

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Hassiba Ben Bouali- Chlef
Faculté de Génie Civil et Architecture
Département de Génie Civil



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Filière: **Génie Civil**

Par :

Zahia Didouche

Thème

Cinétique de la chaleur d'hydratation d'un ciment
activé par les additions minérales et organiques sous
l'effet de la finesse et de la température.

Soutenu publiquement le : 02 /03/2022

Devant le jury composé de :

Bougara Abdelkader	Professeur	UHB Chlef	Président
Boukandakji Othmane	Professeur	UYF Médéa	Examineur
Débieb Farid	Professeur	UYF Médéa	Examineur
Adjoudj M'hammed	MCA	UHB Chlef	Examineur
Ezziane Karim	Professeur	UHB Chlef	Rapporteur
Kadri El-Hadj	Professeur	UCP France	Co-Rapporteur

Remerciement

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur Ezziane Karim pour tous les efforts qu'il a dépensés afin de mettre à jour ce travail, je lui suis très reconnaissante de sa compréhension et de l'opportunité qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier également monsieur El-Hadj Kadri qui m'a offert l'occasion de réaliser certains essais au laboratoire de l'université Cergy-Pontoise à Paris, ainsi que pour la codirection de cette thèse.

Je voudrais remercier ceux qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail et qui ont accepté d'examiner cette thèse. Cette reconnaissance va au professeur Bougara Abdelkader qui a bien voulu présidé le jury de cette soutenance et aux professeurs Boukandakdji Othmane, Debieb Farid afin ainsi qu'au docteur Adjoudj M'Hammed pour la lecture et l'enrichissement de ce travail par leurs fructueux débat.

Mes vifs remerciements à tous les enseignants du département de génie civil et d'hydraulique.

Je veux dire merci à toute ma famille pour leurs conseils et leurs orientations, plus particulièrement mon fils Abdellah qui m'a épaulé le long du déroulement de cette thèse.

Au terme de ce travail, mes pensées vont à mes parents que dieu les accueille dans sa miséricorde.

A ceux qui m'ont apporté leurs encouragements.

Zahia Didouche

ملخص

يقلل استخدام الإسمنت المركب من انبعاث ثاني أكسيد الكربون في صناعة الإسمنت ويحسن خصائص الخرسانة الطازجة والمتصلبة ، مما يؤثر على عملية الاماهة وكمية الحرارة المنبعثة. يمكن أن يتسبب هذا الأخير في حدوث تشققات في مصفوفة الإسمنت ويتلف متانة الخرسانة إذا لم يتم التحكم في طبيعة الإضافات وكمياتها ونعومة الاسمنت ودرجة حرارة البيئة. للتغلب على نقص المعلومات واختيار المنتج المطلوب ، قمنا بتحليل السلوك الريولوجي و المسعري والميكانيكي للملاط الإسمنتي الذي يحتوي على الحجر الجيري باستخدام ثلاثة أنواع من المليات الفائقة تحت تأثير نعومة الإسمنت و درجة الحرارة . تبين أن البولي كربوكسيلات هو الأفضل توافقاً مع هذا النوع من الإسمنت من خلال تقديم قابلية تشغيل جيدة للملاط مع إطلاق حرارة قريب من تلك المسجلة بواسطة ملاط التحكم وتطور كبير في المقاومة ، من ناحية أخرى نعومة الإسمنت تتراوح من 3600 سم²/g إلى حتى 4500 سم²/g يمكن أن توفر تحسناً كبيراً في المقاومة الميكانيكية كما ان درجة حرارة المعالجة التي تتجاوز 20 درجة مئوية تكون سيئة حيث تم تسجيل انخفاض في القوة الميكانيكية للملاط على المدى الطويل.

مفتاح الكلمات: اسمنت، اضافات، حرارة الاماهة، نعومة ، مقاومة، ملدنات، حرارة .

Résumé

L'utilisation des ciments composés réduit les émissions du CO₂ lors de la fabrication du ciment et améliore les propriétés du béton à l'état frais et durci, en influençant la cinétique d'hydratation et la quantité de chaleur totale dégagée. Cette dernière peut provoquer des fissurations dans la matrice cimentaire et endommager la durabilité du béton si la nature des additions, leurs quantités, la finesse de la mouture et la température de l'environnement ne sont pas contrôlés. Pour pallier le manque d'information et sélectionner le produit requis nous avons analysé le comportement rhéologique, calorimétrique et mécanique d'un mortier à base de ciment au calcaire en utilisant trois types de superplastifiants sous l'effet de la finesse du ciment et de la température. Le polycarboxylate s'avère le mieux compatible avec ce type de ciment en offrant une bonne ouvrabilité au mortier avec un dégagement de chaleur proche à celui enregistré par le mortier témoin et un développement de résistance important ,d'autre part une finesse de 3600 cm²/g jusqu'à 4500 cm²/g peut apporter une amélioration significative de la résistance mécanique, ainsi une température de cure qui dépasse 20°C rend le mortier vulnérable où une chute des résistances mécaniques des mortiers a été enregistrée à long terme.

Mots clés : Ciment, Addition, chaleur d'hydratation, finesse, résistance, superplastifiant, température.

Abstract

The use of compound cements reduces CO₂ emissions in cement manufacturing and improves the properties of fresh and hardened concrete, influencing the kinetics of hydration and the amount of total heat released. The latter can cause cracks in the cement matrix and damage the durability of the concrete if the nature of the additions, their quantities and the fineness of the grind and the temperature of the environment are not controlled. To overcome the lack of information and select the required product, we analyzed the rheological, calorimetric and mechanical behavior of a limestone cement-based mortar using three types of superplasticizers under the effect of the fineness of the cement and the temperature. The polycarboxylate proves to be the best compatible with this type of cement by giving good workability to mortar with a release of heat close to that recorded by the control mortar and a significant development of resistance, on the other hand a fineness of 3600 cm²/g up to 4500 cm²/g can provide a significant improvement in mechanical resistance, thus a curing temperature which exceeds 20°C make mortar vulnerable where a fall in the mechanical resistance has been recorded at the long term.

Keywords: Cement, Addition, heat of hydration, fineness, strength, superplasticizer, temperature.

Liste des figures

Figure 1.1 : Procédure de fabrication d'un ciment.	5
Figure 1.2 : Roche de calcaires.	11
Figure 1.3 : Pouzzolane naturelle.	12
Figure 1.4 : Cendres volantes.	13
Figure 1.5 : Exemple d'un lignosulfonate de calcium.	15
Figure 1.6 : Structure chimique du Naftalènesulfonate.	16
Figure 1.7 : Structure chimique d'un PMS.	17
Figure 1.8 : Schéma représentant la répulsion électrostatique entre les grains de ciment. (Seiler 2017, Carmel 1998).	17
Figure 1.9 : Structure chimique d'un polycarboxylate.	18
Figure 1.10 : Mouvement de cisaillement entre deux surfaces planes.	21
Figure 1.11 . Le comportement rhéologique des fluides.	23
Figure 1.12 . Rhéogramme d'un même liquide thixotropique (Coussot et Grossiord ,2001)	23
Figure 1.13 : Courbe de la chaleur d'hydratation d'une pâte de ciment.	25
Figure 1.14 : les produits d'hydratation d'après Taylor1997.	29
Figure 1.15 : L'ettringite d'après Taylor 1997.	32
Figure 2.1 : Influence du volume de la pâte de ciment et le taux de substitutions en additions minérales sur la viscosité plastique et la contrainte élastique du béton (Soualhi et al.2015).	36
Figure 2.2 :Variation de la viscosité plastique des mortiers en fonction de la vitesse de rotation et du dosage en additions(PZ : pouzzolane naturelle ; MP :Poudre de marbre) .	37
Figure 2.3 : Influence du taux de fumée de silice sur la viscosité plastique et la contrainte élastique du mortier .	38
Figure 2.4 : Effet du dosage en cendre volante sur le temps de prise de la pate cimentaire .	38
Figure 2.5 : Flux de chaleur d'un ciment sulfoaluminate de calcium contenant le gypse (G) et un autre contenant gypse et anhydrite (A2G) et un troisième contenant juste l'anhydrite (A).	40
Figure 2.6 : Les produit d'hydratation d'un ciment sulfo-aluminate de calcium additionné en anhydrite (a) et en gypse (b) .	41
Figure 2.7 : Variation de la demande en eau en fonction du dosage en cendre volante FA.	43
Figure 2.8 : Influence de l'aditions laitier sur le flux de la chaleur d'hydratation du ciment (Mounanga et al. 2011).	44
Figure 2.9 : Effet du dosage en calcaire sur la résistance mécanique des bétons. (Xiao-Yong et Yoan , 2018)	45
Figure 2.10 : Influence de l'addition pouzzolane et la poudre de marbre sur la résistance mécanique des mortiers.	45
Figure 2.11 : Effet des additions minérales sur la contrainte mécanique du mortier (Franco, 1993).	47
Figure 2.12 : Effet de trois superplastifiants sur la viscosité de la pâte de ciment (a)	48

Et sur la limite d'élasticité (b)	52
Figure 2.13 : Efet des superplastifiants (PCE, PNS, PLS) sur le flux de chaleur d'un ciment portland ordinaire	56
Figure 2.14 : Effet de la finesse sur la modification du degré d'hydratation	57
Figure 2.154 : Effet de la finesse sur le degré d'hydratation d'un ciment .	57
Figure 2.16 : Effet de la finesse sur le développement de la résistance mécanique des mortiers contenant différents pourcentage en cendre volante .	59
Figure 2.17 : Effet de l'élévation de la température sur la viscosité apparente du mortier.	59
Figure 2.18 : Effet de l'élévation de la température sur la contrainte de cisaillement du mortier.	60
Figure 2.19 : Effet de la température sur le temps de prise des différents mortiers contenant (10, 20, 30 %) en pouzzolane naturelle.	61
Figure 2.20 : Effet de la température sur le temps de prise des différents mortiers contenant (10, 30, 50 %) en laitier.	62
Figure 2.21 : Effet de l'élévation de la température sur le degré d'hydratation d'un ciment.	63
Figure 3.1 : Courbe granulométrique du sable normal utilisé.	68
Figure 3.2 : Balance numérique	71
Figure 3.3 : Malaxeur automatique	71
Figure 3.4 : Bac pour conservation des éprouvettes.	72
Figure 3.5 : Appareil de Blaine pour mesurer la finesse (Derabla, 2002).	73
Figure 3.6 .Appareil de balayage microscopique	74
Figure 3.7 : Images microscopiques des différentes finesesses utilisées.	75
Figure 3.8 : Table à choc	76
Figure 3.9 : Mini cône.	76
Figure 3.10 : Rhéomètre à cylindre	77
Figure 3.11 : Appareil de Vicat	79
Figure 3.12 : Schéma d'un calorimètre semi-adiabatique.	80
Figure 3.13 : Dispositif d'une presse de compression.	81
Figure 4.1 : Effet du type et du dosage en superplastifiant sur l'ouvrabilité des mortiers.	85
Figure 4.2 : Effet du dosage en PNS sur la chaleur d'hydratation dégagée du mortier pendant 12 heures.	86
Figure 4.3 : Effet du dosage en PNS sur la chaleur d'hydratation dégagée du mortier après cinq jours.	87
Figure 4. 4 : Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée des mortiers en fonction du dosage en PMS pendant les douze premières heures.	88
Figure 4.5 : Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée des mortiers en fonction du dosage en PMS après cinq jours d'hydratation.	88
Figure 4.6 : Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée au jeune âge des mortiers en fonction du dosage en PC.	89
Figure 4.7 : Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée des mortiers en fonction du dosage en PC après cinq jours d'hydratation.	90
Figure 4.8 : Influence du type et du dosage en superplastifiant sur la chaleur	91

d'hydratation des mortiers.	
Figure 4.9: Variation de la résistance à la compression des mortiers adjuvantés en PNS.	92
Figure 4.10: Variation de la résistance à la compression des mortiers adjuvantés en PMS.	93
Figure 4.11: Variation de la résistance à la compression des mortiers adjuvantés en PC.	94
Figure 4.12: Variation de la Chaleur d'hydratation mesurée et calculée avec l'équation 4.2 pour un mortier adjuvanté avec 1% de PMS.	95
Figure 4.13: Variation de la résistance à la compression mesurée et calculée avec l'équation 4.2 pour un mortier adjuvanté avec 1% de PMS.	95
Figure 4.14: Chaleur d'hydratation ultime et de mi-âge de chaleur selon le dosage en	96
Figure 4.15: Résistance ultime à la compression et résistance à la moitié de l'âge selon le dosage en superplastifiant	97
Figure 4.16: Évolution de la chaleur d'hydratation mesurée et prévue pour le mortier adjuvanté par le PNS.	99
Figure 4.17: Évolution de la chaleur d'hydratation mesurée et prévue pour le mortier adjuvanté en PMS.	99
Figure 4.18: Évolution de la chaleur d'hydratation mesurée et prévue pour le mortier adjuvanté en PC.	100
Figure 4.19: Comparaison entre la résistance à la compression mesurée et prévue d'un mortier avec PNS.	100
Figure 4.20: Comparaison entre la résistance à la compression mesurée et prévue d'un mortier avec PMS.	101
Figure 4.21: Comparaison entre la résistance à la compression mesurée et prévue d'un mortier avec PC.	101
Figure 5.1: Effet de la finesse du ciment sur l'affaissement des mortiers.	104
Figure 5.2 : Effet de la finesse du ciment et du dosage en polycarboxylate sur l'affaissement des mortiers.	105
Figure 5.3 : Effet du dosage en PC sur l'affaissement et l'étalement des mortiers.	105
Figure 5.4 : Effet de la finesse du ciment sur le seuil de cisaillement des mortiers.	107
Figure 5.5: Effet de la finesse du ciment sur la viscosité des mortiers	107
Figure 5.6 : Effet du dosage en Polycarboxylate sur le seuil de cisaillement des mortiers.	108
Figure 5.7 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la viscosité des différents mortiers.	109
Figure 5.8 : Effet de la finesse du ciment sur la prise d'un mortier sans superplastifiant.	110
Figure 5.9: Effet du dosage en polycarboxylate sur le temps de prise des mortiers à base de différentes finesses de ciment.	111
Figure 5.10 : Chaleur d'hydratation des mortiers non adjuvantés en fonction de la variation des finesses (T=20°).	112
Figure 5.11 : Flux de chaleur dégagée durant le premier jour pour différent ciments.	113

Figure 5.12 : Effet du dosage en PC sur l'hydratation d'un ciment) différentes finesses.	114
Figure 5.13 : Effet de la température sur la chaleur d'hydratation des mortiers à base de ciment au calcaire sans superplastifiant.	115
Figure 5.14 : Effet de la température sur le flux de chaleur des mortiers à base de ciment au calcaire.	116
Figure 5.15 : Effet de la variation de la finesse sur l'évolution de la résistance mécanique des mortiers.	117
Figure 5.16 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 3000 cm ² /g	118
Figure 5.17: Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 3300 cm ² /gr.	118
Figure 5.18 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 3700 cm ² /g.	119
Figure 5.19 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 4000 cm ² /g.	119
Figure 5.20 : Effet de la température sur la résistance mécanique des mortiers.	120

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Composition minéralogique des ciments courants (Tennis 1992).	7
Tableau 1.2 : Composition des ciments courants (Graeme, 2003).	8
Tableau 1.3 : Classe des résistances de ciments à la compression en (MPa)	9
Tableau 1.4 : Définitions des viscosités	19
Tableau 1.5 : Les principaux hydrates formés lors de l'hydratation d'un ciment	37
Tableau 3.1 : Caractéristiques physicochimiques et minéralogiques du ciment	67
Tableau 3.2 : Finesse des ciments utilisés.	68
Tableau 3.3: Caractéristiques des superplastifiants.	68
Tableau 3.4 : Compositions des échantillons de mortier.	69
Tableau 3.5 : Proportions composantes des mortiers	70
Tableau 3.6 : Description des opérations de malaxage	71
Tableau 3.7 : Ouvrabilité du mortier	76
Tableau 3.8: Détermination de la classe de consistance en fonction de l'affaissement du mortier	77
Tableau 4.1 : Paramètres calculés pour chaque type de superplastifiant des équations (4.2) et (4.3).	98
Tableau 5.1 : Variation du temps de prise des mortiers sous l'effet de la température.	111

Table des matières

ملخص.....	3
Résumé.....	3
Abstract.....	4
Liste des figures.....	5
Liste des tableaux.....	8
Table des matières.....	9
Introduction générale.....	1

Chapitre 01 : Propriétés des matériaux cimentaires

1.1. Introduction.....	5
1.2. Composition du ciment ordinaire.....	6
1.3. Types de ciments fabriqués.....	7
1.3.1. Classification selon la composition minéralogique.....	7
1.3.2. Classification selon la résistance à la compression.....	8
1.3.3. Classification selon le type d'environnement.....	9
1.4. Types d'additions minérales.....	10
1.4.1. Fillers calcaires (L, LL).....	10
1.4.2. Pouzzolane naturelle (P).....	11
1.4.3. Cendres volantes siliceuses (F) ou calciques (C).....	12
1.4.4. Laitier granulé de haut fourneau (S).....	13
1.4.5. Fumée de silice (D).....	13
1.4.6. Sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	14
1.5. Types d'additions organiques.....	14
1.5.1. Lignosulfonates de calcium ou de sodium (LS).....	14
1.5.2. Polynaphtalènes sulfonates (PNS).....	15
1.5.3. Polyméamines sulfonates (PMS).....	16
1.5.3. Polycarboxylates.....	17
1.6. Propriétés des ciments.....	18
1.6.1. Rhéologie.....	18
1.6.1.1. Définition de la viscosité.....	18
1.6.1.2. Contrainte de cisaillement.....	19
1.6.1.3. Seuil de cisaillement.....	19
1.6.1.4. Vitesse de cisaillement.....	20
1.6.1.5. Différents comportements rhéologiques.....	21
1.6.2. Hydratation.....	23
1.6.2.1. Hydratation des différents constituants du clinker.....	27
1.6.2.2. Cinétique d'hydratation.....	31
1.6.2.3. Degré d'hydratation.....	32
1.6.3. Résistance mécanique à la compression.....	33
1.7. Conclusion.....	33

Chapitre 02 : Comportement des mortiers sous l'effet de la composition et de la température

2.1. Introduction.....	35
2.2. Effet des additions minérales.....	35
2.2.1. Effet des additions minérales sur la rhéologie.....	35
2.2.2. Effet des additions minérales sur la prise.....	38

2.2.3. Effet des additions minérales sur la chaleur d'hydratation	39
2.2.4. Effet des additions minérales sur la résistance mécanique	43
2.3. Effet des additions organiques	47
2.3.1. Effet des additions organiques sur la rhéologie	47
2.3.2. Effet des additions organiques sur la prise	49
2.3.3. Effet des additions organiques sur l'hydratation	50
2.3.4. Effet des additions organiques sur la résistance mécanique	53
2.4. Effet de la finesse	54
2.4.1. Effet de la finesse sur la rhéologie	54
2.4.2. Effet de la finesse sur la prise	54
2.4.3. Effet de la finesse sur l'hydratation	55
2.4.4. Effet de la finesse sur la résistance mécanique	56
2.5. Effet de la température	57
2.5.1. Effet de la température sur la rhéologie	57
2.5.2. Effet de la température sur la prise	59
2.5.3. Effet de la température sur l'hydratation	60
2.5.4. Effet de la température sur la résistance mécanique	61
2.6. Conclusion	63

Chapitre 03 : Matériaux et essais

3.1. Introduction	65
3.2. Matériaux utilisés	65
3.2.1. Ciment	65
3.2.2. Superplastifiant	66
3.2.3. Sable	66
3.2.4. Eau de gâchage	67
3.3. Composition des mortiers	67
3.3.1. Effet des superplastifiants	67
3.3.2. Effet de la Finesse et de la température	68
3.4. Confection des mortiers	68
3.5. Conservation des éprouvettes	69
3.6. Description des essais	70
3.6.1. Essai de la finesse	70
3.6.2. Essai au MEB	71
3.6.3. Essai d'étalement à la table à choc	73
3.6.4. Essai d'affaissement au mini cône	74
3.6.5. Essai au rhéomètre	75
3.6.6. Essai de Prise du ciment	76
3.6.7. Essai de la chaleur d'hydratation	77
3.6.8. Essai de compression	78
3.7. Conclusion	79

Chapitre 04 : Effet du dosage et du type de superplastifiant sur les propriétés des mortiers

4.1. Introduction	81
4.2. Ouvrabilité	81
4.3. Chaleur d'hydratation	82
4.3.1. Effet du Polynaphtalène sulfonaté (PNS)	82
4.3.2. Effet de la Résine mélamine (PMS)	84
4.3.3. Effet du Polycarboxylate (PC)	86

4.4. Résistance à la Compression.....	88
4.4.1. Effet du Polynaphtalène sulphonate (PNS)	88
4.4.2. Effet de la Résine mélamine (PMS)	89
4.4.3. Effet du Polycarboxylate	90
4.5. Corrélation des résultats.....	91
4.6. Conclusion	98

Chapitre 05 : Effet de la finesse du ciment et de la température sur les propriétés des mortiers

5.1. Introduction.....	101
5.2. Affaissement	101
5.2.1. Effet de la finesse.....	101
5.2.2. Effet du dosage en polycarboxylate.....	102
5.3. Rhéologie	103
5.3.1. Effet de la finesse du ciment.....	103
5.3.2. Effet du dosage en polycarboxylate.....	104
5.4. Temps de prise	106
5.4.1. Effet de la finesse.....	106
5.4.2. Effet du dosage en Polycarboxylate.....	107
5.4.3. Effet de la température de cure	108
5.5. Chaleur d'hydratation	109
5.5.1. Effet de la finesse.....	109
5.5.2. Effet du dosage en Polycarboxylate.....	110
5.5.3. Effet de la température.....	111
5.6. Résistance à la compression	113
5.6.1. Effet de la finesse.....	113
5.6.2. Effet du dosage en Polycarboxylate.....	114
5.6.3. Effet de la température.....	117
5.7. Conclusion	118
Conclusions générales.....	120
Références.....	125

Introduction

Générale

Introduction générale

Le ciment est un produit industriel fabriqué sous différents types (ciment ordinaire, ciment composé) pour répondre aux exigences des multiples utilisations. Cependant, il est loin d'avoir livré tous ses secrets.

Les questions posées dans le domaine de la conception et de la construction d'un ouvrage en béton sont multiples, en particulier l'étude de la durabilité des ouvrages constitue aujourd'hui une préoccupation majeure pour les constructeurs. Cette durabilité peut être menacée par une fissuration précoce, liée aux dégagements de chaleur pendant le durcissement des bétons ou mortiers où la modification des propriétés de la pâte fraîche causée par les interactions physico-chimiques et leur complexité. Le mécanisme de la cohésion des hydrates et les processus par lesquels un ciment développe ses propriétés mécaniques reste toujours mal compris. Les sollicitations thermiques sont largement influencées par la nature physico-chimique des additions, le type du ciment notamment sa finesse et la température de cure ou les conditions climatiques.

