaux cimentaires et influe sur l'évolution et le développement des résistances.

✓ Le ciment binaire avec 20 % de pouzzolane (ajout actif) montre une activité pozzolanique meilleure par fixation de CaOH_2 (ATG) et donne naissance davantage au gel de silicate de calcium hydraté (DRX et MEB), en revanche il développe une microstructure moins dense avec une porosité assez élevée (MIP) comparativement aux ajouts calcaire et laitier, mais sans affecter la résistance mécanique qui demeure importante et comparable à celle du mortier témoin à tout âge, quant aux propriétés rhéologiques la pouzzolane ne contribue pas à l'amélioration des paramètres rhéologique : le seuil et la viscosité, en effet, une combinaison avec le laitier est recommandée pour améliorer son effet sur le comportement rhéologique.

✓ Le ciment binaire avec 20 % de laitier (ajout actif) montre une activité pozzolanique assez importante et une microstructure dense avec une meilleure porosité du mortier comparativement à l'ajout calcaire, pouzzolane et au mortier témoin. En outre le laitier a un effet très favorable dans l'amélioration des paramètres rhéologique (seuil de cisaillement et la viscosité plastique) qui sont meilleures par rapport au ciment Portland, la résistance mécanique est acceptable relativement au mortier témoin à l'âge de 2,7 et 28 jours et devient comparable à l'âge de 90 jours.

✓ Le ciment binaire avec 20 % de calcaire, développe une microstructure du mortier avec une faible porosité, une résistance mécanique importante et comparable a celle du mortier témoin a jeune âge (2 et 7 j) mais devient défavorable est inférieure à la résistance garantie (40 MPa) à l'âge de 28jours ce qui nécessite une limitation de la teneur du calcaire à 10 %. En outre son comportement rhéologique ne répond pas à nos attentes comparativement au ciment Portland.

✓ Pour les ciments ternaires on conclut que la meilleure combinaison est celle du couple (pouzzolane et laitier) qui montre un pouvoir pouzzolanique et hydraulique important et une microstructure stable dense avec moins de porosité et développe des résistances satisfaisantes et comparables au mortier témoin à tous âges, avec un comportement rhéologique acceptable

✓ Pour les ciments quaternaires, la combinaison centrée (7 % pouzzolane, 7 % calcaire et 7 % laitier) offre une microstructure moins poreuse relativement au témoin et développe une résistance à la compression meilleure, comparable au témoin à jeune âgé et qui avoisine le témoin à 90 jours.

✓ En résumé que : la pouzzolane est meilleure sur le plan réactivité, un pouvoir de fixation de l'hydroxyde de calcium important, mis en évidence par l'essai de (ATG). Le laitier montre une meilleure microstructure dense avec une porosité très faible mise en évidence par l'essai de (MIP) et développe les meilleures résistances a long terme (28 et 90 j) comparativement a l'ajout calcaire, pouzzolane et au témoin, il améliore le comportement rhéologique davantage. Le calcaire a un effet d'interactions positif en combinaison avec les autres ajouts dans le cas des ciments ternaires et quaternaires et il améliore la microstructure davantage relativement au témoin.

✓ Cette étude de caractérisation des ajouts minéraux met en évidence que toutes les compositions des ciments étudiés permettent d'aboutir à des performances physico-chimiques, microstructurales et mécaniques améliorées pour les matériaux cimentaires à l'état frais et durci, grâce a l'effet positif de l'interaction entre ajouts.

✓ L'utilisation de la méthode des plans d'expériences pourrait conduire à une modélisation donnant une satisfaction relativement acceptable sur le plan d'analyse des résultats et permet une meilleure compréhension du phénomène étudié le cas de la réponse mécanique et le comportement rhéologique, notamment en termes d'estimation des effets d'ajouts et la quantification de la signification des interactions, outre la délimitation et la localisation des zones

d'amplification des résistances ce qui permet de bien comprendre le comportement mécanique d'un ciment quaternaire et ternaire qui demeure complexe sans cette approche statistique.

En perspectives de ce travail de recherche, il pourrait être intéressant d'entamer une étude plus détaillée sur l'évolution et la microstructure des différents hydratés des ciments avec différents types d'ajouts. Comme il sera intéressant d'entamer une étude approfondie sur l'effet de la composition chimique des ajouts sur le comportement physico-chimique, microstructural et mécanique des pâtes et des mortiers à base de ces ajouts.

RÉFÉRENCES

- . Abdelbaki, B. et al. (2009) 'Comportement rhéologique des pâtes cimentaires destinées aux bétons autoplaçants.', *Revue Nature et Technologie.*, 1, pp. 74–88.
- . Aïtcin, P. C. (2004) *High-Performance concrete*. Taylor & Francis e-Library.
- . Amouri, C. (2009) Contribution à l'étude de l'influence des différents ajouts sur les propriétés des matrices cimentaires (Caractérisation, Performances, Durabilité). Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, pp. 158.
- . Anissa Bessa-Badreddine (2004) Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de la durabilité des mortiers, Thèse de doctorat, univ-Cergy-Pontoise.
- . Anjan, K. C. (2018) *Cement Production Technology: Principles and Practice*. Taylor & Francis Group.
- . Baron, J. and Olivier, J. (1996) les additions normalisées pour les bétons in les béton bases et données pour leur formulation, Association technique, industrie des liants hydrauliques. Paris: Edition Eyrolles.
- . Baron, J. and Ollivier, J. P. (1992) *La durabilité des bétons*. École nationale des ponts et chaussées.
- . Behim, M. (2005) Sous produits industriels et développement durable : réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'el hadjar dans les matériaux a matrice cimentaire, These de doctorat. Université Badji Mokhtar -Annaba.
- . Behim, M. (2005) *Sous Produits Industriels Et Developpement Durable : Reactivite, Role Et Durabilite Des Laitiers D'el Hadjar Dans Les Materiaux A Matrice Cimentaire*. These De Doctorat, Universite De Badji Mokhtar-Annaba, Agerie.
- . Belas Belaribi, N., Semcha, M. and Laoufi, L. (2003) 'Influence de la pouzzolane de Beni-saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons', *Can. J. Civ. Eng*, 30, pp. 580–584.
- . Benkaddour, M., Kazi Aoual, F. and Semcha, A. (2009) 'Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle', *Revue Nature et Technologie*, 1, pp. 63–73.
- . Biernacki, J. J., Richardson, J. M., Stutzman, P. E. and B. (2002) 'Kinetics of Slag Hydration in the Presence of Calcium Hydroxide', *Journal of the American Ceramic Society*, 85(9), pp. 2261--2267.

-
- . Bijen, J. (1996) 'Benefits of slag and fly ash', *Construction and Building Materials*. Elsevier, 10(5), pp. 309–314.
 - . Bogue, R. H. (1955) *The chemistry of Portland cement*. LWW.
 - . Bombléd, J. (1974) 'Rheologie Des Mortiers Et Des Betons Frais-Etude De La Pâte Interstitielle E Ciment.', *Ciments Betons Plâtres Chaux*, 5(688), pp. 137–55.
 - . Boualem, L. (2004) *le ciment portland*. Laboratoire Cimentrie Hadjar-Soud.
 - . Boubekour, T., Boulekbache, B. and Makhelouf, A. (2010) 'Influence Du Laitier Sur Les Propriétés Des Ciments A Base De Calcaire', in 'SICZS' Symposium International sur la Construction en Zone Sismique Université Hassiba Benbouali de Chlef (Algérie).
 - . Bouglada. M.S (2008) Effet de l'activation du ciment avec ajout minéral par la chaux fine sur le comportement mécanique du mortier. Thèse de magister. Université de M'sila.
 - . Bresson, A. (2006) Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge. Thèse de doctorat, Faculté des études supérieures de l'Université Laval.
 - . Bye, C. G. (1999) *Portland cement (composition, production and properties)*. Tomas Telford 2nd édition.
 - . Caré, S. et al. (2000) 'Effet des additions minérales sur les propriétés d'usage des bétons, Plans d'expériences et analyse statistique', in *Études et recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Ouvrage d'art OA33*, p. 102.
 - . Cervantes Lee, F. and Glasser, F. P. (1979) 'Powder diffraction data for compounds in the series $\text{Na}_x(\text{Ca}_{3+x}\text{Na}_x)\text{Al}_2\text{O}_6$ ', *Journal of Applied Crystallography*, 12, pp. 407--410.
 - . Chabi, S., Mezghiche, B. and Guettala, H. (2004) 'Etude De L ' Influence Des Additions Minérales Actives Sur Le', pp. 3–8.
 - . Chappuis, J. (1990) 'Rheological measurements with cement pastes in viscometers: a comprehensive approach', in the International conference on rheologie of fresh cement and concrete. P.F.G., Banff, pp. 3–10.
 - . Chappuis, J. (1999) 'A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. *JOURNAL OF Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1–3), pp. 223–241.
 - . Charra, A. and Chabouni, R. (2007) *La granulométrie a laser, service sédimentologie, centre de développement et de recherche de la sonatrach*, C.R.D.