A l'état frais, la présence des additions minérales modifie la structure du squelette granulaire et les frictions entre les composants solides dans la phase liquide. Au cours de la prise et du durcissement, les particules des additions minérales interagissent dans le processus d'hydratation du ciment en modifiant la structure des produits hydratés. En plus, certaines additions peuvent réagir chimiquement en milieu cimentaires pour former de nouveaux produits hydratés qui présentent un caractère liant supplémentaire.

La composition chimique d'un ciment est le facteur le plus important qui influence l'hydratation, un ciment contenant un dosage élevé en C_3A sous forme d'alumine Al_2O_3 , présente un taux de chaleur élevé qu'un ciment de faible dosage en C_3A . Le début et la fin de prise varient en fonction du dosage et de la nature physique de l'addition minérale. La présence des additions minérales influence l'évolution des propriétés mécaniques du système cimentaire dès le jeune âge. L'accélération de l'hydratation des particules du clinker surtout les C_3S contribuent au développement de la résistance au jeune âge. Le dosage de l'addition et sa finesse influencent le développement de la résistance à la compression.

Le seuil de cisaillement augmente avec la quantité d'addition ultrafine incorporée tandis que la viscosité de la pâte varie avec la nature et la quantité d'addition. D'autre part, le seuil de cisaillement augmente avec la température, cette dépendance est plus prononcée en cas d'un ciment riche en C_3A (12 %) où sa valeur double lorsque la température passe de 20 à 30°C. Pour certains chercheurs, le coefficient de viscosité relative a tendance à diminuer avec l'élévation de température et semble lié au type de superplastifiant utilisé. Pour d'autres la viscosité augmente au cours du temps et autant plus si la température ambiante est élevée surtout entre 20 et 30° C. Certaines additions minérales jouent un rôle primordial dans le comportement du béton à l'état frais et en particulier la finesse du ciment employé et sa composition avec le superplastifiant.

Parmi les adjuvants les plus importants, actuellement utilisés dans la préparation du béton, on trouve les superplastifiants, préférés pour leur capacité d'améliorer les propriétés du béton, et de lui conférer un meilleur comportement mécanique due à la baisse du rapport E/C nécessaire. Le type de superplastifiant utilisé et sa structure moléculaire influence l'état rhéologique des pâtes de ciment où l'action des pycarboxylates est très significative. Ces polymères influence le flux et le degré d'hydratation ainsi que la quantité des produits d'hydratation formés. Leur effet de dispersion est lié à l'adsorption qui dépend de plusieurs facteurs : la quantité des C_3A et les alcalins dans le clinker, la finesse du ciment, le type et le dosage de sulfate de calcium utilisé pour régulariser la prise et la température de cure. La dispersion des grains favorise le contact direct avec l'eau de gâchage ce qui augmente la quantité des hydrates formés et améliore les propriétés mécaniques des mortiers ou bétons.

Le but de notre étude est de pallier le manque d'information en analysant l'effet de l'addition minérale et organique sur les propriétés rhéologiques, calorifiques et mécaniques sous l'effet de la finesse du ciment et de la température.

Les pistes de recherche dans cette thèse qui cherchent à solutionner cette difficulté sont nombreuses et l'une d'entre elles, discutée dans cette thèse, concerne l'emploi des superplastifiants. En effet, certains polymères semblent capables d'améliorer l'ouvrabilité des bétons ou mortiers en diminuant la quantité de chaleur dégagée pendant le durcissement de la pâte du ciment tout en assurant une bonne résistance mécanique, mais à

des dosages bien étudiés qu'on doit vérifier. D'autres polymères permettent d'entraîner au sein du mélange des bulles d'air qui, suivant leur taille, peuvent entraîner un dégagement de chaleur important entraînant une dégradation de la résistance du béton ou mélange.

Une première étude, dans cette thèse, vise l'effet de différents types de superplastifiants sur les propriétés de durcissement d'un ciment à savoir sa résistance et son hydratation. La deuxième partie de ce travail s'articule sur l'influence de la finesse du ciment et de la température de cure ainsi que le dosage en superplastifiant à base de polycarboxylate sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et calorimétriques du mortier.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui présente les différents types du ciment et les additions minérales et organiques et leurs contributions dans l'évolution des propriétés rhéologiques, mécaniques et calorimétriques d'un ciment composé. La modification de la cinétique d'hydratation et la quantification de la chaleur d'hydratation dégagée d'un ciment après l'ajout des additions minérales et organiques ainsi que l'influence de la quantité de gypse, de la surface spécifique, de la température et du rapport E/C sur le développement calorifique du ciment, seront détaillés dans le deuxième chapitre .

Le troisième chapitre consiste à présenter le mode opératoire utilisé et la description des essais effectués pour obtenir les résultats qui seront par la suite présentés dans le chapitre quatre. Ce chapitre illustre en première partie, l'effet des adjuvants sur l'ouvrabilité, la résistance mécanique, la chaleur d'hydratation et le flux de chaleur d'un ciment à base de calcaire. En deuxième partie, Une synthèse d'analyse et de corrélation des résultats obtenus des essais a été discutée.

Le chapitre cinq tend à mieux comprendre l'influence de la finesse et de la température de cure sur les propriétés rhéologiques, calorimétriques et mécaniques des mortiers en présence d'un superplastifiant à base de polycarboxylate. Le travail vise à cerner l'intervalle d'efficacité de cet adjuvant ainsi le choix de la finesse du ciment et de la température adéquate pour produire un béton maniable, résistant et durable.

Enfin, une conclusion fondée et des recommandations pertinentes pour une meilleure maîtrise de ces produits dans l'industrie moderne achèvent ce travail.

Chapitre 01

Propriétés des
matériaux cimentaires

1.1. Introduction

L'industrie des ciments composés s'est améliorée au cours du développement mondiale qui nécessite l'obtention d'un produit performant pour satisfaire les besoins des utilisateurs.

Le ciment est un liant hydraulique fabriqué à partir du clinker, obtenu par la préparation d'un mélange approprié de calcaire et d'argile après combinaison chimique à très haute température (cuisson à 1450 °C). Le clinker est ensuite broyé avec des ajouts, dans des proportions très précises, qui donneront au ciment des caractéristiques spécifiques.

La chaux vive CaO obtenue par décarbonatation du calcaire CaCO₃ qui s'effectue entre 700°C et 900 °C dans la partie médiane du four, se combine avec la silice SiO₂, l'alumine Al₂O₃ et l'oxyde de fer FeO₃ apportés par la déshydratation de l'argile à 450°C. Le cru décarbonaté est chauffé jusqu'à 1500°C pour former les granules de clinker. A la sortie du four le clinker subit une trempe énergique, il est refroidi de 1200 °C à 60°C (Julie 2013).

Le clinker finement broyé est additionné au gypse pour former le ciment portland. La figure 1.1 illustre les différentes étapes de la fabrication d'un ciment portland.

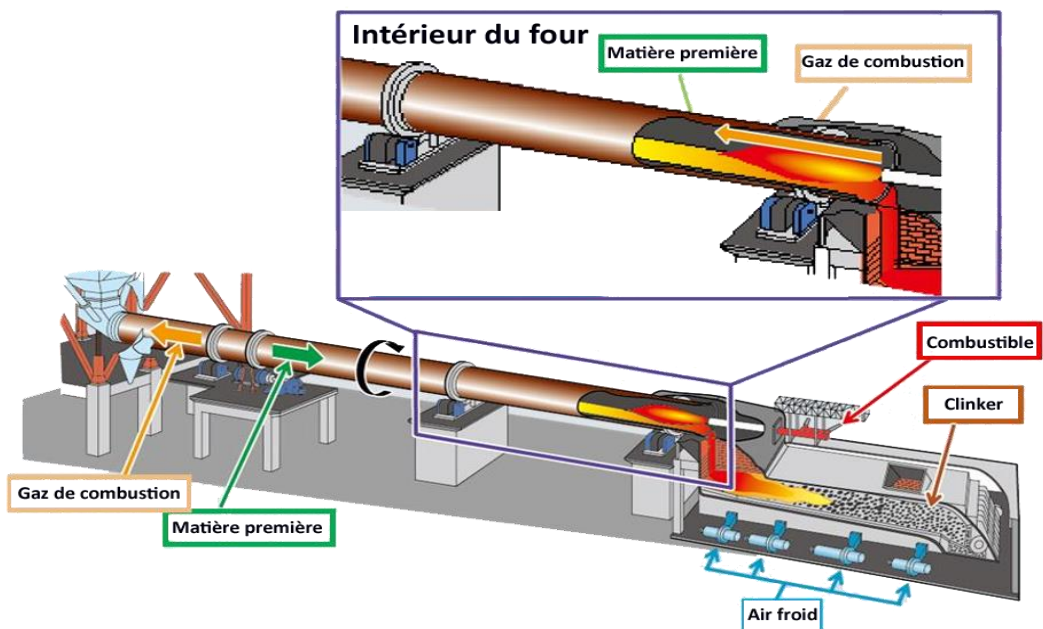


Figure 1.1 : Procédure de fabrication d'un ciment.

1.2. Composition du ciment ordinaire

Le ciment est principalement constitué de clinker, une poudre issue de la calcination et le broyage de minéraux composés de silice, de chaux, d'alumine et d'oxyde ferrique. Ces quatre minéraux sont présents sous quatre phases cristallines anhydres ; C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF .

Les pourcentages massiques associés représentent la quantité de chaque phase dans le clinker de Portland ; un clinker couramment employé dans l'industrie du béton. Les autres composants éventuels présents dans le ciment sont le laitier de haut fourneau, les cendres volantes, le calcaire, la fumée de silice et d'autres minéraux (Seiler ,2017).

- Le silicate tricalcique $3CaO.SiO_2$ ou par abréviation C_3S (45%-65% du clinker).
- Le silicate bicalcique $2CaO.SiO_2$ ou C_2S (10-30% du clinker).
- L'aluminate tricalcique $3CaO.Al_2O_3$ ou C_3A (5%-12% du clinker).
- L'alumino-ferrite tetracalcique $4CaOAl_2O_3.Fe_2O_3$ ou C_4AF (6%-12% du clinker).

Le clinker contient encore en faibles quantités, sous forme de solution solide ou pris dans des combinaisons complexes, des alcalis (Na_2O , K_2O), de la magnésie (MgO) et diverses traces de métaux (Foliot 1982, Graeme 2003). Les conditions de cuisson (temps de chauffage, vitesse de refroidissement) influent sur la morphologie des cristaux et leur aptitude à l'hydratation (Foliot, 1982). La fractographie d'un granule de clinker montre un conglomérat de cristaux de C_3S et C_2S liés par une phase interstitielle de C_3A et C_4AF (Regourd, 1982).

C_3S : alite (phase cristallisée), se présente en gros cristaux pseudo hexagonaux (Regourd, 1982), des grains anguleux foncés de l'ordre de 50μ (Foliot, 1982).

C_2S : bélite, se trouve sous forme de cristaux arrondis lisses ou striés (Regourd 1982 ; Balim et Graham 2004).

C_3A , C_4AF : Célite (phase interstitielle), se trouve dans le clinker sous forme impure, cette phase est plus ou moins bien cristallisée suivant sa composition et la vitesse de refroidissement du clinker (Foliot 1982, Regourd 1982).

Le C_4AF a une microstructure très particulière en forme de cornets creux ou de plaquettes. Les C_3A sont enchevêtrés avec les C_4AF s'ils sont cubiques et lorsque la

trempe est énergique, ils prennent la forme de plaquettes en présence d'alcalins. Les C_3A et les C_4AF sont des minéraux plus durs que les silicates, cette dureté de la phase interstitielle dépend de la vitesse de refroidissement du clinker et de sa composition chimique. La taille des grains, la teneur en C_3S et C_3A sont des paramètres qui influent sur l'hydratation du ciment portland (Regourd, 1982).

1.3. Types de ciments fabriqués

Pour diminuer les émissions de CO_2 liées à la décarbonatation du calcaire dans la fabrication du ciment, il est possible de remplacer les matières premières extraites des carrières par d'autres matériaux riches en calcium, silice, sulfate, aluminium et fer comme les laitiers de hauts fourneaux ou des cendres volantes qui apportent les minéraux nécessaires à la formation du clinker en minimisant les émissions de CO_2 . D'après des progrès en industrie cimentaire, différents types de ciment ont été obtenus en ajoutant au clinker broyé, d'autres constituants fin selon le type de ciment recherché.

1.3.1. Classification selon la composition minéralogique

La composition minéralogique type des différents ciments est présentée dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1: Composition minéralogique des ciments courants (Tennis 1992).

TYPE	Finesse Blaine m^2/Kg	Valeurs des composants en %			
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
CEM I	369	54	18	10	8
CEM II	377	55	19	6	11
CEM III	548	55	17	9	8
CEM IV	340	42	32	4	15
CEM V	373	54	22	4	13
Ciment blanc		33	46	15	2

La norme NF EN 197-1 (2001), mise en vigueur depuis février 2001, classe les ciments en 27 types de ciments courants regroupés en cinq types principaux selon le dosage en masse des constituants minéraux et illustrés sur le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Composition des ciments courants (Graeme, 2003).

Type de ciment	Notation		Clinker en %	Addition en %
CEM I	Ciment portland	CEM I	95-100	–
CEM II	Ciment portland au laitier	CEM II /A-S	80-94	6-20
		CEM II /B-S	65-79	21-35
	Ciment portland à la fumée de silice	CEM II /A-D	90-94	6-10
	Ciment portland à la pouzzolane naturelle	CEM II /A-P	80-94	6-20
		CEM II /B-P	65-79	21-35
	Ciment portland à la pouzzolane naturelle calcinée	CEM II /A-Q	80-94	6-20
		CEM II /B-Q	65-79	21-35
	Ciment portland aux cendres volantes siliceuses	CEM II /A-V	80-94	6-20
		CEM II /B-V	67-79	21-35
	Ciment portland aux cendres volantes calciques	CEM II /A-W	80-94	6-20
		CEM II /B-W	65-79	21-35
	Ciment portland au schiste calciné	CEM II /A-T	80-94	6-20
		CEM II /B-T	65-79	21-35
	Ciment portland au calcaire	CEM II /A-L	80-94	6-20
CEM II /B-L		65-79	21-35	
Ciment portland composé	CEM II /A-M	80-94	6-20	
	CEM II /B-M	65-79	21-35	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III /A	35-64	36-65
		CEM III/B	20-34	66-80
		CEM III/C	5-19	81-95
CEM IV	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	11-35
		CEM IV/B	45-64	36-55
CEM V	Ciment composé	CEM V/A	40-64	36-60
		CEM V/B	20-38	61-80

1.3.2. Classification selon la résistance à la compression

La norme NF EN 197-1 (2001) classe les ciments selon leurs résistances normales à la compression à 28 jours en MPa, comme c'est indiqué dans le Tableau 1.3 (EN 196-1,1987).

Tableau 1.3 : Classe des résistances de ciments à la compression en (MPa)

La classe de résistance	Résistance à la compression		Résistance à 28 jours	
	à 2 jours	à 7 jours		
32,5 N	–	≥ 16	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5 R	≥ 10	–		
42,5 N	≥ 10	–	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5 R	≥ 20	–		
52,5 N	≥ 20	–	$\geq 52,5$	
52,5 R	≥ 30	–		

1.3.3. Classification selon le type d'environnement

D'après la NF EN 206 Partie 1 (2004), mise en vigueur le 20 avril 2004, les ciments conformes à la norme NF EN 197-1 (2001) ont des caractéristiques particulières, leur confèrent une aptitude à l'emploi dans des environnements agressifs, respectivement en eau de mer NF P 15-317 (1995) et eaux sulfatées XP P 15-319 (1995) , et NF P 15-314 (1993) pour le ciment prompt naturel, NF P 15-315 (1991) qui traite le ciment alumineux fondu.

a) Ciment pour travaux à la mer :

Ces ciments confèrent au béton une bonne résistance aux milieux marins et à l'agression des ions sulfates, car ils possèdent des faibles teneurs en C_3A . Dont on cite ; CEM I, CEM II, CEM III/A, B, C et les CEM V qualifiés pour cet usage, ciments prompts naturels, ciments alumineux. Ces ciments comportent la mention **PM** sur l'emballage.

b) Ciment pour travaux en eau à forte teneur en sulfates :

Ces ciments sont connus comme des ciments résistants aux sulfates ayants des teneurs limitées en aluminates tricalcique (C_3A). La teneur en SO_3 pour les CEM I est limitée à 3,5 % si le taux de C_3A est inférieur à 3% et à 2,5% s'il est compris entre 3 et 5%. Pour les CEM II, la limite en SO_3 est de 2,5 % et 5% pour le C_3A (Jules Bied, 1908). Les CEM III /A, B ou C, les CEM V et les ciments alumineux ayant un bon comportement pour les ouvrages de ce milieu. Ces ciments comportent la mention ES sur l'emballage.

c) Ciment alumineux :

Jules Bied (1908) a développé le ciment alumineux au début du vingtième siècle (1908) pour résoudre le problème de l'attaque des structures en béton à base de ciment portland par des eaux sulfatées. Le ciment alumineux contient environ 40% d'alumine, 40% de chaux, 15 % d'oxyde de fer, 5% de silice et de petites quantités d'alcalis, TiO_2 , MgO_2 . Les matières premières utilisées pour fabriquer ce type de ciment sont le calcaire et la bauxite (source d'alumine hydratée), elles subissent une fusion totale d'où le prix de revient élevé de ce ciment.

d) Ciments blancs :

Le ciment portland blanc est fabriqué à partir de matière première comportant très peu d'oxyde de fer (moins de 0,3 % par masse de clinker) et d'oxyde de manganèse. Le ciment blanc est utilisé pour des raisons architecturales.

1.4. Types d'additions minérales

L'addition minérale est un matériau minéral finement broyé ajouté au béton pour lui conférer des propriétés particulières. Selon la norme NF EN 206-1 (2004); on a deux types d'additions minérales.

- ❖ Les additions de type I : ce sont des additions quasiment inertes : comme les fillers.
- ❖ Les additions de Type II : à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent : comme Les cendres volantes ; Les fumées de silice.

1.4.1. Fillers calcaires (L, LL)

Ce sont des substances minérales d'origine organiques, obtenues par broyage fin de roches naturelles (figure 1.2), qui agissent par leur granulométrie sur les propriétés physiques des liants (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau). Ils ont une forte teneur en $CaCO_3$ (supérieure à 75%) pour pouvoir être considérés comme un constituant principal du ciment (Dreux ,2002).

Au cours de l'hydratation le $CaCO_3$ réagit avec C_3A et C_4AF pour donner le monocarbo-aluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$). Le taux de carbone organique total (TOC) ne doit pas dépasser 20% pour les filler calcaire (LL) et 50% pour le calcaire (L). Le dosage en argile déterminé par l'essai au bleu méthylène n'excède pas 1,20 g/100 g (Robert et al. 2003).



Figure 1.2 : Roche de calcaires.

1.4.2. Pouzzolane naturelle (P)

La pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux, composée essentiellement de silice réactive dont les proportions supérieures à 25 % , d'alumine et d'oxyde de fer. Elle est d'origine volcanique ou des roches sédimentaires, elles n'ont pas des propriétés hydrauliques intrinsèques mais en présence d'eau et de l'hydroxyde de chaux libérée au cours de l'hydratation du ciment, elles forment des hydrates stables et peu soluble dans l'eau ayants des propriétés hydrauliques. La pouzzolane doit être finement broyée pour permettre à la silice de se combiner avec l'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation des grains de ciment (Adam 2000, Dreux 2002).



Figure 1.3 : Pouzzolane naturelle.

D'après la norme ASTM C618 (Nafissato, 2017), un matériau a la caractéristique d'une pouzzolane si :

- Sa composition chimique vérifie : $Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3 > 70\%$.
- Son indice d'activité pour un taux de substitution de 25% , I_{25} à 28 jours est supérieur à 67%.
- Sa teneur en verre donnée par la différence entre les teneurs brutes en silice et en chaux (Silice - Chaux) est supérieure à 34%.

Les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, la fumée de silice et le métakaolin constituent des ajouts pouzzolaniques actifs. En présence d'eau, ils réagissent avec la portlandite produite par l'hydratation du clinker pour donner des composés hydratés semblables à ceux du ciment. Les réactions pouzzolaniques sont fonction du pourcentage des ajouts, elles dépendent de la température, de la finesse de broyage et aussi de la composition chimique de ces ajouts. Les ajouts pouzzolaniques étant riches en silice et pauvres en calcium, une solution riche en calcium et de pH élevé provoque la dissolution de la silice selon l'Equation 1.1.



La présence de calcium dans le milieu basique de la solution conduit à la précipitation de C-S-H.

1.4.3. Cendres volantes siliceuses (F) ou calciques (C)

Elles sont les produits pulvérulents de grande finesse, provenant du dépoussiérage des gaz de combustion des centrales thermiques. Les particules des cendres volantes sont sphériques de diamètre compris entre $1\mu m$ et $100\mu m$, leur surface spécifique Blaine se situe entre 250 et 600 m^2/kg (figure 1.4). On distingue :

a) Les cendres volantes de classe F :

Elles sont principalement siliceuses, constituées de silice réactive entre 40 et 55% et d'alumine entre 20 et 30 %, la proportion de chaux réactive doit être inférieure à 5%, elles ont des propriétés pouzzolaniques.

b) Les cendres volantes calciques ou de classe C :

Elles ont des propriétés hydrauliques et parfois pouzzolaniques à teneur élevée en chaux réactive supérieure à 5 % (Adam, 2000).



Figure 1.4 : Cendres volantes.

1.4.4. Laitier granulé de haut fourneau (S)

Le laitier est un sous-produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Il est obtenu par refroidissement rapide (trempe) de certaines scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il est considéré au début comme un déchet de la sidérurgie ensuite comme coproduit. L'utilisation du laitier granulé reste cependant limitée en Algérie au domaine de la cimenterie en raison de son faible pouvoir hydraulique. Le laitier granulé procure au matériau des performances mécaniques et une durabilité accrue (Tahar, 2014) ; c'est pourquoi les ciments au laitier sont particulièrement indiqués pour les bétons soumis à des ambiances agressives.

1.4.5. Fumée de silice (D)

La fumée de silice est un sous-produit de l'industrie d'alliage de silicium et de ferro-silicium obtenue à partir de quartz de grande pureté et du charbon par calcination dans des fours, elle est formée de particules sphériques de très faible diamètre (entre 0,03 μm et 0,3 μm) et une surface spécifique d'environ 20000 m^2/kg . La silice sous forme de verre (amorphe) est très réactive et la petite taille des particules accélère la réaction avec l'hydroxyde de calcium produit lors de l'hydratation du ciment portland. Les particules de fumée de silice comblent l'espace entre les grains de ciments et remplissent les vides de la matrice cimentaire (Adam, 2000).

1.4.6. Sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Généralement c'est le gypse qu'on ajoute au ciment au cours de sa fabrication, en petite quantité pour régulariser la prise (Winnefeld, 2017), les cimentiers ajoutent du sulfate sous forme de gypse au clinker pour contrôler ses réactions.

1.5. Types d'additions organiques

La norme NF EN 934-2 définit les adjuvants comme des produits incorporés au moment du malaxage du béton ou mortier à une dose inférieure ou égale à 5% en masse de la teneur en ciment, pour modifier les propriétés du mélange à l'état frais et/ou durci. Cette norme classe les adjuvants pour bétons, mortiers et coulis, suivant leur fonction principale. Ceux qui modifient l'ouvrabilité du béton (plastifiants ou réducteurs d'eau), ceux qui modifient la prise et le durcissement (accélérateurs de prise et de durcissement, retardateurs de prise), ceux qui modifient certaines propriétés particulières (entraîneurs d'air, générateurs de gaz, hydrofuges de masse) (Julie, 2013).

Parmi les adjuvants les plus utilisés en industrie des ciments sont les superplastifiants, connus par leur capacité d'améliorer l'ouvrabilité des bétons en diminuant la demande en eau jusqu'à 30% (Kung et al. 1999), ce qui offre au béton un meilleur comportement mécanique. Les premiers adjuvants dispersifs sont les Lignosulfonate qui datent de 1930, après trente ans l'industrie cimentaire a connu le développement des formaldéhydes mélamine sulfonés en Allemagne et les dérivés analogues de naphthalène au Japon. Ensuite, de nouveaux superplastifiants de type Polycarboxylate ont été développés à la fin du XX^{ème} siècle et introduits dans la confection des bétons avec des dosages contrôlés, ces derniers sont préférés pour leur capacité de réduire la demande en eau jusqu'à 40% (Kung et al. 1999; Purta et al. 2005).

1.5.1. Lignosulfonates de calcium ou de sodium (LS)

Les lignosulfonates (LS) sont les premiers réducteurs d'eau utilisés dans le béton. Ils sont fabriqués à partir de sous-produits de l'industrie du bois purifiés et traités (Seiler, 2017). Les lignosulfonates sont des polymères tridimensionnels complexes, possédant trois types de groupements fonctionnels: des groupements sulfonates (-SOH), des groupements alcools (OH) et des groupements acides faibles (-COOH) (Perche, 2004).

Ces polyélectrolytes anioniques dispersent la suspension par effet électrostatique d'où leur pouvoir de retarder la prise, réduire la quantité d'eau nécessaire au malaxage et d'améliorer l'ouvrabilité du béton frais (Seiler 2017, Julie 2014).

Le retard de prise causé par l'ajout de cet adjuvant peut être long et néfaste pour la matrice cimentaire car ils ont tendance à entraîner une grande quantité d'air.

Leur structure chimique est représentée à la figure 1.5.

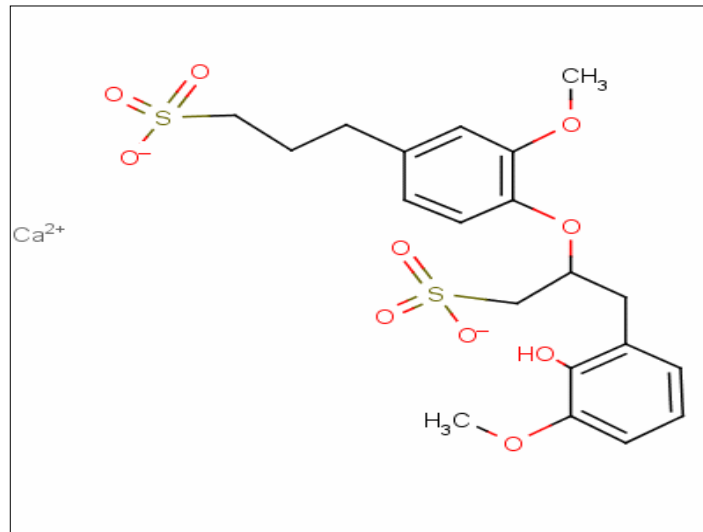


Figure 1.5 : Exemple d'un lignosulfonate de calcium.

1.5.2. Polynaphtalènes sulfonates (PNS)

Les sels sulfonés de polycondensés de naphthalène et de formaldéhyde (SNFC) sont couramment appelés les polynaphtalènes sulfonâtes (PNS). Leur représentation usuelle est le poly-β-naphtalène sulfonate de sodium car le poly-α-naphtalène sulfonate de sodium est instable thermodynamiquement donc aucun pouvoir dispersant (Figure 1.6), même si d'autres structures plus complexes ont été synthétisées (Seiler, 2017).

Ces adjuvants organiques possèdent un groupe hydrophile (la partie sulfonique) et aussi un groupe hydrophobe (la partie naphthalène : les anneaux benzéniques du naphthalène). En s'adsorbant sur les particules de ciment, ils leur confèrent un potentiel négatif par la dissociation du groupe sulfonique (SO₃⁻). Les particules de ciment sont ainsi repoussées les unes des autres par des forces électrostatiques (répulsion électrostatique) et ainsi fluidifiant la pâte.

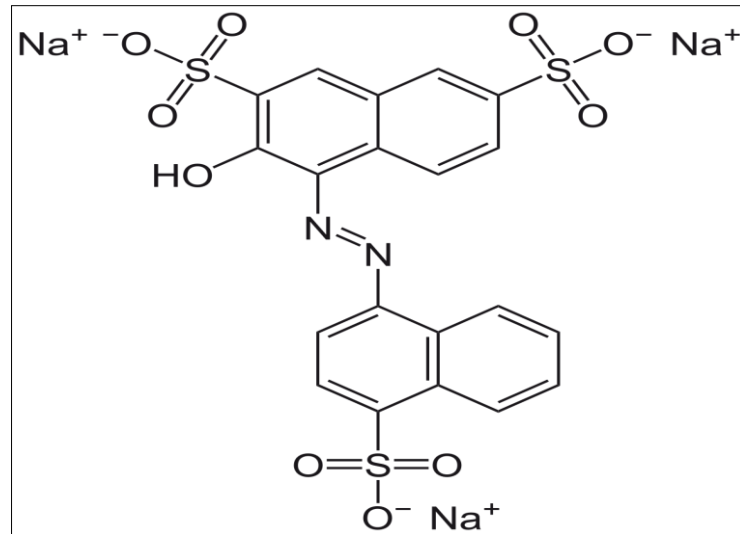


Figure 1.6 : Structure chimique du Naftalènesulfonate.

1.5.3. Polymélamines sulfonates (PMS)

Les polymélamines sulfonates (PMS) connues aussi par le nom sels sulfonés de polycondensés de mélamine et de formaldéhyde (SMFC), ont été développées au cours des années 1960, par la société SKW Trotsberg en Allemagne pour leurs applications dans la fluidification des bétons. Leur structure chimique est représentée à la figure 1.7. Ils sont formés par condensation entre le formaldéhyde et l'acide mélamine sulfonique. Les sels de PMS les plus fréquemment rencontrés sont ceux de sodium obtenus par l'action de NaOH. Ces résines sont paramétrées à une valeur de PH légèrement basique usuelle pour les adjuvants pour béton. Elles contiennent 0,5 à 2,0 % de Na_2SO_4 qui ne peut être éliminé par addition de chaux. En effet, la résine de Ca-PMS est peu soluble et précipite simultanément au gypse (Griesser 2002).

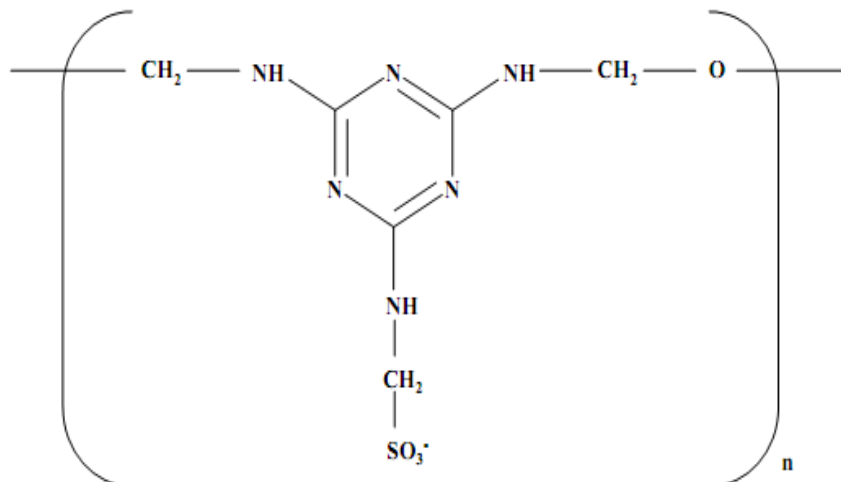


Figure 1.7 : Structure chimique d'un PMS.

Les superplastifiants décrits précédemment ont une action de dispersion due à leur répulsion électrostatique, caractérisée par un zéta-potentiel négatif (Figure 1.8). Ces polymères constituent les superplastifiants de première génération (Seiler 2017, Carmel 1998).

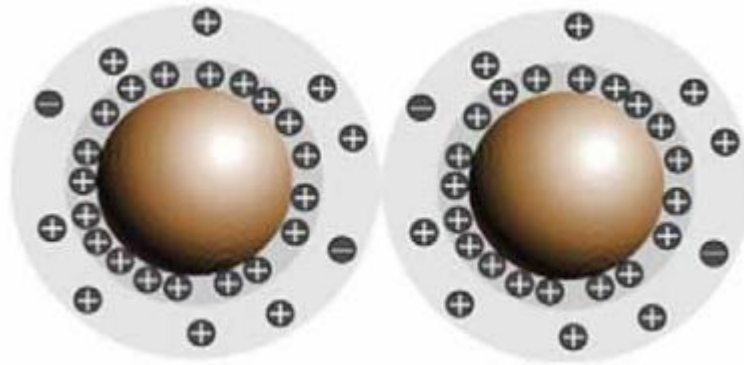
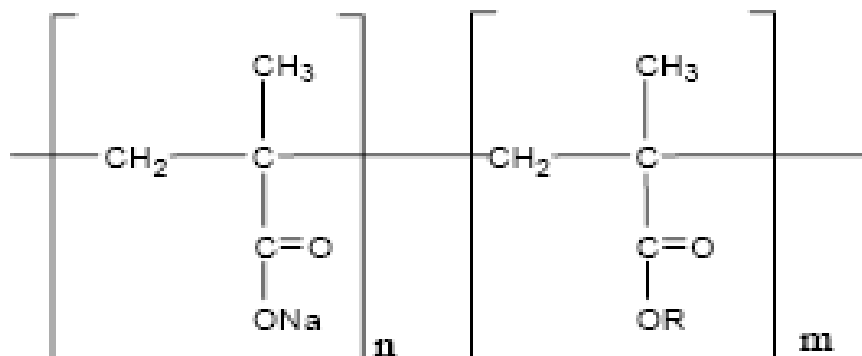


Figure 1.8 : Schéma représentant la répulsion électrostatique entre les grains de ciment. (Seiler 2017, Carmel 1998).

1.5.4. Polycarboxylates

Ce sont des superplastifiants de la troisième génération, leur apparition en 1980 est un véritable succès dans l'industrie des bétons. Ils ont été classés comme super réducteurs d'eau. Leur structure chimique est formée de longue chaîne moléculaire négativement chargée en raison de la présence de groupements carboxyliques et des greffons de type poly (oxyde d'éthylène) (PEG) de tailles variables (Seiler 2017, Plank 2006) comme schématisé sur la figure 1.9. Ils adoptent un mécanisme de dispersion par répulsion combinée électrostatique et stérique.



R=oxyde d'éthylène par exemple

Figure 1.9 : Structure chimique d'un polycarboxylate.

1.6. Propriétés des ciments

1.6.1. Rhéologie

La rhéologie ou les propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires, sont notamment des notions importantes dans la technologie de la construction. Le terme rhéologie, proposé en 1928 par Eugene Bingham (1878-1945) et accepté lors de la création de l'« American Society of Rheology » en 1929, désigne « la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière » sous l'effet d'une contrainte. Alors qu'il est clairement possible d'identifier le comportement d'un solide élastique parfait (Robert Hooke, 1678) et celui d'un fluide Newtonien (Isaac Newton 1700), et les équations mathématiques du mouvement d'un fluide (Navier-Stokes, 1824). Grâce à la rhéologie, il est alors possible d'étudier une gamme plus étendue de comportement des mortiers et bétons à l'état frais (Julie 2014, Boragafio 1992). L'étude rhéologique des mortiers et bétons à l'état frais reflète bien l'aptitude physique du matériau à se déplacer sous son poids propre.

1.6.1.1. Définition de la viscosité

Pour déplacer une suspension granulaire, on doit effectuer un effort, ce qui signifie qu'une déformation macroscopique d'un fluide nécessite lors du déplacement de ses éléments de vaincre des résistances internes locales. Ces résistances internes, appelées aussi dissipations visqueuses, sont engendrées par le mouvement d'un liquide interstitiel à travers la porosité d'un système granulaire, par frottement. Pour un matériau granulaire, le résultat macroscopique des dissipations est fonction de la teneur en solide et de la contribution des classes granulaires à la compacité d'ensemble (Joumana 2007 ; Coussot et Ancey 1999). Ces dissipations d'énergie sont traduites par la viscosité apparente (Tableau 1.4) de la suspension.

Tableau 1.4 : Définitions des viscosités

Type de viscosité	Définition	Expression	Dépendance
viscosité dynamique η	Résistance au mouvement due aux frottements moléculaires internes, résistance que les molécules de ce fluide opposent aux forces de dissociation et au mouvement	Pour un fluide idéal, la loi de Newton donne : $\tau = \eta \dot{\gamma}$ (en Poiseuille ou Pa.s). Pour les fluides dits non-Newtoniens la grandeur est la viscosité apparente	Essentiellement de la cohésion et du taux de transfert de quantité de mouvement entre les molécules
viscosité cinématique ν	Doit son origine à l'utilisation des viscosimètres capillaires utilisant le temps d'écoulement sous l'effet de la pesanteur, qui intègre la masse spécifique de la substance	Temps d'écoulement proportionnel à $\nu = \eta/\rho$ avec ρ la densité du liquide et η sa viscosité (en Stokes ou m^2/s)	De la densité du liquide et de sa viscosité
viscosité relative η_R	Correspond au rapport de la viscosité dynamique de cette solution sur la viscosité dynamique du solvant	$\eta_R = \eta/\eta_S$	
viscosité spécifique η_{SP}	Correspond à la viscosité d'une dispersion colloïdale diluée de particules sphériques	$\eta_{SP} = \eta_R - 1$	

1.6.1.2. Contrainte de cisaillement

Les couches de la matrice cimentaire sont animées d'un mouvement relatif les unes par rapport aux autres. Il en résulte l'apparition de contraintes de cisaillement τ (Pa), qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche (Poitou et Racineux, 2001). Donc, on peut dire que la contrainte de cisaillement est la force que l'on exerce par unité de surface du fluide (Equation 1.1):

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (1.2)$$

Où:

dF : Projection de la force de frottement tangentielle.

dS : Surface élémentaire d'une couche cisailée.

A l'échelle de la pâte de ciment, les modifications induites par l'écoulement se traduisent par différents comportements macroscopiques dépendant de la réponse de ces structures à un taux de cisaillement ou de déformation donné.

1.6.1.3. Seuil de cisaillement

Le seuil de cisaillement est couramment associé à un potentiel minimum d'interaction entre les particules solides au repos qui serait influencé par la disposition de ces particules les unes par rapport aux autres, lorsqu'un effort est appliqué au fluide. Le

seuil de cisaillement τ_0 (Pa) est une manifestation soit des interactions particulières électrostatiques du type Van der Waals entre grains colloïdaux de tailles de l'ordre du micromètre, soit du frottement solide entre grains de tailles de l'ordre du millimètre. Contrairement à la viscosité, les contributions des classes granulaires sur le seuil de cisaillement sont individualisées. Plus une classe de grains est fine, plus elle présente plus de contacts par unité de volume, et plus le frottement interne généré est important (Coussot et Ancey, 1999) , (De Larrard, 2000), (Joummana 2007).

1.6.1.4. Vitesse de cisaillement

Si on considère le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes l'une au repos, l'autre animée d'un déplacement parallèle à elle-même. Sous l'effet de ce cisaillement, le matériau s'écoule en couches planes parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment entre zéro pour la couche au contact de la surface fixe et V pour la couche au contact avec la surface mobile (figure 1.10). Deux grandeurs vont permettre de caractériser quantitativement le cisaillement.

L'une est la *vitesse de cisaillement*, encore appelée *gradient de vitesse*, on notera $\dot{\gamma}$ elle caractérise la variation de la vitesse entre les couches limites est égale au quotient de la vitesse V et de l'épaisseur e de l'échantillon (Fig. 1.10). La vitesse étant une longueur divisée par un temps, ce quotient s'exprime donc en inverse de seconde (s^{-1}). La valeur de la vitesse de cisaillement dépend par conséquent, non seulement de la vitesse de déplacement de la couche mobile mais aussi, de l'épaisseur e cisailée. Si cette dernière est faible, on peut atteindre des vitesses de cisaillement très élevées, même avec des vitesses de déplacement relativement faibles et inversement.

L'autre est la *contrainte de cisaillement*. Sous l'effet du déplacement relatif des différentes couches, il apparaît en effet des forces de frottement entre les couches. Ces forces s'exercent tangentiellement à la surface de ces couches. On a l'habitude de rapporter ces forces à l'unité de surface et de définir ainsi ce qu'on appelle la contrainte de cisaillement qu'on notera τ , et qui s'exprime en pascal (Pa) (Coussot et Grossiord, 2001).

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dz} \right) = \frac{d}{dz} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dv}{dz} \quad (1.3)$$

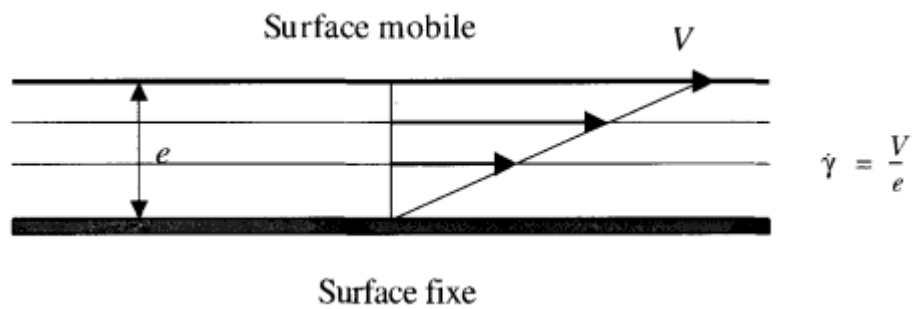


Figure 1.10 : Mouvement de cisaillement entre deux surfaces planes.

1.6.1.5. Différents comportements rhéologiques

Il existe plusieurs types de comportements rhéologiques qui se divisent en deux grandes familles : les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens.

a) Fluides newtoniens

Un fluide est dit newtonien lorsque les gradients de vitesse de sa déformation en mouvement sont linéairement proportionnels aux contraintes de cisaillement appliquées (Figure 1.11), d'où on peut écrire la relation qui décrit son comportement rhéologique comme suit :

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1.4)$$

Avec :

τ : La contrainte de cisaillement (Pa) ;

μ : La viscosité (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: Le taux de cisaillement (1/s)

b) Les fluides non-newtoniens

Un fluide est dit non newtonien lorsque le tenseur des contraintes visqueuses n'est pas une fonction linéaire du tenseur des taux de déformation. Dans la famille des fluides non-newtoniens, on distingue plusieurs comportements tels que les fluides à seuil (Binghamien), les rhéofluidifiants et les fluides rhéoépaississants.

Les fluides Binghamien sont les plus simples des fluides anormaux caractérisés par leur comportement rhéologique particulier. Tandis qu'un fluide newtonien s'écoule sous l'action d'une force de cisaillement infiniment faible, un fluide Binghamien exige une force minimale pour provoquer son écoulement (figure 1.11) (Couarraze et Grossiord ,1983). Pour des forces inférieures à ce seuil, la mixture se comporte comme un solide. On

appelle limite d'écoulement, ou résistance au cisaillement ou seuil de rigidité ; la tension de cisaillement à laquelle le fluide commence à s'écouler. Un fluide Binghamien se comporte ensuite comme un fluide normal, il répond donc à l'équation (1.5) ci-dessous:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

Avec : τ_0 et μ représentent respectivement le seuil de cisaillement et le coefficient de viscosité.

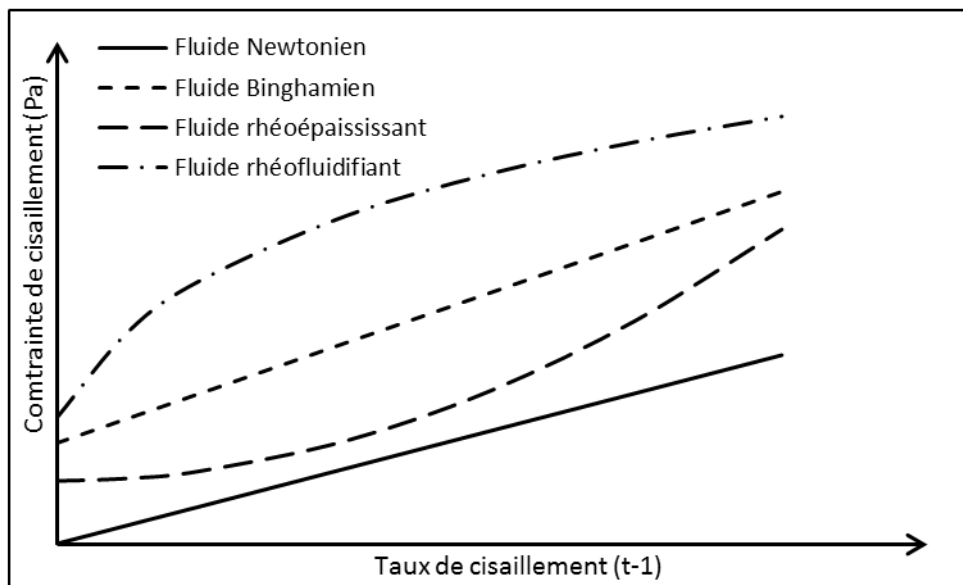


Figure 1.11. Le comportement rhéologique des fluides.

1.6.1.6. Thixotropie

La thixotropie est caractérisée par une diminution réversible de la viscosité apparente lors d'une sollicitation à vitesse constante. Cette propriété est généralement caractéristique des suspensions floculées. Elle est liée à la destruction progressive des flocs sous cisaillement. Les rhéogrammes de telles suspensions présentent une boucle d'hystérésis, c'est à dire que la courbe de montée en cisaillement ne coïncide pas avec la courbe de descente (figure 1.12) (Adjoudj, 2014).