-
- . Cherkaoui, K. (2010) Caractérisation de la microstructure et comportement à court et long terme d'un Béton de Poudre Réactive Extrudable. Thèse De Doctorat, Sciences Et Ingegnierie, Université D'evry-Val D'essonne.
 - . Chong, H. (1995) Rheologie Des Betons Fluides. Thèse de doctorat, École Nationale Des Ponts Et chaussees.
 - . Cim Béton. (2005) 'Les constituants des bétons et des mortiers', Collection Technique CIMbéton, p. 71. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
 - . Cimbéton (2009) 'Guide de prescription des ciments pour des constructions durables', Collection Technique Cimbéton, pp. 1–97.
 - . Collepari, M. (1971) 'The rheological behaviour of cement pastes', *iiCemento*, 68, pp.99-106.
 - . Crépault, É. (2012) Rhéologie des bétons frais à base de ciment d'aluminate de calcium. These de doctorat, Département de génie civil Faculté des sciences et de génie Université laval Québec.
 - . Daoudi, A. (2017) 'La certification des produits GICA, un avantage concurrentiel', *CETIM INFO*, p. 32.
 - . Deboucha, W. et al. (2015) 'Effect of incorporating blast furnace slag and natural pozzolana on compressive strength and capillary water absorption of concrete', *Procedia Engineering*. Elsevier B.V., 108, pp. 254–261. doi: 10.1016/j.proeng.2015.06.145.
 - . Demoulian, E., Gourdin, P., Hawthorn, F., Vernet, C. (1980) 'fluence de la composition chimique et de la texture des laitiers sur leur hydraulicité', 7ème Congrès International de la Chimie du Ciment-Paris, pp. 89–94.
 - . Derabla, R. et al. (2012) 'Étude des propriétés du béton étuvé contenant du laitier en milieu marin', in XXXE Rencontres AUGC-IBPSA Chambéry, Savoie, p. 12.
 - . Dreux, G. and Festa, J. (2007) 'Nouveau guide du béton et de ses constituants'. Huitième édition, troisième tirage Eyrolles, p. 418.
 - . Dupain, R., Lanchon, R. and Arroman, J. (2004) Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire, Edition casteilla.
 - . EN 196-3 (2017) Méthodes d'essai des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité.
 - . EN NF 197-1 (2001) 'Ciment-Partie 1: composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants', AFNOR, Paris.

-
- . Ferraris, C. F., Obla, K. H. and Hill, R. (2001) 'The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete', *Cement and Concrete Research*, 31(2), pp. 245–255. doi: 10.1016/S0008-8846(00)00454-3.
 - . Gabrysiak, F. (2013) 'Matériaux-Les Bétons'. Académie de Nancy-Metz, p. 28.
 - . Galal, A., Taha, A. and Helmy, I. (1990) 'Rice husk ash in portland blended cement', *Silicates industriels*, 8(1), pp. 55–80.
 - . Gerry, B. (2011) *Portland Cement*. ICE Publishing Third edition.
 - . Ghomari, F. (2006) *Science des matériaux de construction*, Université Aboubaker Belkaid, Faculté des Sciences département génie civil.
 - . Gmira, A. (2003) *Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
 - . Goldstein, J. et al. (2003) 'Generation of X-rays in the SEM specimen', in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, pp. 271–296.
 - . Gomes, J. P. C. (1997) *Mathematical Models For Assessing Hydration And Microstructure Of Cement Pastes*. Thisis. University of Leeds.
 - . Greenberg, S., Chang, T. and Anderson, E. (1960) 'Investigation of colloidal hydrated calcium silicates 1. Solubility products', 64(9), pp. 1151–1157.
 - . Gutteche, M. N. and Houari, H. (2001) 'Caracterisation et activation des laitiers de haut fourneau d'el hadjar par le clinker', *Sciences & Technologie*, 15, pp. 131–135.
 - . Hattori, Kenichi and Izumi, K. (1982) 'A Rheological Expression Of Coagulation Rate Theory', *Journal of Dispersion Science and Technology*, 3(2), pp. 169–193.
 - . Hélène, V. T. (2000) *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. Université de Bourgogne.
 - . Helmuth, R. (1987) *Fly ash in cement and concrete*. Portland Cement Association, Skokie, IL United States.
 - . Helnan-Moussa, B. (2009) *Influence de la température sur la thixotropie des bétons autoplaçants*. These de doctorat, Université d'Artois Faculté des Sciences Appliquées de Béthune.
 - . Hewlett, P. (2004) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Publisher: Elsevier Science & Technology Books.

-
- . El Hilali, A. (2009) *Étude Experimentale De La Rheologie Et Du Comportement Des Betons Autoplacants (Bap): Influence Des Fines Calcaires Et Fibres Vegetales.*
 - . Holcim, C. D. (2006) *les ciments, producteur de matériaux de construction sur le plan mondial, disponible.*
 - . Husson, S. (1991) *Étude physico-chimique et mécanique des interactions ciment-fillers Application aux mortiers. Thèse de doctorat INP Grenoble et ENSM de St Etienne.*
 - . Itim, A. ., Ezziane, K. and Kadri, E. (2010) 'Etude Des Deformations De Retrait D' Un Mortier Contenant Différentes Additions Minérales', 'SICZS' Symposium International sur la Construction en Zone Sismique Université Hassiba Benbouali de Chlef-Algerie.
 - . Itim, A., Ezziane, K. and Kadri, H. (2011) 'Compressive strength and shrinkage of mortar containing various amounts of mineral additions', *Construction and Building Materials*, 25, pp. 3603–3609. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.055.
 - . Jain, N. (2012) 'Effect of non pozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement', *Construction and Building Materials*, 27(1), pp. 39–44. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.006.
 - . Jander, W. and Hoffman, E. (1934) 'Réactions à l'état solide à des températures plus élevées. La réaction entre l'oxyde de calcium et le dioxyde de silicium', *Journal of inorganic and general chemistry*, 218(2), pp. 211–223.
 - . Jayant, D. (2013) *Mineral Admixtures in Cement and Concrete.* CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group.
 - . JCPDS (1967) *Joint committee on powder diffraction standards.* ASTM, Philadelphia.
 - . Jean-Pierre, O. and Angélique, V. (2008) *La durabilité des bétons.* Presses de l'école nationale des Ponts et chaussees, France.
 - . Jouenne, C. A. (2010) *Traité de céramiques et matériaux minéraux.* Société de l'industrie minérale.
 - . K. Humboldt and A. Wedag (1986) *L'évolution technologique du four rotatif avec préchauffeur à cyclones vers le four court.* Pyrorapid.
 - . Kaid, N. et al. (2010) 'Étude de la durabilité des mortiers pouzzolaniques face aux milieux agressifs', in 'SICZS_2010' Symposium International sur la Construction en Zone Sismique Université Hassiba Benbouali de Chlef (Algérie), pp. 1–10.
 - . Kedjour, N.-E. (2003) *Le laboratoire du béton.* Office de publication universitaire-.Algerie.