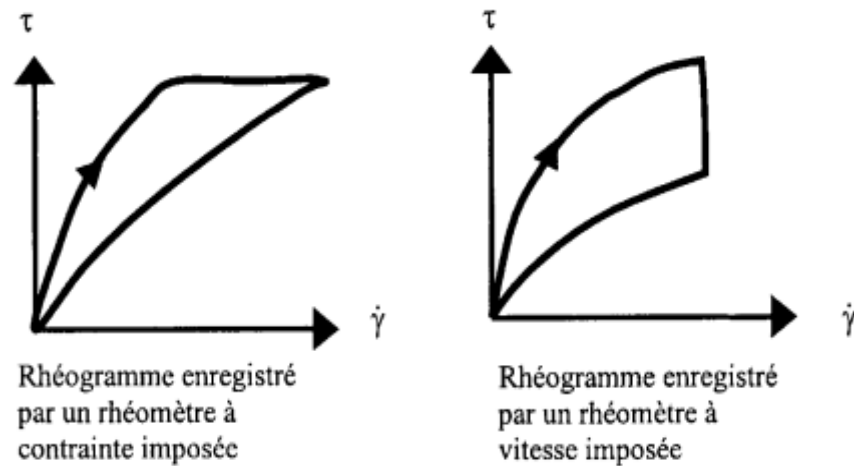


Figure 1.12. Rhéogramme d'un même liquide thixotropique (Coussot et Grossiord, 2001)

1.6.2. Hydratation

L'hydratation du ciment est une réaction exothermique qui se traduit par une élévation de la température suivie d'un dégagement de la chaleur. Cette réaction est due au contact de l'eau avec les grains de ciment. Les principaux mécanismes d'actions de l'eau sur la pâte de ciment sont les suivants :

- L'adsorption : fixation physique ou chimique en surface des molécules d'eau.
- L'hydrolyse : transformation du solide et décomposition de l'eau.
- Dissolution/Solvation : rupture des liaisons ioniques dans le cristal et dispersion des ions dans le liquide qui sont rapidement hydratés.
- Cristallisation : elle a lieu en deux parties, la germination (ou nucléation) qui consiste à former des assemblages (germes) aléatoirement, puis la croissance des germes qui s'effectue par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/solide.

Les mécanismes d'hydratations décrits précédemment sont le résultat d'analyse des trois théories suivantes :

Théorie de Le Chatelier (1887) : La prise des ciments s'effectue par solubilité des corps anhydres et cristallisation des phases hydratées (Regourd, 1982).

Théorie de Michaelis(1893) : La formation colloïdale d'hydrosilicate de chaux est le seul phénomène important de durcissement de tous les liants hydrauliques calcaires (Regourd, 1982).

Théorie actuelle : Le mécanisme d'hydratation du ciment fait l'objet de plusieurs recherches basées sur l'hydratation précoce, qui concerne les silicates tricalcique C_3S en particulier car il est maintenant admis que C_3A s'hydrate suivant un mécanisme de dissolution-cristallisation (Regourd, 1982).

Les quatre phases anhydres du ciment (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) possèdent chacune des caractéristiques d'hydratation différentes. La mise en contact du ciment avec de l'eau déclenche une série de réactions conduisant à de nouveaux composés appelés hydrates qui produisent une matrice dense et stable qui va induire un durcissement à long terme. Ces phénomènes complexes sont basés sur la dissolution des phases anhydres puis la saturation de la solution interstitielle et la précipitation des phases hydratés. Les hydrates précipités sont insolubles et forment une masse rigide (Seiler, 2017).

Le comportement des ciments hydratés est régi par les réactions des phases aluminates C_3A , la prise et le début de développement de la résistance dépendent principalement de l'hydratation des silicates C_3S . En raison de la forte réactivité du calcium aluminate et les propriétés indésirables de certains de ses produits formés (par exemple C-A-H hexagonal). La réaction d'hydratation d'aluminate est réalisée en présence d'ions sulfates. Ces derniers permettent de contrôler la vitesse de réaction par la formation de produits de sulfate-aluminate mixtes à savoir l'ettringite (Aft) et le monosulfoaluminate (Afm).

Le sulfate de calcium ajouté au clinker peut donc être considéré comme un premier ajout chimique utilisé pour contrôler la nature et les propriétés des produits d'hydratation d'aluminate (Carmel, 1998). Les dégagements de chaleur qui accompagnent les phénomènes d'hydratation des ciments peuvent être évolués dans le temps. La figure 1.13 schématise l'évolution du flux de chaleur d'un ciment ordinaire aux premières heures d'hydratation.

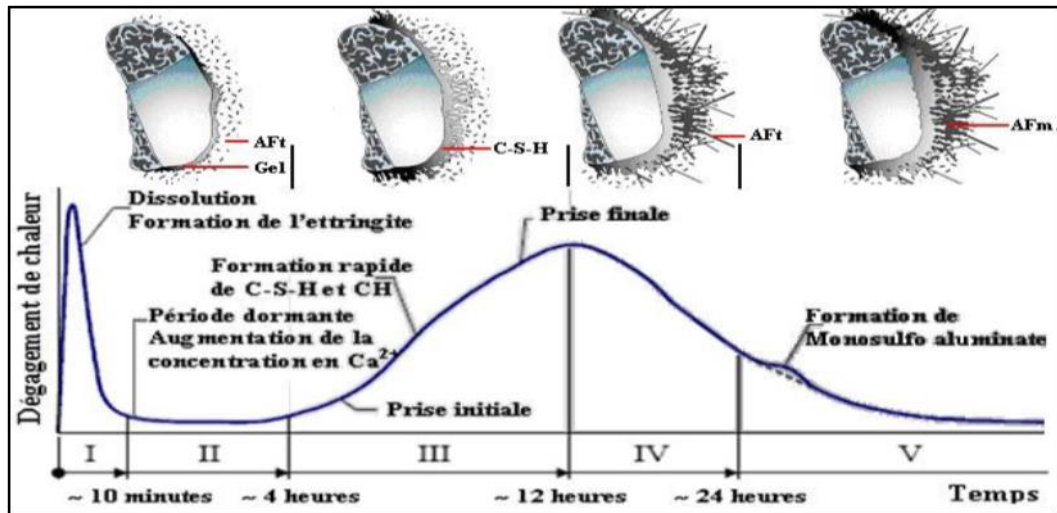


Figure 1.13 : Courbe de la chaleur d'hydratation d'une pâte de ciment.
Le flux de chaleur dégagée est illustré par cinq phases :

Phase I (Période d'induction) : désignée par le premier pic qui est le plus haut et correspond à l'hydratation initiale des grains de ciment, et à la dissolution superficielle de ses constituants, cette période de courte durée entre (0 à 15 min) (Carmel, 1998), et de grande vitesse d'hydratation, ne peut être mesurée que si le gâchage se fait dans un calorimètre. Dès que l'eau entre en contact avec le ciment, une partie des composants facilement solubles (Na, KSO_4 , $CaSO_4 \cdot xH_2O$) se dissout dans la phase aqueuse. L'hydrolyse des surfaces les plus réactives des silicates et des aluminates libère Ca^{+2} et OH^- , ce qui augmente la concentration de solution de ces espèces jusqu'au PH de la solution, les concentrations maximales de ces espèces restent d'ordre de grandeur inférieur à ceux de Na, K^{++} , Ca^{+2} , OH^- ou SO_4^{-2} . La solubilisation des différentes phases présentes dans le ciment conduit à la formation d'une fine couche de produits amorphes intermédiaires d'hydratation (Carmel, 1998).

Phase II (Période dormante) : Dans laquelle le dégagement de chaleur est relativement faible. Les transformations physiques dans cette période durent quelques heures (15 min à 4 h) (Carmel, 1998), et sont détectées par l'augmentation du raidissement de la pâte et un faible dégagement de chaleur. Cette période est caractérisée par la formation d'une couche protectrice de produits d'hydratation à la surface des grains en réaction, qui limite la dissolution de la phase anhydre (Patrick et al.2010, Yilman et al.2010).

Phase III (Période d'accélération) : Illustrée par la précipitation de phases qui consomment des ions de calcium de la solution. D'après les microscopistes, la fin de la période d'induction correspond à la rupture de la membrane semi-perméable qui entoure les grains de C_3S , soit sous l'effet de la pression osmotique, soit par la croissance des cristaux d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ sur sa surface. La solution riche en silice qui se trouve interne à la membrane se combine avec la chaux de la solution extérieure et forme le C-S-H (Regourd, 1982). Cette accélération se termine par un second pic caractérisé par un grand flux de chaleur résultant de la formation accélérée des hydrates causée par l'hydratation du C_3S . Ce pic atteint son maximum pour un ciment ordinaire à 20 °C entre 9h et 10h. L'augmentation de la vitesse d'hydratation provoque ainsi la prise.

Phase IV (Période de durcissement) : Elle est caractérisée par une décélération de la vitesse et un durcissement de la pâte. Après le deuxième pic, la diffusion à travers les pores des produits d'hydratation devient le facteur déterminant.

Phase V (Période de consolidation) : Cette dernière période est considérée comme quasi-stable. Le ralentissement de la réaction, dû au caractère diffusif de la réaction d'hydratation, peut s'étaler sur des mois ou des années. Cette période est très importante du point de vue du développement de la résistance mécanique, car elle commence très tôt, après un jour d'hydratation, et persiste longtemps après. Certains ciments présentent un troisième pic de dégagement de chaleur, son intensité et le moment de son apparition varient beaucoup d'un ciment à un autre, il est lié à une reprise de la réaction du C_3A suivant l'épuisement du gypse ou à l'hydratation du laitier pour les ciments composés (Adam 2000, Yilman et al.2010).

La chaleur dégagée pendant la période dormante (phase II) représente 3% de la chaleur totale, et qui atteint plus de 20% après l'apparition du deuxième pic d'hydratation (phase III et IV). 20% de la chaleur totale est dégagée durant la phase V (Kishi et Maekawav, 1995).

1.6.2.1. Hydratation des différents constituants du clinker

a) Hydratation des C_3S

Les silicates représentent en moyenne 50 à 70 % d'une pâte de ciment durci ordinaire et la portlandite 25 à 27% (De larrard, 2002). La majeure partie de cette hydratation se passe dans les 28 premiers jours, la réaction complète peut durer des années. Les particules de C-S-H sont de taille nanométrique (entre 1 et 100 nm), cependant par leur structure variable due à l'avancement de la réaction d'hydratation et de l'espace disponible, elles peuvent également contenir d'autres produits en solution solide (Seiler, 2017).

L'hydratation des silicates anhydres (C_2S et C_3S) conduisent à toute une famille de silicates de calcium hydraté (notée C-S-H) mais également à des hydroxydes de calcium ou portlandite (noté CH et de formule chimique $Ca(OH)_2$) (Seiler, 2017). La réactivité des C_3S est liée à ses liaisons Ca-O irrégulières et à la présence de site vacant dans sa structure cristalline qui se présente sous sept formes allotropiques entre la température ambiante et 1100°C. Les différentes formes cristallines se ressemblent et présentent une vitesse d'hydratation comparable (Regourd, 1982). Par hydratation, les silicates tricalciques donnent du silicate de calcium hydraté C-S-H et de la portlandite $Ca(OH)_2$ et dégagent une grande quantité de chaleur (De Larrard ,2002), suivant la réaction ci-après:



De nombreux mécanismes ont été proposés décrivant les réactions mises en jeu lors de l'hydratation des C_3S . Taylor a rassemblé la plupart des mécanismes de dissolution du C_3S . Ce processus se divise en trois parties (Seiler, 2017):

- La réaction initiale entre les C_3S et la solution interstitielle, principalement les ions Ca^{2+} .
- Une période d'induction menant à l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} et OH dans la solution interstitielle.
- Une accélération durant laquelle la nucléation puis la croissance de portlandite et de C-S-H sont observées.

L'excès de calcium qui se trouve sous forme de $Ca(OH)_2$, cristallise en plaquettes hexagonales empilées et d'assez grande dimension (0,01 à 0,1 μ m) entre les grains de ciment (Regourd 1982 ; Patrick et al. 2010). Cet hydrate $Ca(OH)_2$ influence peu la résistance mécanique mais il est essentiel pour la durabilité du béton (Patrick et al., 2010).

Mais les cristaux de silicate monocalcique hydraté C-S-H, en se fixant entre eux et aux granulats, confèrent au béton sa résistance (Regourd ,1982).

b) Hydratation des C₂S

Des produits similaires à ceux obtenus avec C₃S sont aussi produits lors de l'hydratation des C₂S. Cependant la vitesse de réaction est plus lente (Seiler, 2017). Entre la température ambiante et 1500°C, le C₂S se cristallise sous cinq formes polymorphiques (γ , α , α_1 , α_h , β) construites de tétraèdre SiO₄ indépendant relié par des atomes de calcium Ca. La forme γ est peu hydraulique mais la forme β à une bonne réactivité (Regourd, 1982). Par hydratation, les silicates bi-calciques donnent les mêmes produits d'hydratation que les C₃S (Regourd 1982, De Larrard 2002).

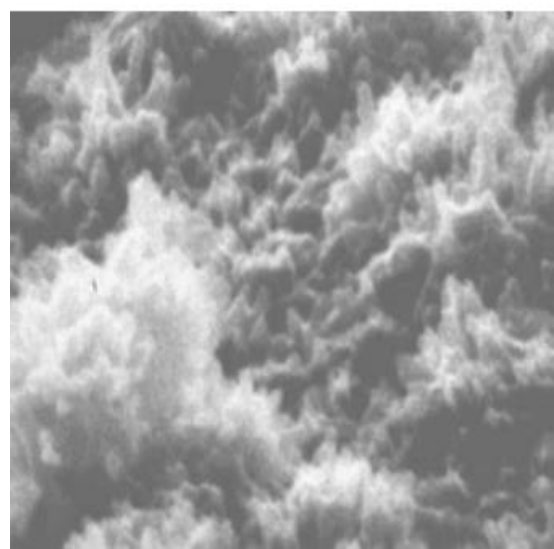


L'hydrate C-S-H se présente en feuillets très minces enroulés formants des tubes creux recouvrant les grains anhydres qui apparaissent comme des hérissons (figure1.14) (Regourd 1982;Gmira 2004. Le β -C₂S participe surtout au développement des résistances après 28 jours (Ylmen et *al.*2009).

Le calcul stœchiométrique montre que l'hydratation des C₃S produit 61% de C₃S₂H₃ et 39 % de CH , alors que celle du C₂S produit 82% de C₂S₃H₃ et 18% de CH. Si la surface spécifique et la résistance de la pâte sont en grande partie dues à la formation d'hydrates, alors le ciment contenant plus de quantités en C₂S est plus résistant. Et si la résistance aux milieux agressifs est réduite en présence de CH, alors un ciment à forte teneurs en C₂S sera plus résistant qu'un ciment à forte teneur en C₃S (Ammar ,1997).



Portlandite



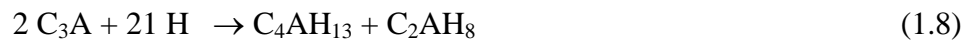
C-S-H

Figure 1.14: les produits d'hydratation d'après Taylor1997.

c) Hydratation des aluminates tricalciques C₃A

L'hydratation des aluminates anhydres (C₃A) peut provoquer une réaction très violente si rien ne l'empêche, cette réaction peut mener à une prise éclair et irréversible du matériau entraînant de pauvres propriétés mécaniques.

Le C₃A est un composé défini qui ne présente aucune transformation polymorphique, sa structure est cubique. La grande réactivité de C₃A peut être liée à l'irrégularité des liaisons Ca-O et à la présence de huit sites vacants approximativement sphériques dans la structure cubique (Regourd, 1982). La réaction des C₃A avec l'eau est très violente et provoque un raidissement de la pâte, connu sous le nom de « prise éclair » (Regourd 1982, De Larrard 2002, Ylmen 2010). Il en résulte un hydrate d'aluminate de calcium poreux, à l'intérieur duquel les autres composés de ciment s'hydratent, par conséquent les caractéristiques mécaniques de la pâte du ciment seront affectées défavorablement (Adam, 2000). La précipitation des aluminates bloque l'hydratation des autres constituants du clinker et du C₃S en particulier, si on n'ajoute pas le gypse (CaSO₄ 2H₂O) (Regourd, 1982). Cette hydratation entraîne d'abord la formation d'un gel puis la cristallisation de C₂AH₈ et C₄AH₁₃ en plaquettes hexagonales.



Ces hydrates hexagonaux ne sont pas stables et se transforment au cours du temps sous l'action de la chaleur d'hydratation du C₃A en hydrate cubique C₃AH₆, plus stable suivant la réaction:



Il est évident que l'hydratation des C₃A est retardée par la Ca(OH)₂ libérée par l'hydrolyse du C₃S, car la Ca(OH)₂ réagit avec le C₃A et l'eau pour donner C₄AH₁₉, ce dernier forme une couche protectrice sur la surface des grains de C₃A non hydratés, il est aussi probable que la Ca(OH)₂ abaisse la concentration des ions d'aluminates dans la solution en diminuant la vitesse d'hydratation des C₃A (Adam, 2000).

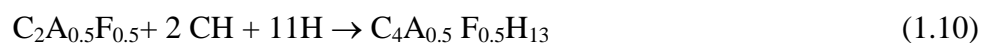
L'aluminate tricalcique forme avec les ions SO₄⁻² provenant du gypse, le trisulfoaluminate C₃A. 3CaSO₄.32H₂O ou bien C₃A₃CŠH₃₂ (ettringite) très finement cristallisé (figure 1.15) qui forme une couche protectrice (barrière de diffusion) autour des grains anhydres du C₃A, en diminuant l'hydratation de ce dernier ("période dormante") (Regourd, 1982).

Lorsque le gypse est consommé et que le C₃A n'est pas complètement hydraté, alors cette ettringite se dissout et recristallise en monosulfoaluminate tétracalcique C₄AŠH₁₂ (Afm) (Regourd 1982, Kishi et Maekawa 1995, De Larrard 2002) en forme d'aiguilles à base hexagonale parsemées dans les fibres de CSH (Regourd, 1982 ; Laure et al. 2010). Une augmentation du taux de dissolution du régulateur de prise, diminue la formation de la phase Afm et forme l'ettringite, mais l'excès de fourniture des ions de calcium et sulfate diminue le degré d'hydratation des C₃A. La formation de la phase Afm indique que l'hydratation des C₃A est insuffisamment retardée (Robert et al. 2008).

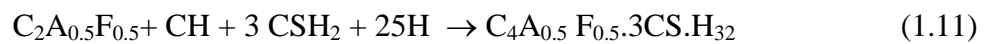
Si la quantité des C₃A dépasse celle qui est nécessaire à la formation de l'ettringite, alors il y a apparition du 3^{ème} pic dans la courbe calorimétrique par formation du C₄AH₁₃. Le C₃A agit comme fondant et réduit la température de cuisson du clinker de même qu'il facilite la combinaison de la chaux et de la silice, si aucune liquéfaction ne se produisait en cours de cuisson, le C₃A a aussi la capacité de lier les chlorures (Adam, 2000).

d) Hydratation des aluminoferrites C₄AF

La fractographie d'un granule de clinker montre que le C₄AF a une forme de cornets creux ou de plaquettes (Regourd, 1982). Le C₄AF s'hydrate de la même manière que le C₃A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites, mais il réagit moins vite et dégage une chaleur plus faible que le C₃A (Regourd, 1982, De Larrard 2002, Laure et al. 2010). En présence de chaux, la phase ferrite s'hydrate pour former du C₄(AF)H₁₃.



En présence de gypse, la phase ferrite produit l'ettringite contenant du fer dans sa structure.



Quand le gypse est consommé et que le C₂A_{0.5}F_{0.5} n'est pas complètement hydraté, alors l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate tétracalcique contenant du fer dans sa structure C₃A_{0.5}F_{0.5}.CS.H₁₂. Le gypse réagit aussi avec le C₄AF pour donner un sulfoferrite de calcium qui peut accélérer l'hydratation des silicates (Laure et al. 2010, Adam 2000). Ces sulfoaluminates occupent environ 15-20% du volume de solide dans la pâte.

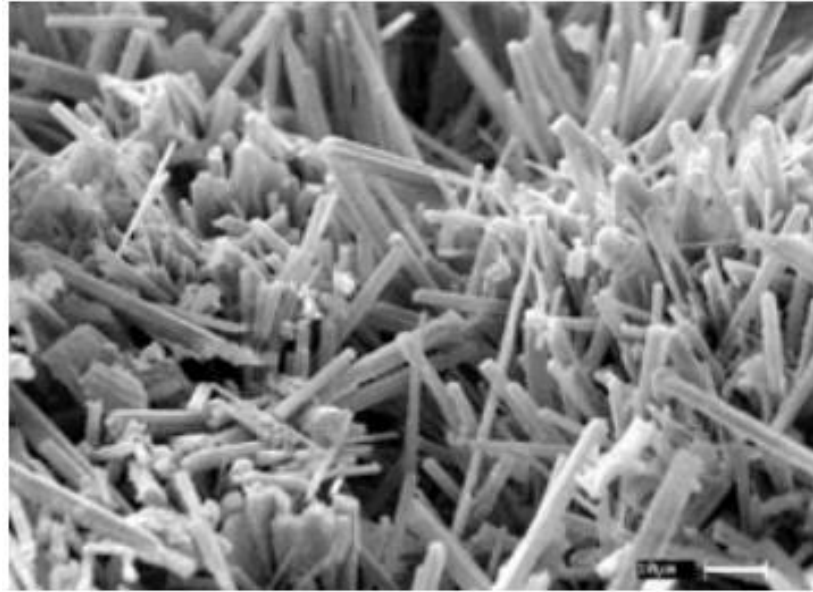


Figure 1.15 : L'ettringite d'après Taylor 1997.

L'eau dissout les différentes phases anhydres créant des phases hydratées peu solubles voire insolubles. Les principaux produits d'hydratation formés sont récapitulés au tableau 1.5 (Seiler 2017, Nafissato 2017).

Tableau 1.5 : Les principaux hydrates formés lors de l'hydratation d'un ciment

Hydrates	Formule chimique	Notation
Portlandite	Ca(OH)_2	CH
Silicate de calcium hydraté	$(\text{CaO})_x\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$	C-S-H
Trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite	$[\text{Ca}_3\text{Al(OH)}_6]_2, 3\text{SO}_4, 26\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}(\text{C}\bar{\text{S}})_3\text{H}_{32}$
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	$[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6]_2, \text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}(\text{C}\bar{\text{S}})\text{H}_{12}$
Aluminate bicalcique hydraté	$(\text{CaO})_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8$	C_2AH_8
Hydrogrenat	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	C_3AH_6
Aluminate tétracalcique hydraté	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$	C_4AH_{13}

1.6.2.2. Cinétique d'hydratation

Les réactivités relatives de ces différents composés minéraux avec l'eau sont, dans le cas général, données comme $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} \approx \text{C}_4\text{AF}$, cependant elles peuvent varier considérablement en fonction du degré de substitution de leur structure cristalline et leur

ion métallique. Bien que le C_3S soit l'élément prédominant dans le ciment Portland, c'est le C_3A qui est le plus réactif et ainsi s'hydrate en premier. Pour les ciments portland, Bogue a observé qu'à peu près la moitié de la chaleur totale est dégagée entre 1 et 3 jours, approximativement les trois quart après 7 jours et 83% à 91% après 6 mois. La valeur réelle de la chaleur d'hydratation dépend de la composition chimique du ciment et pratiquement égale à la somme des chaleurs d'hydratation de chaque composé hydraté séparément. Pour 1 gramme de ciment, la chaleur d'hydratation est calculée comme suit :

$$Q = 136 (C_3S) + 62 (C_2S) + 200 (C_3A) + 30 (C_4AF) \quad (1.12)$$

Les termes entre parenthèse représentent le pourcentage en masse des composés (Adam, 2000). Les mesures calorimétriques montrent que le C_3S et C_3A dégagent plus de chaleur que le C_4AF et le C_2S (Regourd 1982, Adam 2000).