-
- . Kellouche, Y. and Bougara, A. (2014) 'Evolution de l'Hydratation du Ciment au Laitier en Utilisant les Essais Thermogravimétriques', *Revue des Sciences et Sciences de l'Ingénieur*, 04(01), pp. 01--09.
 - . Kerbouche, A. et al. (2009) 'Influence des ajouts minéraux sur les résistances mécaniques des mortiers', *SBEIDCO -1st International Conference on sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries*, October 12, pp. 431–438.
 - . Klingshirn, M. (2011) *Minéralogie*. Musée d'histoire naturelle de Fribourg.
 - . Kolani, B. (2012) *Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers*. Université Toulouse.
 - . Kucharska, L. and Moczko, M. (1994) 'Influence of silica fume on the rheological properties of the matrices of high-performance concretes', *Advances in Cement Research*, 6(24), pp. 139-145.
 - . Kumar Mehta, P. and Monteiro, P. J. M. (2017) *Microstructure, Properties, and Materials*. Third Edition. McGraw- Hill Companies.
 - . Kurdowski, W. (2014) *Cement and Concrete Chemistry*. Springer Science.
 - . Lafuma, H (1962) *Chimie appliquée aux matériaux de construction : Chaux et ciments, céramique et verrerie*. Edited by Masson et Cie. Collection du Conservatoire national des arts et métiers.
 - . Lamberet, S. (2005) *Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate*. These de doctorat, École Polytechnique Fédérale De Lausanne. doi: dx.doi.org/10.5075/epfl-thesis-3151.
 - . Laoufi, L. et al. (2016) 'Evaluation de la durabilité de mortiers pouzzolaniques exposés à une attaque chimique', *J. Mater. Environ. Sci.*, 7(5), pp. 1835–1845.
 - . Lawrence, P., Cyr, M. and Ringot, E. (2005) 'Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength', *Cement and concrete research*, 35(6), pp. 1092--1105.
 - . Lemaignan, C. (2012) *La rupture des matériaux*. EDP sciences.
 - . Mansour, S. M. et al. (2010a) 'Effet de la pouzzolane sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires', *Revue de Mécanique Appliquée et Théorique*, 2(3), pp. 255–263.
 - . Mansour, S. M. et al. (2010b) 'Improvement of Rheological behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin', *European Journal of Scientific Research*, 42(3), pp. 442–452.

-
- . Marcela, F., Dominik, G. and Karel, D. (2017) 'Optimizing The Reactivity Of A Raw-Material Mixture For Portland Clinker Firing', *Materiali In Tehnologije/ Materials And Technology*, 51(2), pp. 219–223. doi: 10.17222/mit.2015.187.
 - . Massazza, F. (1998) 'Pozzolana and pozzolanic cements', *Lea's chemistry of cement and concrete*, Elsevier, London, 4, pp. 471–631.
 - . Mehta, P. K. (1986) *Concrete. Structure, Properties And Materials*. Prentice-Hall, Incorporated United States.
 - . Mejía Durán, M. R. et al. (2006) 'Characterization of Mortar with Mineral Additives', *MRS Proceedings.IMRC2013-S4B-P028*, 1612, p. 1121.
 - . Mekti, Z. et al. (2018) 'Industrial application of blast furnace slag as a substitute for sand at the cement plant of Hadjar-Soud (Algeria)', *Scientific Bulletin of National Mining University*, 1, pp. 43–50. doi: 10.29202/nvngu/2018-1/22.
 - . Merlini, M. et al. (2008) 'Tricalcium aluminate hydration in additivated systems. A crystallographic study by SR-XRPD', *Cement and Concrete Research*. Pergamon, 38(4), pp. 477–486. doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2007.11.011.
 - . Messaoudene, I. et al. (2012) 'Mortiers à base de sable pliocène et de ciments aux ajouts : fillers industriels et cendres volcaniques', *Matériaux & Techniques*, (January), pp. 1–10. doi: 10.1051/mattech/2011131.
 - . Messaoudene, I. and Naceri, A. (2006) 'Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le Comportement mécanique du mortier', *Lebanese Science Journal*, 7(2), pp. 85–96.
 - . Miller, E. W. (1993) 'Blended cements-Applications and implications', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier, 15(4), pp. 237–245.
 - . Mounanga, P. (2003) *Étude Expérimentale Du Comportement De Pâtes De Ciment Au Très Jeune Âge : Hydratation, Retraits, Propriétés Thermophysiques*. Laboratoire de Génie Civil de Nantes – Saint Nazaire.
 - . Muller, D. et al. (2013) 'Densification of C–S–H measured by ^1H NMR relaxometry', *The Journal of Physical Chemistry*, 117(1), pp. 403–412.
 - . Nehdi, M. and Rahman, M. A. (2004) 'Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction', *Cement and Concrete Research*, 34(11), pp. 1993–2007. doi: 10.1016/j.cemconres.2004.02.020.