1.6.2.3. Degré d'hydratation

A travers la chaleur dégagée, on peut déterminer l'évolution du degré d'hydratation relatif à un âge donné. Le degré d'hydratation du ciment d'un béton durci dans des conditions adiabatiques est donné par la formule suivante :

$$\alpha (t) = Q_{(t)} / Q_{\max} \quad (\text{Kaszynska}, 2002). \quad (1.13)$$

avec :

$Q_{(t)}$ est la chaleur dégagée à l'instant t .

Q_{\max} est la quantité de chaleur maximale émise durant l'hydratation complète de l'échantillon.

D'après Ukrainczyk (2010), la relation entre la chaleur dégagée pour 30 heures d'hydratation d'un ciment alumineux et le rapport E/C est linéaire. On doit noter qu'à long terme et à des températures élevées ($T > 20^\circ C$) la relation entre la chaleur et le degré d'hydratation peut devenir non linéaire due aux nombreuses et différentes réactions chimiques qui se produisent à différents âges et températures et spécialement due à la sensibilité de la réactivité du ciment alumineux.

1.6.3. Résistance mécanique à la compression

La résistance à la compression est la capacité d'un matériau ou d'une structure à supporter les charges qui tendent à réduire sa taille par compression (écrasement). C'est une valeur clé pour la conception de structures. Elle se mesure sur des matériaux ainsi que sur leurs composants ou sur des structures. Par définition, la résistance à la compression d'un matériau est l'effort de compression uni-axial atteint à la rupture complète du matériau. Si le matériau est ductile cette rupture n'aura pas lieu mais le matériau se déformera de manière irréversible, de sorte que la résistance à la compression est assimilée à l'effort atteint à la limite de la déformation.

Les cristaux de silicates monocalciques hydratés C-S-H, en se fixant entre eux augmentent la rigidité de la pâte du ciment et confèrent au béton sa résistance mécanique (Laure et *al.*2010). Cette propriété mécanique, est influencée par plusieurs facteurs dont on peut citer : le type de ciment à savoir sa finesse , la quantité et le type d'addition qui le compose, le rapport E/C utilisé pendant le gâchage, la vibration du mélange, le type d'addition organique ajoutée à la pâte fraîche du mortier/béton et les conditions d'environnement (température ambiante pendant le malaxage ; malaxage par temps froid ou chaud) etc. L'influence de certains paramètres sera détaillée au chapitre suivant.

1.7. Conclusion

L'industrie cimentaire a connu beaucoup de progrès pour améliorer la qualité du ciment afin d'aboutir à la fabrication d'un produit performant qui peut répondre aux besoins des constructeurs. Les exigences du développement accéléré dans le domaine du génie civil ont poussé plusieurs chercheurs à multiplier leurs efforts et orienter leurs travaux de recherches dans cet axe afin de pallier le manque d'information et confectionner un produit moins coûteux et performant pour les industriels. Les additions minérales et organiques employées dans la confection des nouveaux bétons ouvrent un axe pour les chercheurs et une opportunité pour les constructeurs.

Chapitre 02

Comportement des mortiers
sous l'effet
de la composition et de la température

2.1. Introduction

Il est nécessaire d'avoir une connaissance approfondie sur le rôle joué par les différentes additions dans la modification des propriétés de la matrice cimentaire. Des recherches très poussées affirment que les caractéristiques rhéologiques, calorifiques et mécaniques sont largement modifiées lorsque la finesse du ciment, les conditions climatiques et le type d'addition minérale et organique incorporés au béton varient. Dans ce chapitre nous allons tenter de clarifier l'effet de la variation de ces paramètres sur le comportement des bétons et des mortiers.

2.2. Effet des additions minérales

Les additions minérales engendrent des modifications significatives dans la pâte cimentaire aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. Cependant plusieurs études se convergent pour distinguer trois principaux effets des additions minérales (Menendez et *al.* 2001, Tsvilis et *al.* 2002, Nafissato 2017):

- Un effet granulaire qui influence l'amélioration de la compacité du mélange et des performances mécaniques du matériau durci.
- Un effet physico-chimique qui agit sur l'évolution de l'hydratation au cours de la prise et du durcissement ainsi que sur les propriétés physiques des matériaux cimentaires durcis.
- Un effet chimique lié à la composition minéralogique des additions et concerne leur capacité pouzzolanique et hydraulique à réagir avec de l'eau et les constituants hydratés du ciment.

2.2.1. Effet des additions minérales sur la rhéologie

Les additions minérales influencent beaucoup les caractéristiques à l'état frais des matériaux cimentaires. Cet effet favorable ou défavorable dépend de plusieurs facteurs tels que la morphologie, la surface texturale, la distribution granulaire et le potentiel zéta des particules d'addition utilisées. En effet, le besoin en eau des formulations croît avec la teneur des additions formées de particules ultrafines (Shannag 2000, Menendez et *al.* 2001,

Nafissato 2017). Lorsque les grains de l'ajout sont très fins, ils remplissent la porosité du squelette granulaire et libèrent l'eau emprisonnée qui contribue à l'hydratation du mélange.

Le métakaolin est une addition minérale qui possède une demande en eau élevée, par conséquent des dosages élevés en superplastifiant sont ajoutés afin d'obtenir les affaissements visés due à sa grande surface spécifique (Nafissato 2017).

En 2015, Soualhi et *al.* Ont affirmé que l'augmentation du degré de substitution des ajouts minéraux (laitier, cendre volante, calcaire) conduit à une réduction du volume de la pâte (ciment + eau + air), ce qui entraîne une augmentation de la viscosité plastique et de la contrainte d'élasticité du béton. En effet, la pâte agit comme un lubrifiant entre les agrégats. L'utilisation d'un volume élevé de pâte augmente la distance entre les agrégats et le frottement entre les composants en béton diminue (figure 2.1).

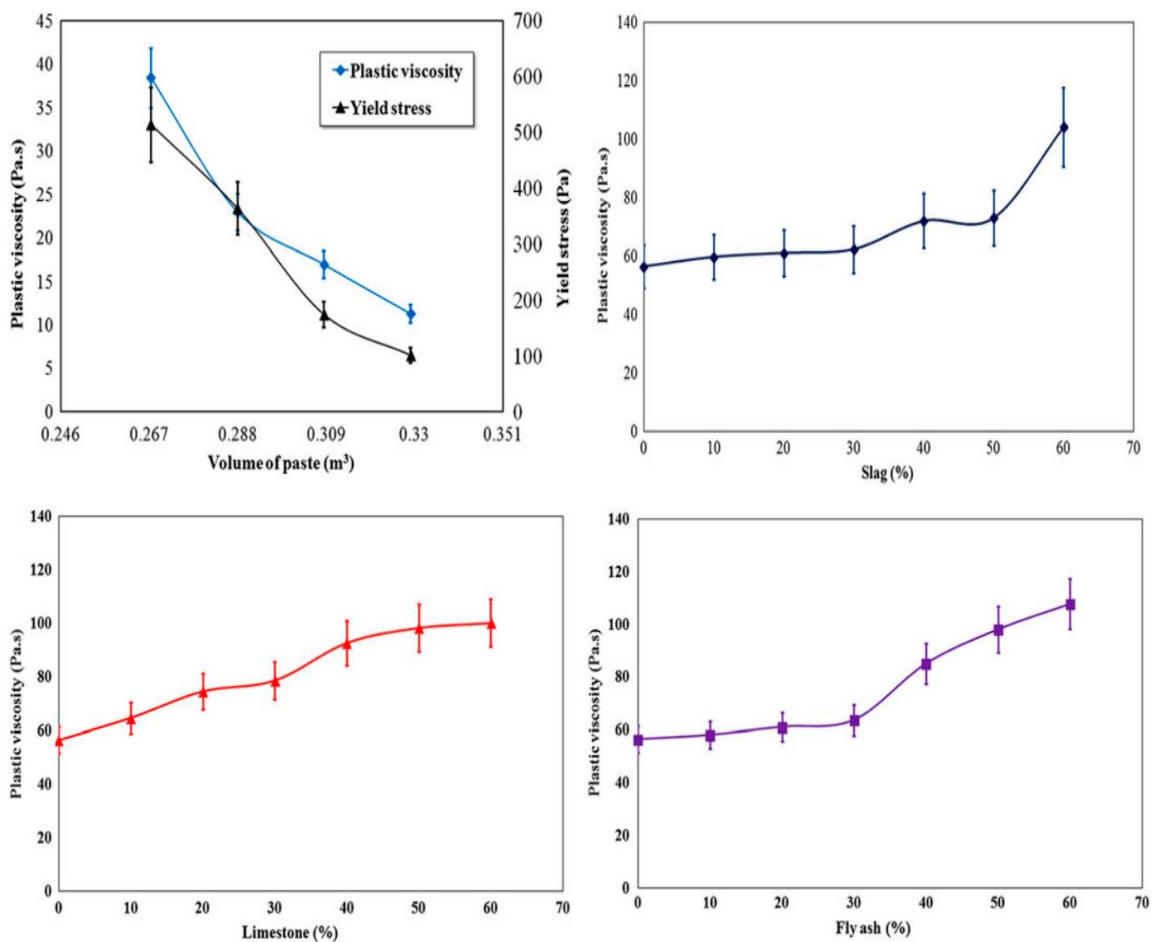


Figure 2.1 : Influence du volume de la pâte de ciment et le taux de substitutions en additions minérales sur la viscosité plastique et la contrainte élastique du béton (Soualhi et *al.*2015).

Belaidi et al. (2016) ont montré que les mortiers contenant un ciment portland présentent des viscosités plastiques élevées comparé aux mortiers contenant de 10 à 50% d'additions minérales combinés de pouzzolane naturelle et de poudre de marbre (figure 2.2). Ce résultat a été validé par Soualhi et al. (2015) qui ont abouti à un modèle qui confirme que l'augmentation de taux de substitution en addition minérale dans le ciment, réduit le volume de la pâte en libérant l'eau attrapée dans les pores de la matrice cimentaire ce qui croit la friction entre les agrégats et augmente la viscosité plastique du mélange. D'après Adjoudj et al. (2014) l'augmentation du dosage en fumée de silice fait augmenter la viscosité plastique et la contrainte d'élasticité du mélange (figure 2.3).

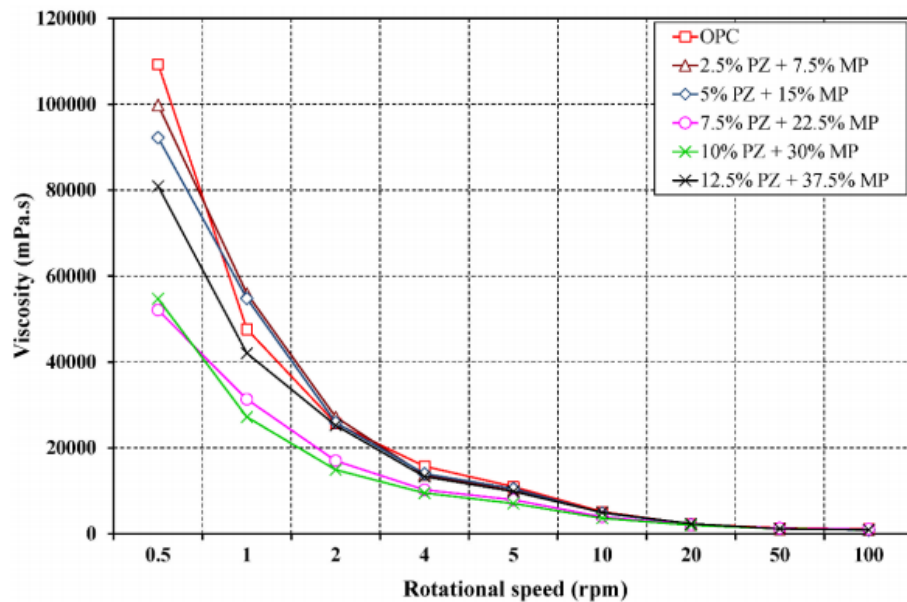


Figure 2.2 :Variation de la viscosité plastique des mortiers en fonction de la vitesse de rotation et du dosage en additions(PZ : pouzzolane naturelle ; MP :Poudre de marbre) .

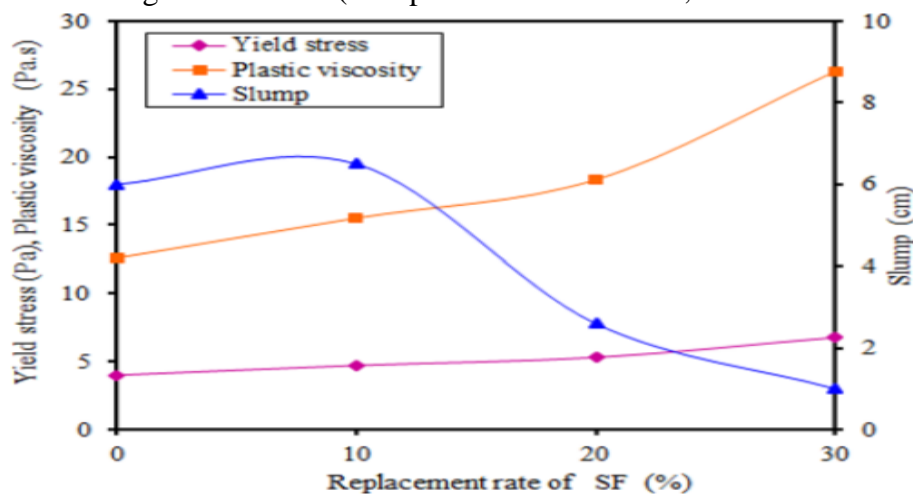


Figure 2.3 : Influence du taux de fumée de silice sur la viscosité plastique et la contrainte élastique du mortier .

2.2.2. Effet des additions minérales sur la prise

L'ajout de la cendre volante pouzzolannique au mortier de ciment accélère le début de prise et retarde la fin de prise ce qui augmente le temps de prise de la pâte (figure 2.4) (Yilmaz et Suna, 2014) .

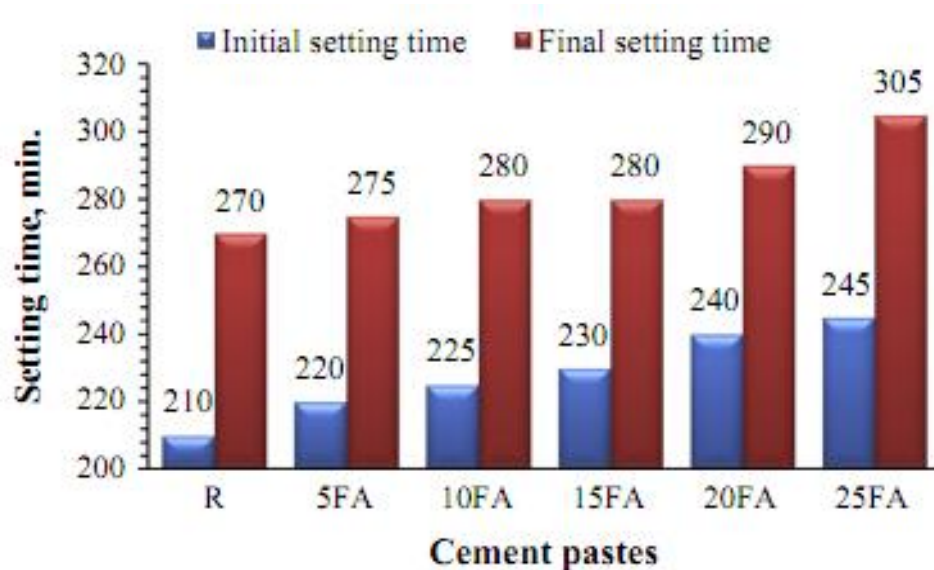


Figure 2.4 : Effet du dosage en cendre volante sur le temps de prise de la pate cimentaire .

Le temps de prise des ciments au laitier est plus long que celui des ciments purs, dû au ralentissement de l'hydratation des laitiers (Kourounis et *al*, 2007), pour d'autres (Mounanga et *al.*, 2011) l'effet de l'addition laitier sur le temps de prise dépend de son dosage ; un dosage de 25% en laitier augmente le temps de prise par contre, une substitution de 50% raccourcie le temps de prise comparé aux ciments purs. Voglis et *al.* En 2005, ont montré que l'addition calcaire accélère le début de prise et retarde la fin de prise, par conséquent le temps de prise est prolongé par rapport à celui du ciment portland.

D'autre part, certaines poudres diminuent le taux d'hydratation, ce qui pourrait entraîner un retard de prise et affecter ensuite le développement de la résistance à la compression à court terme. Cet effet concerne principalement les cendres volantes ou les fumées de silice (Lawrence et *al.* 2003).

Le délai de prise du CPA est supérieur à celui du CRS car la prise du ciment dépend dans ce cas, de la composition minéralogique du ciment qui est le facteur

prépondérant. Le CRS a une teneur élevée en C_3S , donne un délai de prise plus court. Dans le cas de l'ajout de gypse, la prise est accélérée avec le CPA mais s'inverse avec le CRS car la teneur en C_3A dans le CRS est basse, donc le gypse est en excès et bloque l'hydratation de C_3A . Il est évident que la forme de sulfate influe sur les délais de prise de la pâte de ciment, mais cet effet dépend de la température de la quantité de SO_3 et du rapport E/C. En outre, le délai de prise diminue en général en présence des sulfates alcalins, surtout avec le sulfate de potassium. La présence d'alcalis dans un ciment donné peut provoquer une prise rapide, une diminution de la résistance à long terme et une augmentation de l'expansion et du retrait (Benmounah *et al.* 2009).

2.2.3. Effet des additions minérales sur la chaleur d'hydratation

Les additions minérales jouent un rôle primordial dans la modification de la cinétique d'hydratation et la quantité de chaleur dégagée des mortiers et bétons. Les ciments au sulfoaluminate de calcium (CSA) contiennent 30 à 70% en masse (C_2S). Afin d'optimiser le temps de prise, le développement de la résistance ou la stabilité en volume, environ 10 à 25% en masse de sulfates de calcium sont généralement ajoutés. Winnefeld *et al.* 2017, ont déclaré que l'hydratation des ciments sulfoaluminate de calcium CSA dépend principalement des quantités et des réactivités des sulfates de calcium ajoutés. En présence de sulfate de calcium (anhydrite, hémihydrate ou gypse), l'ettringite réagit avec l'hydroxyde d'aluminium pour donner les monosulfo-aluminates hydratés.

L'addition de sulfates de calcium ne modifie pas seulement le rapport entre l'ettringite et le monosulfate dans le volume des hydrates, mais accélère également la cinétique d'hydratation. Un sulfate de calcium plus réactif tel que le gypse ou l'hémihydrate améliore la dissolution précoce de l'ettringite plus efficacement que l'anhydrite ou l'hémihydrate, la cinétique de dissolution de l'anhydrite est beaucoup plus lente, ce qui entraîne un sous-approvisionnement en ions calcium et sulfate et la formation d'ettringite. Ainsi, la formation d'ettringite et la dissolution du $C_4A_3\hat{S}$ sont ralenties et la précipitation du monosulfate est favorisée malgré la présence d'anhydrite non dissous (figure 2.5 ; 2.6).

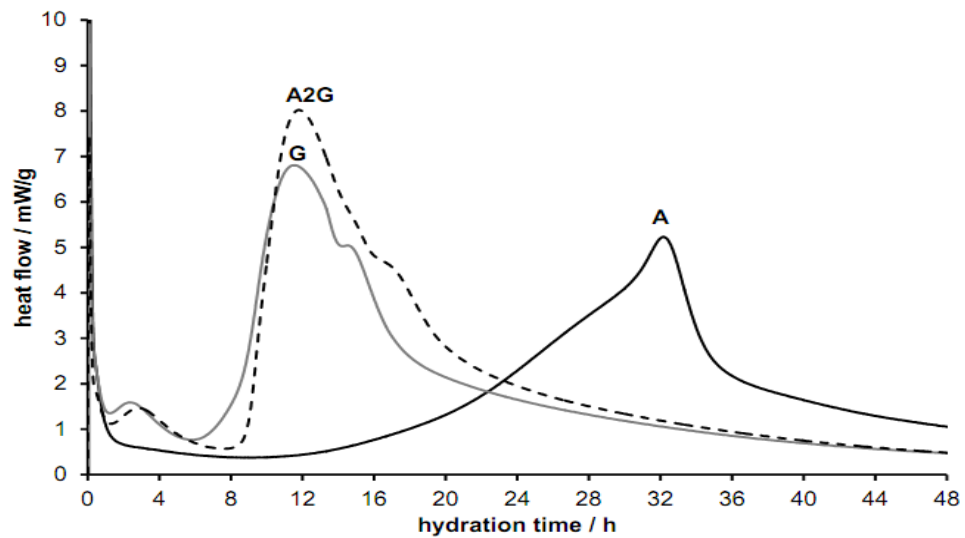


Figure 2.5 : Flux de chaleur d'un ciment sulfoaluminat de calcium contenant le gypse (G) et un autre contenant gypse et anhydrite (A2G) et un troisième contenant juste l'anhydrite (A).

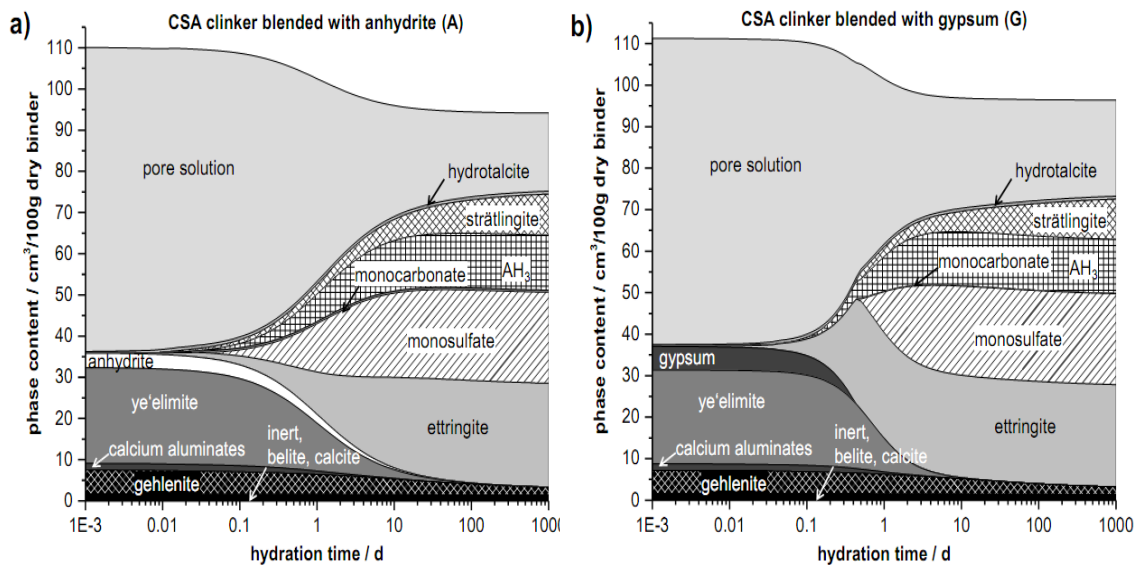


Figure 2.6 : Les produit d'hydratation d'un ciment sulfo-aluminat de calcium additionné en anhydrite (a) et en gypse (b).

De la figure 2.6, il est évident qu'un ciment additionné en gypse produit une quantité élevée d'ettringite avec une consommation totale de la quantité du gypse à la fin d'hydratation tandis que l'addition d'anhydrite retarde la formation d'ettringite et accélère l'apparition des monosulfo-aluminates dans la matrice cimentaire, prolonge la consommation totale de l'anhydrite qui laisse toujours des quantités non hydratés dans la pâte cimentaire.

L'ajout de calcaire au ciment Portland peut améliorer considérablement plusieurs propriétés du ciment telles que la demande en eau, la résistance à la compression, la maniabilité et la durabilité des bétons. Ces modifications sont liées à l'effet filler que possède cette addition et à son mode d'action dans la matrice cimentaire lié à son hydratation. Johanna *et al.* 2014, ont montré que l'addition des filler calcaire au ciment portland accélère son hydratation, cette accélération est plus significative si on augmente la surface spécifique du calcaire ou pour des taux de substitution en addition très élevés. Le calcaire intervient lors de l'hydratation des C_3A pour former les carboaluminates (Tikannen *et al.* 2014) et empêche la transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate (Lothenbach *et al.* 2008). Une augmentation du taux de $Ca(OH)_2$ dans la pâte du ciment au calcaire accélère l'hydratation des silicates de calcium plus précisément pour un ciment contenant 10% de calcaire (Tsivilis *et al.* 2002).

Pour d'autres, l'influence du calcaire sur l'hydratation du ciment dépend de la teneur en C_3A du clinker car le $CaCO_3$ contenu dans le calcaire produit du carboaluminate de calcium hydrate pendant la réaction avec C_3A (Vuk *et al.*, 2001). D'autres études ont montré que le calcaire finement broyé influence l'hydratation du C_3S (V.S. Ramachandran et Chun-mei, 1986), il a été constaté récemment, que les hydrates de carbosilicate pourraient être formés suite à la réaction entre $CaCO_3$ et les phases silicates de clinker (M. Chloup et Edvard, 1998). L'addition des fines inertes de la poudre d'alumine augmente le flux d'hydratation au jeune âge en favorisant l'apparition de nouveaux sites de nucléation. La substitution du ciment par les fillers calcaire entraîne la création de sites hétérogènes de nucléation conduisant à une hydratation accélérée. Une élévation du dosage en calcaire (40%) diminue et retarde le flux de chaleur (Rahhal et Talero, 2005).

D'après Yilmaz et Suna (2014), Il est clair que le remplacement du ciment ordinaire par des cendres volantes (FA) offre un certain nombre d'avantages. En raison de la petite taille des particules de FA, les pâtes produites avec du ciment à base de cendres volantes sont plus lisses, ce qui permet une meilleure liaison entre l'agrégat et le ciment, et en résulte un béton durable et imperméable. Puisque les particules de FA sont de forme dure et ronde, la maniabilité du béton augmente sans ajouter de quantité élevée en eau supplémentaire (figure 2.7). Les produits d'hydratation du cendre volante classe F (FA) avec de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ réduisent les pores, ce qui permet d'obtenir un

béton plus résistant et durable. Les FA étant enrichis en SiO_2 et Al_2O_3 , affectent positivement la résistance aux sulfates, la chaleur d'hydratation, les réactions alcali-silicate et la résistance à l'abrasion.

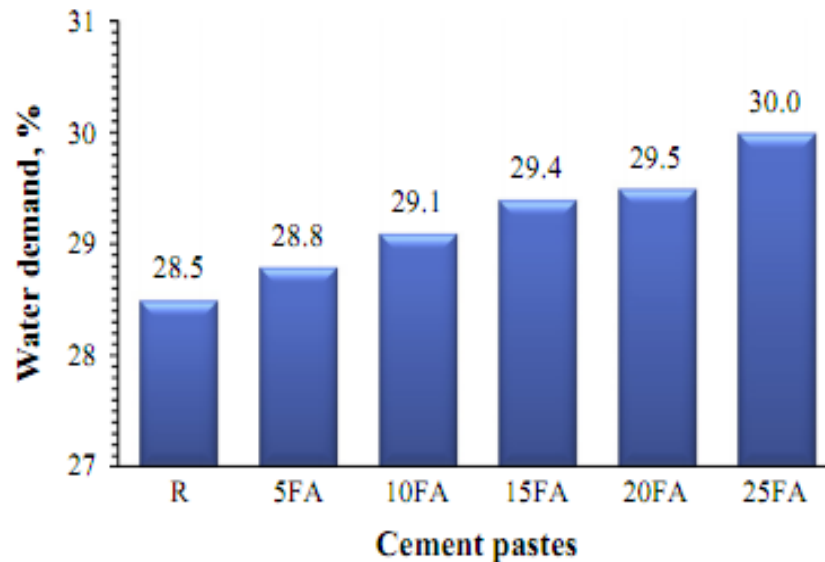


Figure 2.7 : Variation de la demande en eau en fonction du dosage en cendre volante FA.

Mounanga et al. 2011, ont déclaré que la substitution du ciment ordinaire de faible dosage en C3A par des dosages élevés en additions minérales (calcaire, laitier, cendres volantes) réduit le flux de chaleur dû à l'effet de dilution lié aux ajouts cimentaires. Une addition de 25% de laitier, cendres volantes ou filler calcaire diminue respectivement le pic principal du flux thermique de 21, 23 et 24%, cette réduction augmente respectivement à 53, 50 et 39% lorsque le dosage des ajouts passe à 50%. La figure 2.8 illustre l'influence de l'addition laitier sur le flux thermique où le deuxième pic est réduit suivi par l'apparition d'un troisième pic dû à l'hydratation du laitier. Pour d'autres chercheurs, (Brandstetr et al. 2001), l'addition du laitier de haut fourneau au ciment diminue considérablement la chaleur d'hydratation du mélange comparé au ciment témoin et retarde légèrement la prise qui commence au début de la troisième phase.

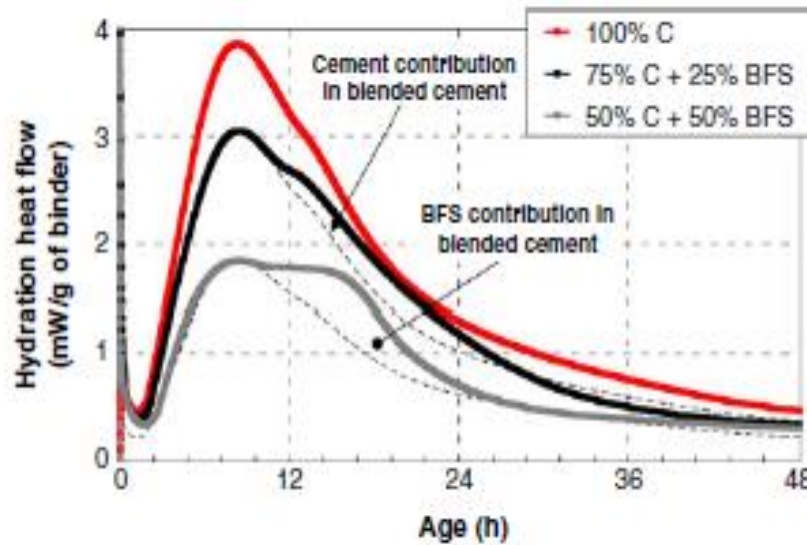


Figure 2.8 : Influence de l'adition de laitier sur le flux de la chaleur d'hydratation du ciment (Mounanga et al. 2011).

2.2.4. Effet des additions minérales sur la résistance mécanique

La présence des additions minérales influence l'évolution des propriétés mécaniques du système cimentaire dès leur jeune âge. D'après Andrea et Loan (2020), la substitution d'un ciment ordinaire par la fumée de silice, augmente les résistances mécaniques de la pâte due à l'activité pouzzolanique de cette l'addition, qui produit des quantités élevées des silicates (C-S-H) lorsqu'elle réagit avec l'hydroxyde de calcium (CH).

Xiao-Yong et Yoan (2018) ont déclaré qu'au jeune âge, l'addition calcaire au ciment peut augmenter les résistances mécaniques du béton dû à l'effet accélérateur de l'hydratation du ciment, le béton contenant 15% de calcaire développe des résistances supérieures à celles des bétons avec 6% de calcaire ; par contre à long terme, les bétons contenant 6% en calcaire présentent des résistances meilleures comparé aux autres échantillons dû à l'effet de dilution (figure 2.9).

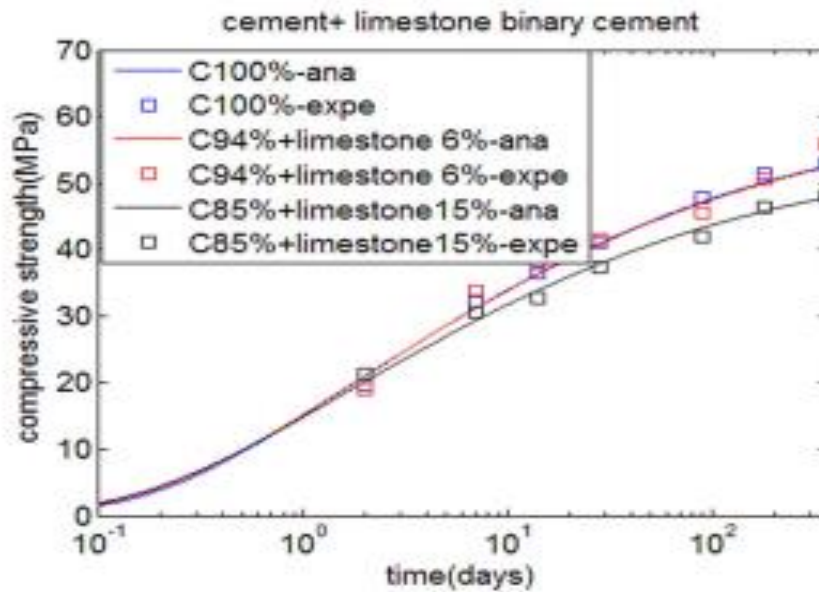


Figure 2.9 : Effet du dosage en calcaire sur la résistance mécanique des bétons. (Xiao-Yong et Yoan , 2018)

Belaidi et al. 2016, ont montré que la substitution du ciment ordinaire dans un mortier par des quantités importantes en addition minérale qui dépassent 20% (pouzzolane + poudre de marbre) diminue la contrainte de compression au jeune âge et à long terme. Cette dernière s'améliore pour les dosages en addition minérale inférieurs à 20%, mais qui reste toujours inférieure à celle donnée par le mortier à base de ciment ordinaire dû à l'effet de dilution des ajouts minéraux et à la réaction tardive de l'hydratation de la pouzzolane (figure 2.10).

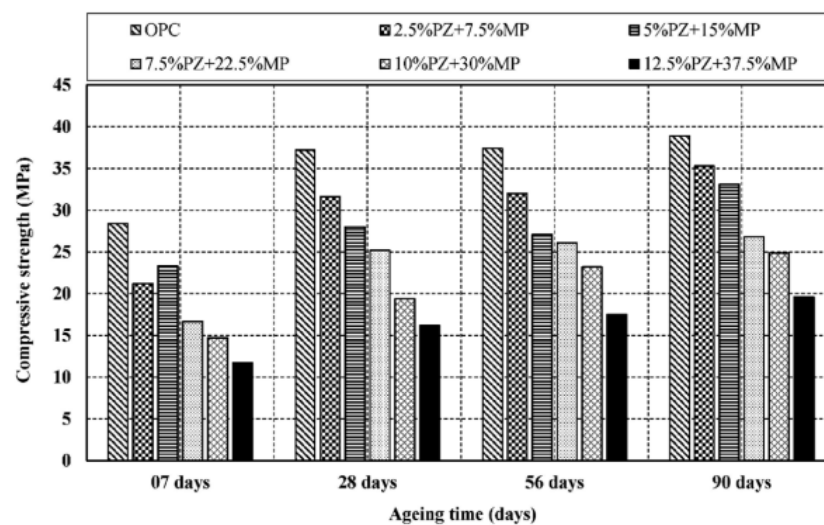


Figure 2.10 : Influence de l'addition pouzzolane et la poudre de marbre sur la résistance mécanique des mortiers.

Van-Huong et *al.* En 2013, ont enregistré une amélioration des résistances mécaniques à la compression, lorsque le ciment a été substitué par différents dosages en pouzzolane naturelle (10%,20%,30%), cette modification des propriétés mécaniques est liée à l'augmentation des cristaux d'ettringites formés lors de l'hydratation du ciment.

L'addition du filler calcaire au ciment portland augmente la résistance mécanique de la pâte durcie à 28 et 90 jours, cette addition inerte peut être utilisée comme activateur du système d'hydratation. Le calcaire améliore la réactivité du clinker et exploite son potentiel hydraulique (Hua et *al.* 2010). Le mortier au filler calcaire a développé une résistance supérieure de 12 % à celle du mortier témoin à 7 jours. Par contre, cet effet d'activation au jeune âge est insuffisant pour équilibrer l'effet de dilution à long terme, après 28 jours la contrainte de compression est inférieure de 15 % à celle du mortier témoin (Mounanga et *al.* 2011).

Pour d'autres chercheurs (Turanli et *al.* 2005), la résistance à la compression du ciment composé a diminué lorsque le dosage en pouzzolane augmente; cette diminution de résistance a été attribuée au rapport E/C qui augmente en augmentant le dosage en pouzzolane. L'addition de pouzzolane au-delà de 15% diminue significativement la résistance à la compression à 28 jours (Shannag, 2000). Le développement de la résistance des ciments composés n'est pas seulement affecté par l'activité pouzzolanique de la pouzzolane et la composition du clinker, mais aussi par la distribution des tailles des particules de l'addition et de leur interaction avec le ciment (figure 2.11).

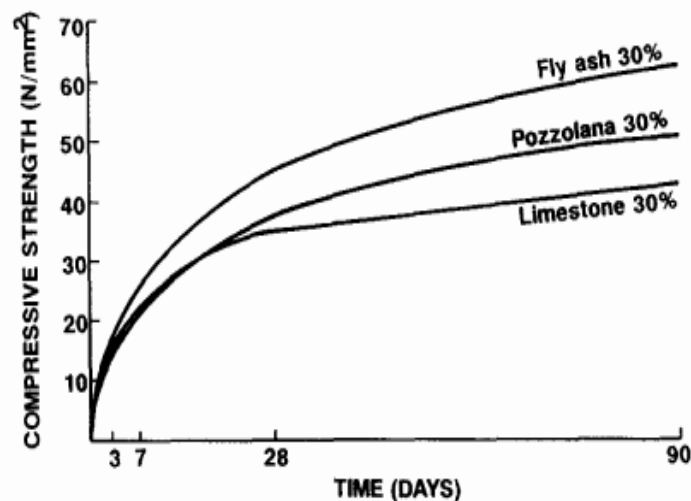


Figure 2.11 : Effet des additions minérales sur la contrainte mécanique du mortier (Franco, 1993).

Compte tenu de sa granulométrie très fine, la fumée de silice a été utilisée pour densifier la pâte de ciment. Les ciments fabriqués avec cet ajout présentent une résistance à la compression plus élevée que les matériaux sans ajouts, ils sont utilisés pour fabriquer du béton à haute résistance (Burgos et *al.* 2012). En outre un ciment riche en C_3S présente à court terme une résistance en compression supérieure à celle d'un ciment riche en C_2S car son hydratation est plus rapide (Adam, 2000).

Concernant la résistance à la compression, l'effet de dilution intervient dès le jeune âge. À 2 jours, la résistance des mortiers contenant 25 % de filler calcaire est égale à 87 % de la contrainte de compression du mortier de référence (Mounang et *al.* 2011). Ce résultat est en agrément avec le résultat de test de microcalorimètre à 2 jours ; qui montre que la chaleur libérée par les mortiers contenant 25 % de filler calcaire est égale à 87 % de celle du mortier de référence. Le mortier au filler calcaire a une résistance supérieure de 12 % que celle du mortier témoin à 7 jours.

Au jeune âge, la relation entre les propriétés mécaniques du ciment composé et la réaction de chaleur est non linéaire car il est montré que la contrainte de compression progresse beaucoup plus que la quantité de chaleur dégagée (Mounang et *al.* 2011). Au jeune âge, l'addition calcaire augmente la résistance à la compression (Tsivilis et *al.* 1999) mais après 28 jours, une réduction de la résistance est observée par rapport à celle du ciment portland due à l'effet dilution (Voglis et *al.* 2005).

Le développement de la résistance au jeune âge est accéléré par la formation des carboaluminates de calcium (Soroka et Stern ,1976). Menendez et *al.* (2001) affirment que l'accélération de l'hydratation des particules du clinker surtout les C_3S contribuent au développement de la résistance au jeune âge. D'après Bonavetti et *al.* (2000) entre 2 à 7 jours, les ciments composés présentent une résistance meilleure que les ciments portlands, après 7 jours cette résistance est similaire à celle du ciment portland.

2.3. Effet des additions organiques

2.3.1. Effet des additions organiques sur la rhéologie

Parmi les adjuvants les plus importants, actuellement utilisés dans la préparation du béton, on trouve les superplastifiants, préférés pour leur capacité d'améliorer les propriétés du béton, et de lui conférer un meilleur comportement mécanique dû à la baisse du rapport E/C nécessaire. Ces polymères affectent l'interface entre la surface des particules et la solution interstitielle et influencent les propriétés physiques telles que la viscosité et la limite d'élasticité de la pâte (Purtas et *al.* 2005, Bjornstrom et Chandra 2003).

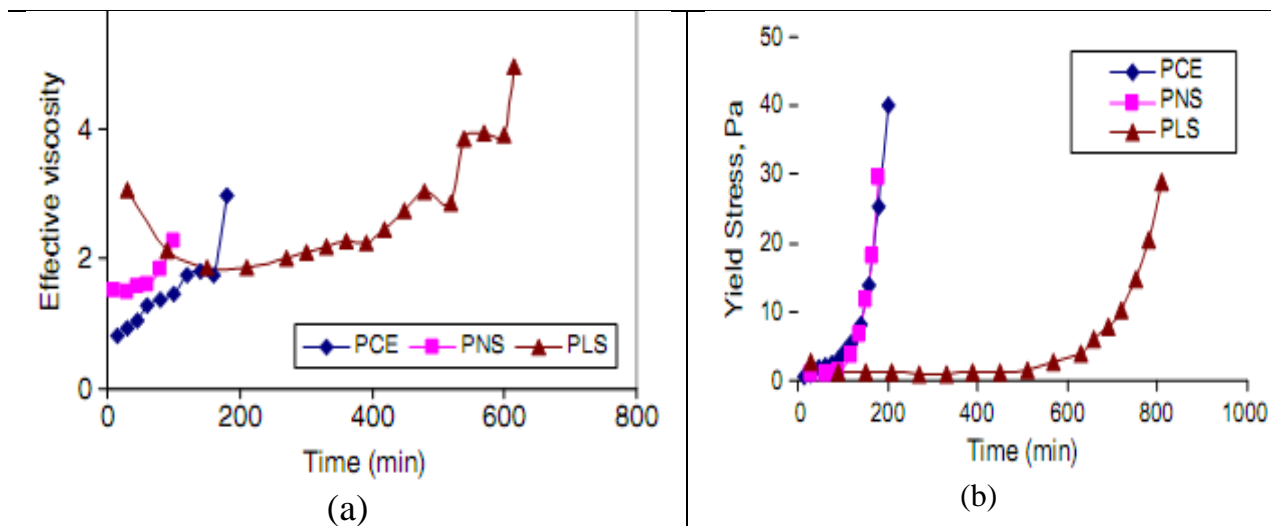


Figure 2.12 : Effet de trois superplastifiants sur la viscosité de la pâte de ciment (a) Et sur la limite d'élasticité (b).

Pour les résultats de Min-Hong Zhang et *al.* 2010 illustrés sur la figure 2.12, la viscosité effective des pâtes avec l'adjuvant PLS était plus élevée que celles correspondantes avec les adjuvants PCE et PNS à 30 min. Les viscosités effectives des pâtes de ciment, avec les adjuvants PCE et PNS ont augmenté plus rapidement avec le temps, comparées à celle de la pâte avec adjuvant PLS restée relativement faible jusqu'à environ 8 h. Aucune donnée sur la viscosité effective des pâtes adjuvantées avec PNS et PCE n'est obtenue qu'après environ 2 et 3 h, respectivement, en raison de l'augmentation dans la limite d'élasticité de sorte que la mesure est devenue difficile. Cependant, La viscosité des pâtes de ciment sans adjuvants généralement augmente avec le temps en raison de l'hydratation du ciment. Il a été observé à partir des figures 2.12 (a), que la viscosité des pâtes avec PLS a légèrement diminué pendant la première heure, tandis que la

viscosité des pâtes avec PCE et PNS ont augmenté avec le temps. Ceci peut s'expliquer par l'effet de l'adsorption du mélange et le mécanisme de dispersion.

Pour les superplastifiants à base de polycarboxylate, leur principal mécanisme de dispersion est dû à l'effet stérique qui résulte de l'extension de leurs chaînes moléculaire loin de la surface des particules du ciment. Pour les superplastifiants à base de polynaphtalène, la dispersion est liée à la répulsion électrostatique, tandis que pour les lignosulfonates modifiés, la dispersion est liée à l'effet stérique et la répulsion électrostatique au même temps.

Les contraintes d'élasticité des pâtes de ciment adjuvantées par les superplastifiants PCE et PNS étaient inférieures à celles contenant l'adjuvant PLS à 30 min (figures 2.12 (b)). La limite d'élasticité des pâtes avec PCE et PNS a augmenté de manière significative avec le temps après environ 1.3h–2.5h, par contre les pâtes adjuvantées en PLS, l'augmentation de la limite d'élasticité a été enregistrée après 7.9h -11.3h, due à l'accélération de l'hydratation et le durcissement de la pâte.

Dans une étude du temps d'introduction des superplastifiants sur les propriétés rhéologique des pâtes de ciment, il a été constaté que les superplastifiants à base de naphthalène et de mélamine augmentent les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment à court et à long termes et que la réduction de la viscosité plastique et le seuil de cisaillement dépendent de la composition du ciment et du temps d'introduction du superplastifiant. Aiad (2003) a estimé le temps optimal entre 10 à 15 min après le début du malaxage.