-
- . Neville, A. M. (2000) 'Propriétés des bétons', in. Edition Eyrolles, pp. 229–253.
 - . Neville, A. M. (2011) Properties of concrete. Fifth Edition. Pearson Education Limited.
 - . NF EN 933-1 (1997) Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats-Partie1. Norme Européenne, AFNOR, Paris.
 - . NF EN 933-2 (1996) Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats-Partie2. Norme Européenne, AFNOR, Paris.
 - . Nonat, A. (1994) 'Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate', *Materials and Structures*, 27(4), pp. 187–195. doi: 10.1007/BF02473032.
 - . Norman, F. (2005) L'emploi d'ajouts cimentaires dans les revêtements de chaussée en béton exposés aux cycles de gel-dégel et aux produits chimiques de déglacage, Cement Association Of Canada.
 - . Norme Européenne NF EN 197–1 (2001) Ciment–partie 1 Com-position, spécifications et critères de conformité des ciments courants".
 - . Noui, A. (2018) Contribution à l'étude des caractéristiques physiques et mécaniques et de la durabilité des ciments ternaires. these de Doctorat, Département De Génie Civil ,Université De M'sila.
 - . Odler, I. (2004) 'Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement', *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* . Publisher: Elsevier Science & Technology Books.
 - . Oudjit, M. N. et al. (2011) 'Comportement Rheologique Et Mecanique Des Mortiers a Base D 'Ajouts Cimentaires', in 8ème séminaire technique de Lafarge - Mercure, Alger, pp. 153–162.
 - . Oudjit, M. N. et al. (2011) 'Comportement Rheologique Et Mecanique Des Mortiers a Base D 'Ajouts Cimentaires', 8ème séminaire technique de Lafarge, pp. 153–162.
 - . Park, C. K., Noh, M. H. and Park, T. H. (2005) 'Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures', *Cement and Concrete Research*, 35(5), pp. 842–849. doi: 10.1016/j.cemconres.2004.11.002.
 - . Parrott, L. J. and Killoh, D. C. (1989) 'Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete', *Cement and Concrete Research*. Pergamon, 19(4), pp. 649–656. doi: 10.1016/0008-8846(89)90017-3.
 - . Pereira-de-Oliveira, L., Castro Gomes, J.P. & Nepomuceno, M. C. (2013) ' The influence of wastes materials on the rheology of rendering mortars. ', *Appl. Rheol*, 23, pp.1-11.
 - . Philip, A. (2001) *Cement-Plant-Operation-Handbook*. Third Edition .Tradesship Publication.

-
- . Pisch, A. (2009) 'Cours Matériaux cimentaires', LCR - Lafarge Centre de Recherche.
 - . Pistilli, M., Wintersteen, R. and Cechner, R. (1984) 'The Uniformity and Influence of Silica Fume from a U.S. Source on the Properties of Portland Cement Concrete', *Cement, Concrete and Aggregates*, 6(2), pp. 120–124. doi: doi.org/10.1520/CCA10364J. ISSN 0149-6123.
 - . Puertas, F., Varga, C. and Alonso, M. M. (2014) 'Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 53, pp. 279–288. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.012.
 - . Ramezani-pour, A., et al. (2009) 'Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 31(10), pp. 715–720. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.08.003.
 - . Reeves, G. M., Sims, I. and Cripps, J. (2006) 'Clay materials used in construction', in *Conference Proceedings*, Geological Society of London.
 - . Richardson, I. and Groves, G. W. (1993) 'Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes', *Journal of Materials Science*, 28(1), pp. 265–277.
 - . Robson, T. D. (1962) *High-alumina cements and concretes*. Contractors Record.
 - . Rouessac, F. and Rouessac, A. (2004) *Analyse Chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes)*. Dunod Paris 6 édition. doi: 10.1016/0003-2670(93)85368-T.
 - . Saidi, M. and Safi, B. (2016) 'Effect of mineral additives (natural pozzolana and sand of dunes) by substitution of cement on the performance and durability of mortars', *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 123(1), pp. 1–6. doi: 10.1088/1757-899X/123/1/012015.
 - . Saillio, M. (2013) *Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique*. Université Paris-Est-Marne-La-Vallee.
 - . Scanlon, J. M. (1994) *Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials*. ASTM International.
 - . Schöler, A. et al. (2015) 'Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder', *Cement & Concrete Composites*, 55, pp. 374–382. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.10.001.
 - . Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B. (2016) *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Taylor & Francis Group.