Asakusa et *al.* (1992) ont constaté que la viscosité des pâtes de ciment augmente sensiblement dans le ciment ayant un faible rapport C_3S/C_2S ou C_3A/C_4AF lorsqu'un superplastifiant de PNS est employé.

Golaszewski et Szwabowski (2004) ont montré que le type de superplastifiant a une grande influence sur le comportement rhéologique des mortiers de ciment à l'état frais et que les superplastifiants à base de polycarboxylate était plus efficace que les superplastifiants à base de naphthalène. Le type de superplastifiant utilisé et sa structure moléculaire influence l'état rhéologique des pâtes de ciments. Bjornstrom et Chandra (2003) ont mis en évidence l'action de plusieurs types de superplastifiant sur les paramètres rhéologiques où l'action des polycarboxylates était très significative. D'après

Heikal et al. (2005) le superplastifiant à base de polycarboxylate adsorbé sur les surfaces des particules du ciment crée une charge négative sur les grains du ciment causant une répulsion électrostatique ce qui augmente les distances entre les particules et améliore la fluidité de la pâte. Ainsi, Puertas et al. (2005) ont trouvé qu'un dosage de 0.3% de PC réduit la contrainte tangentielle de la pâte de 70% suivi par une diminution de la viscosité de la pâte.

2.3.2. Effet des additions organiques sur la prise

L'effet de dispersion des superplastifiants est lié à l'adsorption qui dépend de plusieurs facteurs : la quantité des C_3A et les alcalins dans le clinker, finesse du ciment, type et dosage de sulfate de calcium utilisé pour régulariser la prise (2003). Le délai de prise du CPA est supérieur à celui du CRS car la prise du ciment dépend dans ce cas, de la composition minéralogique du ciment qui est le facteur prépondérant. Le CRS a une teneur élevée en C_3S , donne un délai de prise plus court. En présence de superplastifiant (PNS), il apparaît une légère accélération de prise due à une meilleure dispersion et répartition des grains du ciment ainsi qu'à l'effet réducteur d'eau. La présence de PNS en solution entraîne une légère augmentation de la solubilité du sulfate dans la solution saturée. Cependant, pour certain dosage en superplastifiant, cet effet accélère légèrement la prise du ciment (Benmounah Abdelbaki et al. 2009). Kadri et Duval (2009) ont remarqué que l'ajout de 0.6% à 5.5% d'un naphthalène sulfonate au mortier de ciment entraîne un prolongement de la période dormante de 2 à 14 heures suivis d'une réduction du pic exothermique.

La présence du polycarboxylate, dans la pâte de ciment de différents dosages en C_3A , prolonge le temps de prise et retarde la période d'accélération d'hydratation. Pour des dosages élevés en C_3A , l'effet de retardement du polycarboxylate diminue indépendamment de sa structure moléculaire et de son dosage. En plus, un polycarboxylate à longue chaîne moléculaire et à faible densité a moins d'influence sur la période dormante même à des concentrations élevées. Cela indique une faible interaction entre le superplastifiant (PCE) et les minéraux du ciment due à la longueur de chaîne qui affaiblit l'accessibilité aux sites anioniques du PCE (Zingg et al. 2009)

Trois types de polymère ont été ajoutés au mortier de ciment portland ; le polyvinyl alcohol-acetate(PVAA), le methylcellulose (MC) et l'hydroxyethylcellulose (HEC). Après une analyse calorimétrique, Knapen et Gemert (2009) ont observé que le début de la période d'accélération est reculé de 30 minutes pour le mortier avec 1% de PVAA et MC et plus de 5 heures pour le mortier avec 1% de HEC causant ainsi une réduction du pic exothermique et de la chaleur dégagée.

2.3.3. Effet des additions organiques sur l'hydratation

La présence des polymères solubles dans l'eau dans un mortier de ciment influence le flux et le degré d'hydratation ainsi que la quantité des produits d'hydratation formés (Knapen et Gemert , 2009). De la figure 2.13, il est clair que l'ajout des superplastifiants au ciment portland retarde l'apparition du second pic du flux de chaleur et augmente la période dormante. Ce retard est plus significatif pour les lignosulfonates (PLS). Le retard des lignosulfonates est causé en partie par l'adsorption de leurs molécules sur la surface de composés de ciment anhydre, ce qui crée une barrière à l'hydratation du ciment. L'inhibition de la nucléation et de la croissance des cristaux de l'hydroxyde dû à l'adsorption de composés organiques était également suggérée comme une caractéristique retardatrice de l'hydratation du C₃S. La nucléation considère l'adsorption d'adjuvants sur les produits d'hydratation et non sur les composés de ciment anhydre, ainsi la création d'une couche de sel de calcium précipité sur des composés de ciment alcalin anhydre soit en partie responsable du retard de l'hydratation.

Pour les superplastifiants à base de polynaphtalène, le retard était principalement dû à l'adsorption d'adjuvants sur des particules d'hydrate de nucléation et intercalation dans les phases hydratées déjà formées comme l'ettringite qui inhibent le développement des produits d'hydratation. Pour les superplastifiants à base de polycarboxylates, un chélate formé dans les pâtes à la suite d'une interaction entre les ions Ca²⁺ et les molécules de mélange abaisserait la concentration de Ca²⁺ dans le système, empêchant ainsi la croissance de la phase solide des produits de nucléation et d'hydratation et retarde l'hydratation du ciment (Min.-Hong Zhang et al.2010).

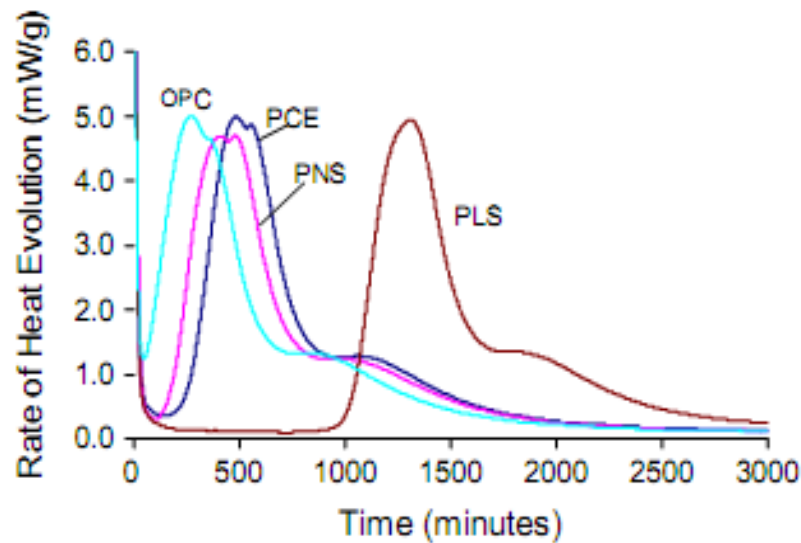


Figure 2.13 : Effet des superplastifiants (PCE, PNS, PLS) sur le flux de chaleur d'un ciment portland ordinaire.

Il est connu que les molécules du polycarboxylate préfèrent s'attacher au C_3A et C_4AF et à leurs produits d'hydratation, et retardent l'hydratation des C_3S et la formation des CSH et CH. Zingg et *al.* (2009) ont observé qu'après l'ajout de 0.2% d'un polycarboxylate, la formation de portlandite a débuté après 18 heures d'hydratation, par contre pour un ciment ordinaire sans superplastifiant elle a commencé après 4 heures. Les polycarboxylates retardent l'hydratation initiale pour une longue durée, puisque l'épaisseur de la couche d'absorption du superplastifiant interfère avec la diffusion des ions, d'autre part lorsque les ions Ca^{+2} saturent la surface, la croissance de CH élimine la couche doublée et diffuse les silicates à la surface de la solution. Il a été conclu que la réaction d'hydratation est retardée lorsque la longueur de chaîne diminue et la masse moléculaire augmente (Shin et *al.*2008).

Les molécules de superplastifiant entravent la diffusion de l'eau et des ions Ca^{+2} à l'interface du ciment solution. Les ions Ca^{+2} forment une couche avec les molécules de superplastifiant et empêchent la croissance et la nucléation des espèces riches en Ca^{+2} . En ajoutant le polycarboxylate au ciment portland, il a été remarqué que l'apparition des pics est retardée avec une magnitude qui augmente avec le dosage (Puertas et *al.* 2005).

Il est connu que les adjuvants traditionnels comme le lignosulfonate et le superplastifiant de type sulfonate-naphthalene ont une valeur d'adsorption au ciment élevée, cette adsorption est liée à la densité de charge et la configuration des molécules adsorbées (Burgos-Montes *et al.* 2012). Le Naphtalene sulfonate formaldéhyde polycondensate (NSF) est physiquement adsorbé sur la surface des grains de ciment par les forces électrostatiques, tandis que les polycarboxylates (PC) portants des groupes COO^- interagissent avec les grains de ciment à la fois par des forces électrostatiques et par la liaison de complication entre COO^- et Ca^{2+} . Le pouvoir de dispersion des PC est plus élevé que celui des NSF. Dans une pâte de ciment hydratée, les molécules de PC peuvent s'adsorber directement sur les surfaces minérales chargées positivement telles que C_3A et Aft sous des forces d'attraction électrostatiques (Zhang and Kong 2015, Zingg *et al.* 2009). En attendant, les ions Ca^{+2} abondants dans la solution poreuse peuvent neutraliser les surfaces chargées négativement telles que C_3S et C-S-H , et fournir des sites d'adsorption supplémentaires pour l'adsorption d'anions. L'adsorption du PC sur les surfaces négatives des C_3S et C-S-H peut aussi prendre place grâce à l'effet de pont des ions Ca^{+2} . Après l'adsorption complète de la première couche de PC sur la surface du ciment, une couche externe des ions Ca^{+2} facilitent la seconde adsorption de la couche de PC due au fort effet d'attraction entre les ions COO^- et Ca^{+2} (Zhang and Kong 2015), mais Shin *et al.* (2008) ont conclu que les polycarboxylates prolongent l'hydratation initiale pour une longue durée lorsque la longueur de chaîne des molécules qui constituent ce superplastifiant augmente. L'effet dispersif de ces adjuvants modifie la cinétique de l'hydratation et la morphologie des produits d'hydratation (Puertas *et al.* 2005). Leur présence dans le mortier et béton influencent le flux, le degré d'hydratation et la quantité des produits d'hydratation formés (Knapen *et al.* 2009).

Le polymère à charges positives a une légère influence sur la cinétique d'hydratation du ciment tandis que les polymères chargés négativement retardent l'hydratation du ciment à des degrés divers. Les groupes carboxyle présentent un effet de retardement plus fort que les sulfoniques en raison de leur plus grande quantité d'adsorption et de leur fort effet de complication avec le Ca^{+2} . Pour les PC en forme de chaîne à charges négatives, la capacité d'adsorption et l'effet retardateur sont tous deux plus forts que ceux avec des charges positives. Avec le rapport molaire croissant des charges cationiques aux charges anioniques dans les molécules du PC, une diminution

notable de la quantité d'adsorption et un effet de retardement plus faible sont observés en présence des copolymères PC dans la pâte de ciment (Zhang *et al.* 2015). D'autre part, les ciments contenant un dosage élevé en C_3A consomment une large quantité de superplastifiants dans les premières minutes d'hydratation (Plank and Hirsch 2007). En incorporant le naphthalène sulfonate au ciment Portland, Zhang *et al.* (2002) ont trouvé qu'à 3 jours, la chaleur d'hydratation des pâtes de liant n'a pas diminué en présence d'un superplastifiant à effet retardateur mais le processus de dégagement de chaleur d'hydratation a été retardé. Pour d'autres (Brandstetr *et al.* 2001), l'effet du superplastifiant à base de mélamine était moins prononcé, l'augmentation de la quantité de 1% à 2% a montré une extension progressive de la période d'induction, mais aucun retard dans l'apparition du pic exothermique principal n'a été enregistré.

2.3.4. Effet des additions organiques sur la résistance mécanique

Les résistances mécaniques d'un ciment sont le résultat de la réaction d'hydratation entre les grains de ciment et l'eau. La présence des superplastifiants dans la composition des mortiers et bétons donne un grand pouvoir de dispersion des grains et favorise le contact direct avec l'eau de gâchage ce qui augmente la quantité des hydrates formés.

La résistance à la compression du mortier de ciment adjuvanté est pratiquement faible, d'après Yousuf *et al.* 2017, la résistance diminue en présence d'un dosage excessif du superplastifiant et la pâte n'a pas la capacité suffisante pour supporter la charge à 1 jour. D'autre part, une augmentation de la dose de PNS de 0,6% à 1,5% réduit la résistance à la compression à 90 jours de 35 MPa à 21 MPa. La valeur maximale, avec ce superplastifiant, reste 10 MPa inférieure à celle du mortier témoin. Ce résultat confirme l'incompatibilité de cet adjuvant avec le ciment composé au calcaire qui se traduit par une diminution de l'ouvrabilité lorsque le dosage dépasse 0,6%. De plus, les résultats trouvés par Pirrazoli *et al.* (2005) ont conclu que l'hydratation de la pâte de ciment adjuvée avec le superplastifiant PNS a des produits d'hydratation avec un petit volume par rapport aux produits d'hydratation sans ciment superplastifié. Certains chercheurs (Puertas *et al.* 2005) ont affirmé que l'utilisation de superplastifiant à base de polycarboxylate à des faibles concentrations améliore la résistance à la compression en diminuant la porosité de la pâte. Cette résistance peut atteindre des valeurs supérieures à celles obtenues pour un mortier sans adjuvant.

2.4. Effet de la finesse

2.4.1. Effet de la finesse sur la rhéologique

Les travaux de Zhang et Han (2000) ont montré que le seuil de cisaillement augmente avec la quantité d'addition ultrafine incorporée tandis que la viscosité de la pâte varie avec la nature et la quantité d'addition. Lorsque le taux de substitution du ciment par des additions de fumée de silice, cendres volantes ou calcaires est inférieur à 15%, la viscosité de la pâte est remarquablement réduite. Ceci n'a pas été noté pour les additions de laitier. Tsivilis et *al.* (1999), ajoutent que la distribution des tailles des particules du ciment au calcaire dépend du dosage en calcaire et de la finesse des grains. Une augmentation de la finesse offre une ouvrabilité satisfaisante car le clinker adhère mieux au calcaire et la demande en eau diminue par rapport à celle du ciment portland. Kastis et *al.* (2006) déclarent que l'effet filler dépend de la finesse et du dosage en minéral qui participe à la diminution de la porosité par remplissage des vides par les fines.

D'après Griesser (2002), les ciments riches en C_3A se manifestent par un plus fort seuil d'écoulement. Cette étude montre que la teneur en C_3A et la finesse de ciment sont les facteurs les plus influents sur le comportement rhéologiques des pâtes de ciments. Plus la teneur en C_3A et la finesse de ciment sont élevées, plus l'effet de fluidification du superplastifiant diminue (Uchikawa et *al.* 1992). Ces résultats ont été confirmés par Boragafio et *al.* (1992) en comparant les propriétés rhéologiques de trois types de ciment d'où l'effet de fluidification diminue lorsque le rapport $C_3A/CaSO_4$ augmente. De plus, l'action des superplastifiants devient plus importante lorsque la taille des particules de ciment est inférieure à 10 μm (Hatori, 1976). Cet effet sur les particules fines a également été étudié par Nawa et *al.* (1992) où la viscosité des pâtes de ciment accrue avec la fraction fine ($\leq 10 \mu m$) de ciment. Cela est dû à l'augmentation du montant de superplastifiant adsorbé lorsque la finesse du ciment augmente.

2.4.2. Effet de la finesse sur la prise

Un ciment contenant les particules fines du filler calcaire montrent un temps de prise court (Mounanga et *al.* 2011). Tsivilis et *al.* (1999) déclarent que le temps de prise du ciment au calcaire est similaire à celui du ciment portland. Par contre Voglis et *al.* (2005)

ont montré que l'addition calcaire accélère le début de prise et retarde la fin de prise, par conséquent le temps de prise est prolongé par rapport à celui du ciment portland. Pour d'autres chercheurs (Heikel et *al.*2000), le début et la fin de prise varient en fonction du dosage en calcaire. Une addition de 5% de calcaire augmente la plasticité de la pâte et prolonge le temps de prise, par contre pour des dosages en calcaire supérieur à 20 % le début et la fin de prise diminuent.

2.4.3. Effet de la finesse sur l'hydratation

De la figure 2.14, on remarque qu'un ciment fin accélère l'hydratation et augmente son degré, dès les premières heures d'hydratation et jusqu'à long terme. Même pour des températures élevées, l'effet de la finesse reste toujours dominant (Termkhajornkit et Barbarulo, 2012).

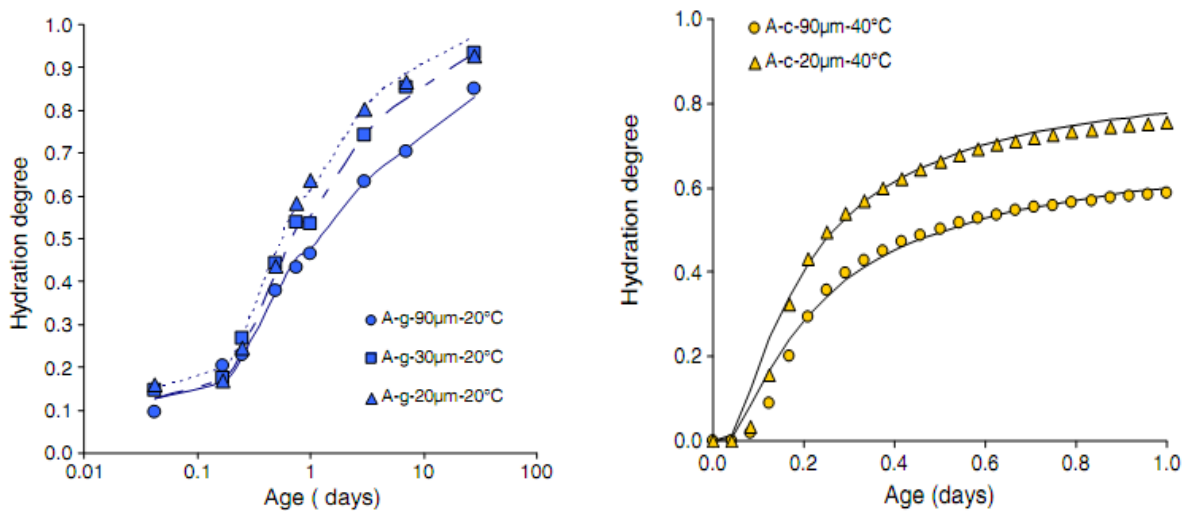


Figure 2.14 : Effet de la finesse sur la modification du degré d'hydratation

Un ciment fin possède une grande surface spécifique avec une large surface de contact avec l'eau ce qui augmente le taux d'hydratation, ainsi les produits hydratés seront de faible épaisseur autour des particules de ciment anhydre et causent une élévation du degré d'hydratation (Figure 2.15) (Lin et Meyer, 2009). Rahhal et Talero (2010) déclarent que les ciments les plus fins s'hydratent rapidement et génèrent une grande quantité de chaleur dans un temps court.

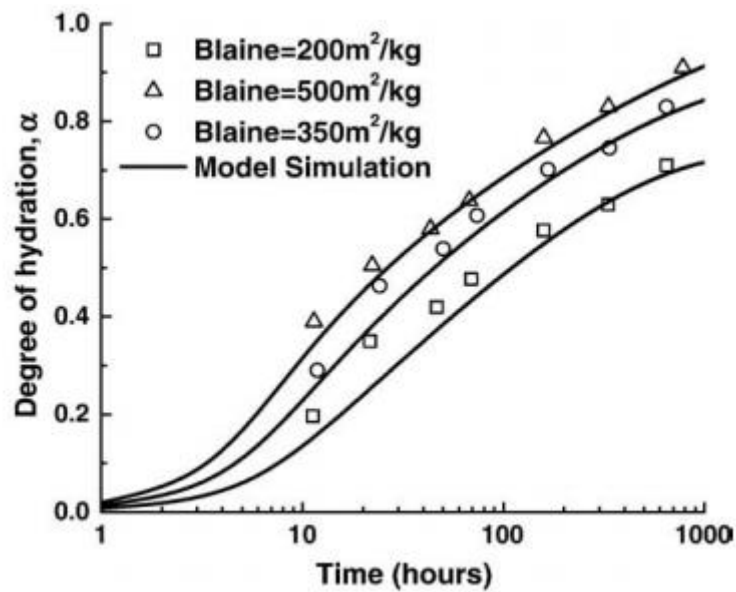


Figure 2.15 : Effet de la finesse sur le degré d'hydratation d'un ciment.

La variation de morphologie de l'étringite dépend de la surface spécifique du clinker car l'augmentation de la surface spécifique, augmente la quantité de C₃A disponible à réagir avec l'eau de gâchage (Robert et al. 2008).

Mccurdy et Erno (1971) ont montré que la vitesse d'hydratation des silicates tricalciques est proportionnelle à la surface du solide dans l'étape initiale de l'hydratation, par contre à long terme, les constantes de vitesse du processus global de l'hydratation sont indépendantes de la surface. Hanifi et al. (2007) ont conclu que la chaleur d'hydratation des ciments fins est plus élevée que celle des ciments à gros gains. Un ciment broyé à 5000 cm²/g s'hydrate plus rapidement qu'un ciment broyé à 3500 cm²/g, parce qu'il présente une plus grande surface libre à l'action de l'eau (Regourd, 1982).

2.4.4. Effet de la finesse sur la résistance mécanique

Le dosage de l'addition et sa finesse influencent le développement de la résistance à la compression. Pour un dosage en calcaire entre 5 % à 10 % la résistance est améliorée et pour des finesse élevées, le clinker adhère mieux au calcaire (Tsivilis et al.1999). Ceci a été confirmé par Semsî et Hazan en 2012, où l'augmentation de la finesse a considérablement augmenté le développement de la résistance mécanique pour trois différents mortiers contenant 5% ,10% et 15% en cendre volante (figure 2.16).

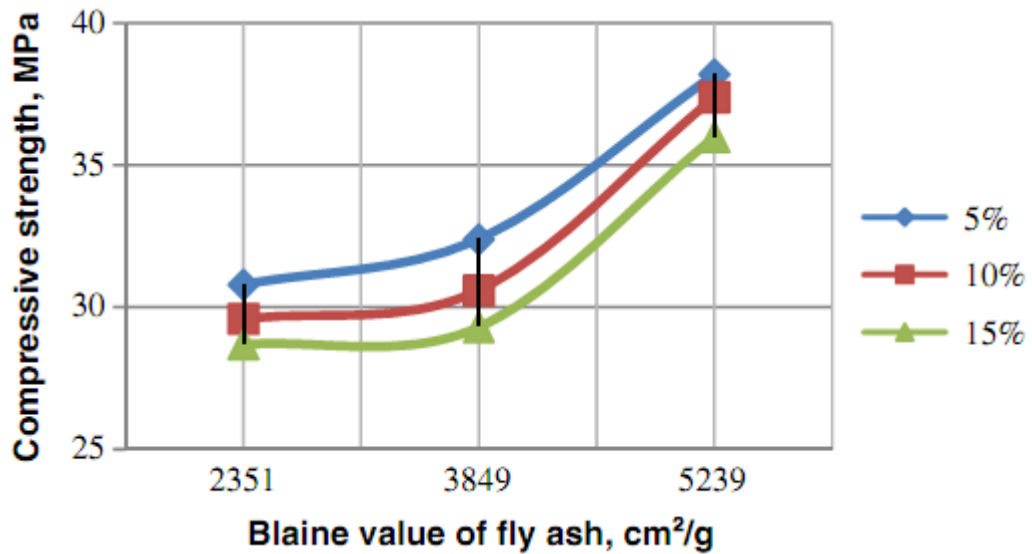


Figure 2.16 : Effet de la finesse sur le développement de la résistance mécanique des mortiers contenant différents pourcentage en cendre volante.