-
- . Shannag, M. J. and Yeginobali, A. (1995) 'Properties of pastes, mortars and concretes containing natural pozzolan', *Cement and Concrete Research*, 25(3), pp. 647–657.
 - . Shaughnessy, Richard and Clark, P. E. (1988) 'The rheological behavior of fresh cement pastes', *Cement and Concrete Research*, 18(3), pp. 327--341.
 - . Shui, Z. et al. (2010) 'Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste', *Construction and Building Materials*, 24(9), pp. 1761–1767. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.012.
 - . Siddique, R. (2011) 'Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties', *Resources, Conservation and Recycling*, 55(11), pp. 923–932. doi: /10.1016/j.resconrec.2011.06.012.
 - . Signes-Frehel, M., Maes, P. and Haehnel, C. (1996) 'Étude des phases d'un clinker par diffractométrie des rayons X : vers la quantification', *Journal de Physique IV Colloque*, 6(4), pp. 1155–4339.
 - . Singh, R., Gupta, S. and Saini, B. (2016) 'Effect of mineral and chemical admixtures on the properties of mortar and concrete', *Indian Concrete Journal*, 90(issue 3), p. 66–76.
 - . Smolczyk, H. (1980) 'Structure et caractérisation des laitiers', *VH hitem. Congr. Chem. Cem.(Paris)*, 1, pp. 1–16.
 - . Soroka, I. (1997) *Portland Cement Paste and Concrete. Civil Engineering Materials*, Edited By N. Jackson. doi: 10.1007/978-1-349-03994-4.
 - . Stutzman, P. et al. (2014) 'Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements', *Cement and Concrete Research*, 61–62, pp. 40–48. doi: 10.1016/j.cemconres.2014.03.007.
 - . Stutzman, P. E. (2001) 'Scanning electron microscopy in concrete petrography', *Material Science of concrete Special volume: Calcium hydroxide in concrete*, Anna Maria island ,Florida, pp. 59–72.
 - . Tattersall, G. H. and Banfill, P. (1983) *The rheology of fresh concrete*. Pitman Lon. Pitman Books Limited London, England.
 - . Taylor, H. (1997) *Cement chemistry* 2nd edition. Thomas Telford 2nd edition.
 - . Taylor, H. F. W. (1989) 'Modification of the Bogue calculation', *Advances in Cement Research*, 2(6), pp. 73–77.
 - . Taylor, H. F. W. (1990) *Cement chemistry*. Academic Press London.

- . Tchamdjou, W. H. J. et al. (2017) 'Influence of different amounts of natural pozzolan from volcanic scoria on the rheological properties of Portland cement pastes.', *Energy Procedia*. Elsevier B.V, 139, pp. 696–702.
- . Thomas, M. (2013) *Supplementary cementing materials in concrete*, *Supplementary Cementing Materials in Concrete*. CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group. doi: 10.1201/b14493.
- . Tokyay, M. (2016) *Cement And Concrete Mineral Admixtures*. Taylor & Francis Group.
- . Uchikawa, H., Hanehara, S. and Hirao, H. (1996) 'Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate', *Cement and Concrete Research*, 26(1), pp. 101–111.
- . Venuat, M. (1967) *La Pratique Des Ciments Et Des Bétons*. Editions Moniteur Paris, France.
- . Venuat, M. (1989) 'La pratique des ciments-mortiers et bétons - Tome 1: Caractéristiques des liants et des bétons, mise en oeuvre des coulis et mortiers', in édition 2. Collection Moniteur, p. 277.
- . Van Der Waals, J. D. and Rowlinson, J. S. (1873) *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*. 2004th edn. Edited by J.S.Rowlinson. Dover Phoenix Editions.
- . Waller, V. (1999) *Relations Entre Composition Des Betons, Exothermie En Cours De Prise Et Resistance En Compression*, Thèse de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.