2.5. Effet de la température

2.5.1. Effet de la température sur la rhéologie

En général, le seuil de cisaillement augmente avec la température, cette dépendance est plus prononcée en cas du ciment riche en C₃A (12.6%) où sa valeur double lorsque la température passe de 20 à 30°C (Griesser, 2002). Par contre, d'après Víctor et Casanova (2006), une augmentation de la température diminue la viscosité apparente du mortier (figure 2.17) et la contrainte de cisaillement du mortier (figure 2.18).

Víctor et Casanova (2006) ont déclaré que les interactions entre agglomérats sont régies par la nature chimique des hydrates se développant sur leurs surfaces, qui sont plus grands à des températures prouvées par microscopie électronique à balayage. Ces interactions sont plus fortes que les interactions inter particulaires dans les suspensions stabilisées par l'action de superplastifiants. A cet effet, la valeur de la zone intégrée continue de baisser avec la température. Ceci doit être attribué à l'hydratation continue de particules de ciment deux des mécanismes concurrents contribuent à la valeur instantanée de la contrainte de cisaillement enregistrée ; la dissociation physique des agglomérats, ce qui tend à diminuer le taux d'augmentation de la contrainte de cisaillement (comportement pseudo-plastique) et l'hydratation qui tend à augmenter le volume des particules.

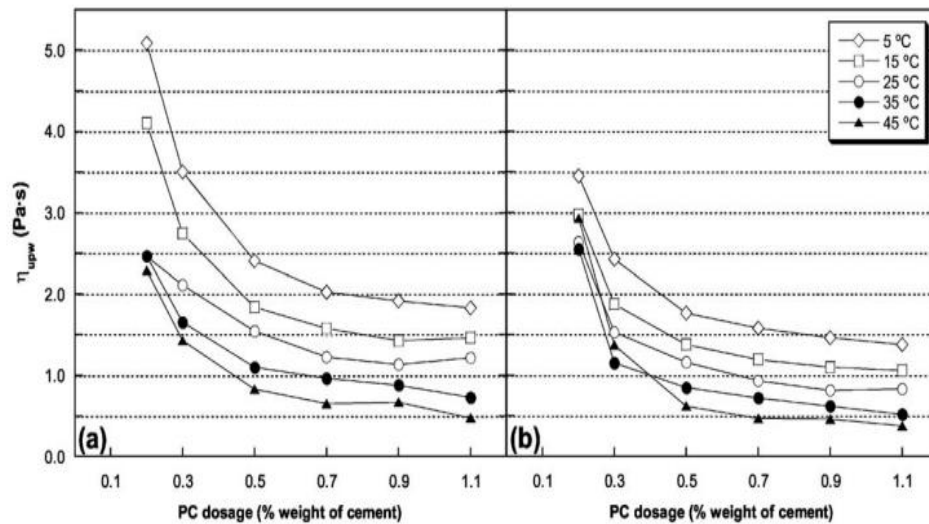


Figure 2.17 : Effet de l'élévation de la température sur la viscosité apparente du mortier.

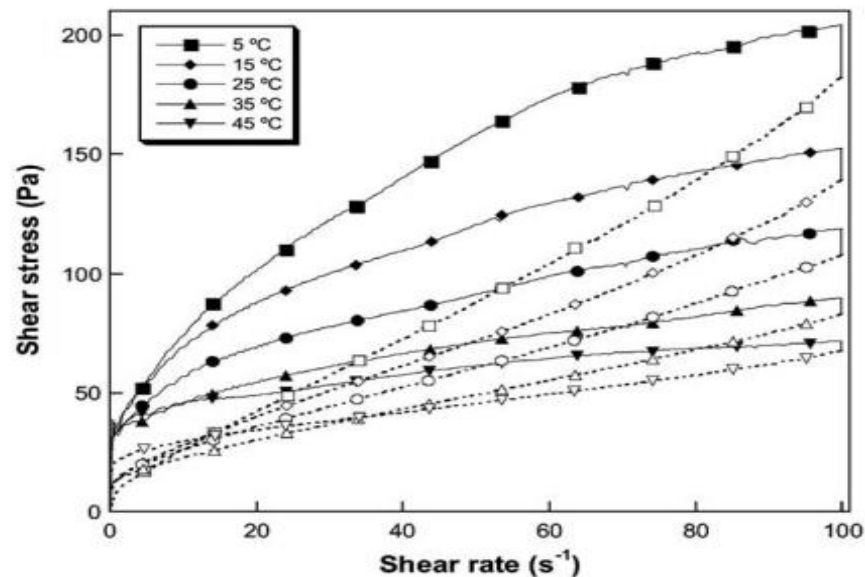


Figure 2.18: Effet de l'élévation de la température sur la contrainte de cisaillement du mortier.

Le coefficient de viscosité relative a tendance de diminuer avec l'élévation de la température et semble lié au type de superplastifiant utilisé. La viscosité augmente au cours du temps et autant plus si la température ambiante est élevée surtout entre 20 et 30° C. Golaszewski et Szwabowski en 2004, ont observé une forte influence de l'élévation de la température sur le comportement rhéologique des mortiers accompagné d'une augmentation du seuil d'écoulement et une diminution de la viscosité plastique. Avec l'élévation de la température la contrainte de cisaillement diminue, cette diminution est beaucoup plus marquée en présence d'un superplastifiant (Griesser, 2002).

2.5.2. Effet de la température sur la prise

Le temps de prise est un phénomène physique lié à l'hydratation des ciments, il est influencé par le rapport E/C, le type de ciment, la température de cure et les additions minérales et organiques qui composent le mortier ou béton. Une élévation de la température accélère le début et la fin de prise. Pour des températures inférieures à 23, le temps de prise du béton au laitier était beaucoup plus long que celui du béton ordinaire. Pour une température supérieure à 30° C, le temps de prise du béton au laitier est identique ou proche de celui du béton ordinaire (Malhotra ,1987).

En étudiant l'effet de la température (20, 30, 40 et 50°C) sur la prise du ciment contenant divers dosage en fumée de silice. Alshamsi et *al.* 1993, ont noté que le temps de prise n'est pas influencé pour des dosages de remplacement inférieurs à 10%, mais pour un dosage de 20%, le début et la fin de prise augmentent de 6 à 20% par rapport à ceux du ciment ordinaire. Sous des températures élevées, le temps de prise est souvent similaire pour tous les dosages en fumée de silice. Ezziane et *al.*2010, ont enregistré un raccourcissement dans le temps de prise pour tous les mortiers à base de ciment contenant différents dosages en pouzzolane naturelle et laitier, lorsque la température de cure augmente (figure 2.19 ; 2.20).

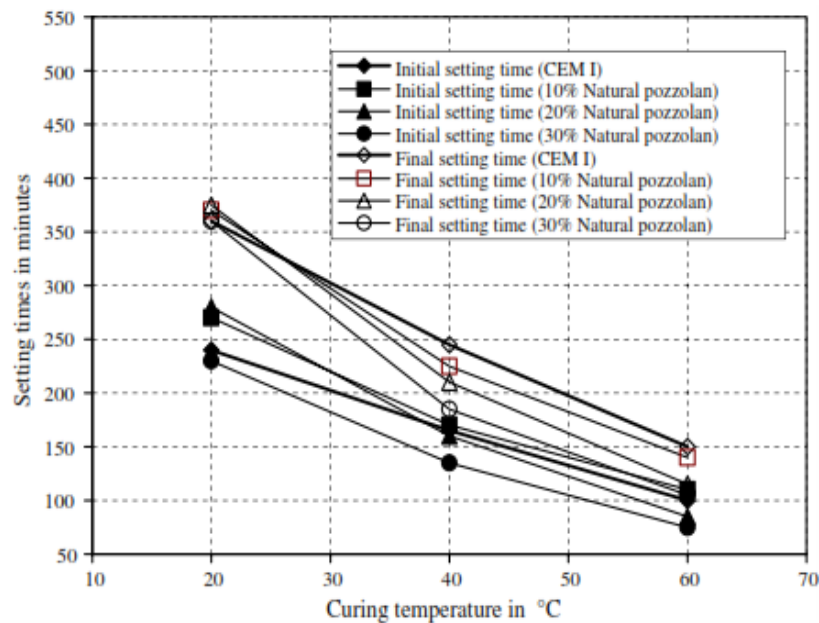


Figure 2.19 : Effet de la température sur le temps de prise des différents mortiers contenant (10, 20, 30 %) en pouzzolane naturelle.

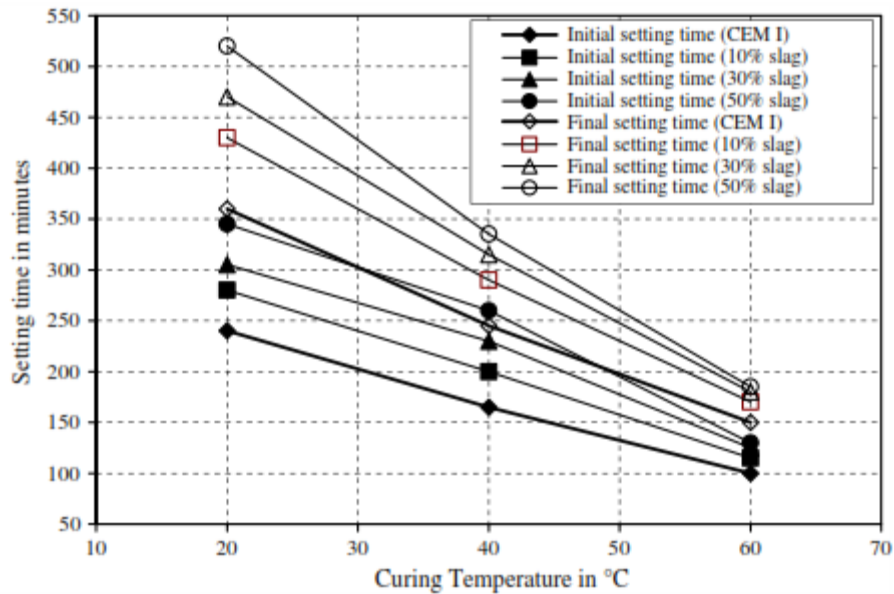


Figure 2.20 : Effet de la température sur le temps de prise des différents mortiers contenant (10, 30, 50 %) en laitier.

2.5.3. Effet de la température sur l'hydratation

La température de cure a un double effet sur la cinétique d'hydratation. L'augmentation de la température augmente le taux de réaction de l'hydratation, en parallèle la densité des produits d'hydratation croît et ralentit la circulation de l'eau libre. Par conséquent, pendant la période tardive, le taux d'hydratation est plus faible à des températures élevées et le degré d'hydratation peut donc également être plus faible (Lin et Meyer, 2009) (figure 2.21 (a)). D'autre part (Ukrainczyk, 2010) a révélé qu'une augmentation de la température de 5 à 10°C augmente le flux maximal de la chaleur d'hydratation ainsi que le degré d'hydratation final. Selon Xu et al. (2010), la chaleur générée est accélérée par l'augmentation de la température. Le taux de chaleur dégagée croît lorsque la température augmente, cependant le temps pour atteindre ce maximum diminue. Ce résultat, indique qu'une cure sous une température élevée favorise l'accélération de l'hydratation et le développement des résistances mécaniques.

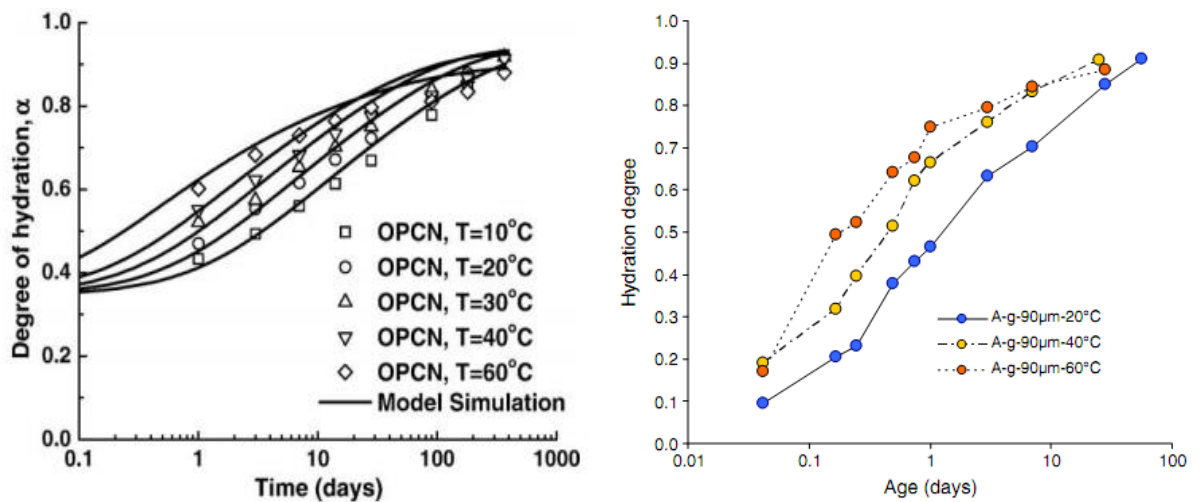


Figure 2.21 : Effet de l'élévation de la température sur le degré d'hydratation d'un ciment.

D'après Termkhajornkit et Barbarulo (2012), une élévation de la température accélère le degré d'hydratation du ciment (figure 2.21 (b)) jusqu'à environ 28 jours, temps pour lequel les degrés d'hydratation des échantillons durcis à 20 ° C, 40 ° C et 60 ° C sont presque les mêmes, environ 0,9. Ce résultat est en accord avec les résultats rapportés par plusieurs auteurs qui ont montré que la densité de la couche des produits hydratés formés à haute température ne limite pas la valeur finale du degré d'hydratation.

Kaszynska (2002) a obtenu qu'à différentes températures initiales (8, 20, 35°C), la chaleur totale dégagée n'est pas affectée pour un béton sans adjuvant et sans ajout alors que la cinétique du flux dégagé est largement modifiée. Par contre, pour un ciment composé adjuvanté, la cinétique du flux dégagé et la quantité de chaleur sont largement dépendantes de la température.

2.5.4. Effet de la température sur la résistance mécanique

Un ciment qui durcit sous une température élevée se caractérise par une accélération de son hydratation au jeune âge donnant lieu à des résistances élevées mais qui se stabilisent rapidement à des valeurs bien inférieures à celles d'un béton durci sous une température ambiante de 20°C. De plus, les recherches actuelles confirment que l'élévation de la température a un effet négatif sur la microstructure du ciment durci par

l'augmentation de sa porosité, la diminution de ses résistances ultimes et la détérioration de sa durabilité (Ma et *al.*1994, Escalante-Garcia et sharp 2001). L'amélioration des résistances au jeune âge est due à une formation accélérée des CSH et à une dissolution rapide des cristaux. A long terme, les hydrates formés n'ont pas eu le temps de s'arranger convenablement ce qui engendre une chute des résistances finales (Ma et *al.*1994, Escalante-Garcia et Sharp 2001). Bakharev et *al.* (1999) attribuent cette chute au nombre important d'hydrates précipités sous une température élevée et qui constituent des barrières contre la diffusion des ions ce qui cause une hétérogénéité dans la pâte et une réduction des résistances. (Escalante-Garcia et Sharp 2001, Escalante-Garcia et *al.*2004) observent, dans la microstructure d'un ciment contenant 22% de cendres volcaniques et conservé à 60°C que l'hydroxyde de calcium est complètement consommé par l'accélération des réactions en induisant une porosité appréciablement élevée. Ceci conduit à un croisement de la courbe d'évolution des résistances d'un béton durcissant à une température élevée avec celle d'un béton durcissant à une température ambiante ; ce comportement est appelé l'effet du croisement « crossover effect » (Carino, 1994).

Pour un ciment ordinaire, il apparaît que les résistances ultimes décroissent linéairement avec l'élévation de température (Carino, 1983). La présence de certaines substances minérales peut modifier la cinétique de l'hydratation, réduire le flux de chaleur dégagée et produire des hydrates CSH additionnels (Ma et *al.*1994). A une température élevée, ces substances minérales affectent l'hydratation du ciment et minimisent les désordres causés par la température selon la quantité et la qualité de ces additions. Morsy (1999) étudia l'effet de la température sur la conductivité électrique de la pâte de ciment ordinaire contenant de la fumée de silice et du laitier. Il constata que la conductivité augmente avec la température de cure et diminue avec la présence de la fumée de silice et du laitier. Videla et *al.* (1996) suivirent le comportement d'un ciment ordinaire et d'un autre composé sous différentes températures de cure (5, 20, 30 °C) et observèrent que le ciment composé présente des courbes ascendantes en fonction de la température. Il est bien montré (Mirza et *al.*1991) qu'un ciment composé de tuf volcanique, de laitier ou de fumée de silice conduit à une amélioration des performances des résistances des bétons exposés à des températures élevées et en particulier entre 35 et 50°C.

Sur un large domaine de température de cure de 20, 40, 60 et 80°C (Monzo et Borrachero, 1995), il a été démontré que 40°C présente la température de cure optimale des

résistances d'un ciment aux cendres volantes. D'autres travaux (Escalante-Garcia et Sharp 2001) conclurent que 30°C est l'optimum pour le développement des résistances d'un ciment composé au laitier. De plus, les travaux de Kim et *al.* (2002) ne mettent pas en évidence l'effet de croisement pour un ciment de Type V (ciment avec ajout) en le comparant avec celui de Type I (ciment ordinaire). Ceci est conforme avec les conclusions de Turkel et Alabas (2005) qui révèlent que les ciments composés sont plus performants sous des cures thermiques et qu'ils ne subissent pas de fortes chutes de résistance à la compression.

2.6. Conclusion

D'après les résultats des travaux de recherches de certains chercheurs, on constate que les propriétés des mortiers et des bétons à l'état frais et durcis sont largement influencées par plusieurs paramètres dont on cite ; le type de ciment, type d'addition minérale ou organique, quantité d'addition ou dosage utilisé, finesse de mouture et la température de cure. Ces derniers doivent être soigneusement contrôlés pour l'obtention d'un béton durable et performant.

Chapitre 03

Matériaux et Essais

3.1. Introduction

La chaleur d'hydratation dégagée lors de l'hydratation des grains de ciment entraîne une élévation de température et un désordre dans la matrice cimentaire. Ceci peut engendrer une fissuration de la pâte et conduire à une dégradation de sa durabilité. Il est important de quantifier la chaleur d'hydratation d'un ciment surtout lorsqu'il est adjuvanté par un superplastifiant. Ce dernier peut modifier la cinétique d'hydratation et favoriser le dégagement de chaleur selon son dosage et sa nature chimique. L'objectif de ce travail est d'analyser le comportement rhéologique, calorimétrique et mécanique d'un mortier à base d'un ciment au calcaire influencé par plusieurs paramètres.

Dans ce travail, nous avons testé l'influence de l'effet du type de superplastifiant et de son dosage sur l'ouvrabilité, la chaleur d'hydratation et la résistance mécanique des mortiers. Ainsi l'effet de la finesse du ciment et de la température sur les propriétés rhéologique, calorifique et mécanique du mortier. Une partie de ces essais concernant la chaleur d'hydratation des mortiers sous l'effet du type et du dosage en superplastifiant a été réalisée à la cimenterie de chlef, le suivi du comportement calorimétrique des mortiers sous l'effet de la finesse a été effectué au laboratoire de l'université de Cergy-pontoise de Paris en France, les autres essais concernant le comportement rhéologique, thermique et mécanique ont été réalisés au laboratoire de génie-civil de l'université de chlef.

3.2. Matériaux utilisés

3.2.1. Ciment

Le ciment utilisé est un ciment portland composé (CEM II/42.5) contenant 10 % de calcaire, produit par la cimenterie d'Oued Sly (Chlef) dont les caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques sont portées sur le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : *Caractéristiques physicochimiques et minéralogiques du ciment*

Caractéristiques chimiques										
Désignation	PAF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO libre
%	4.49	21.14	5.66	3.27	62.30	0.74	1.58	0.81	0.11	0.7
Caractéristiques minéralogiques										
Désignation	C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF			
%	41.8		33.3		5.1		10.7			

Caractéristiques physiques				
Désignation	Début de prise	Fin de prise	Expansion (mm)	Finesse de Blaine (cm ² /g)
	3h5mn	5h45mn	1	3300

Ce ciment a été broyé à des temps variés pour donner quatre ciments de différentes finesses (Tableau 3.2). Ces ciments sont utilisés pour confectionner des mortiers à base d'un sable normalisé adjuvanté par un superplastifiant à base de polycarboxylate noté (PC) afin de tester l'effet de la finesse sur les différents propriétés du mortier.

Tableau 3.2 : Finesse des ciments utilisés.

Ciment	SSB1	SSB2	SSB3	SSB4
Finesse (cm ² /g)	3300	3600	4300	4800

3.2.2. Superplastifiant

Les trois types de superplastifiants utilisés, ont été fournis par l'entreprise GRANITEX ; le premier commercialisé sous le nom MEDAFLUID 40 noté PNS à base de polynaphtalène sulfonates, le deuxième est un MEDAPLAST 40 noté PMS composé d'un polymère à base de résine mélamine. Le troisième est un polymère de troisième génération à base de polycarboxylate noté PC et commercialisé sous le nom de MEDAFLOW 30. Les caractéristiques de ces trois produits sont portées sur le tableau 3.3.

Tableau 3.3: Caractéristiques des superplastifiants.

Superplastifiant	Apparence	Extrait sec	Densité	Teneur en chlore (g/l)	PH
PNS	Liquide	40	1,19 ± 0,01	< 1	8 / 9
PMS	Liquide	40	1,20 ± 0,01	< 1	8.2
PC	Liquide	30	1,07 ± 0,01	< 1	6-6.5

3.2.3. Sable

Dans ce travail nous avons utilisé un sable normalisé conforme à la norme NF P 15-403 (1996) qui est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché, criblé offrant toutes garanties de qualité et de régularité, contrôlé par le laboratoire d'essais des matériaux de la ville de paris (L.E.M.V.P) et confectionné dans des sacs en plastique

de poids net égal à 1350 ± 5 gr. La figure 3.1 illustre la courbe granulométrique donnant la répartition des différentes tailles des grains de ce sable.

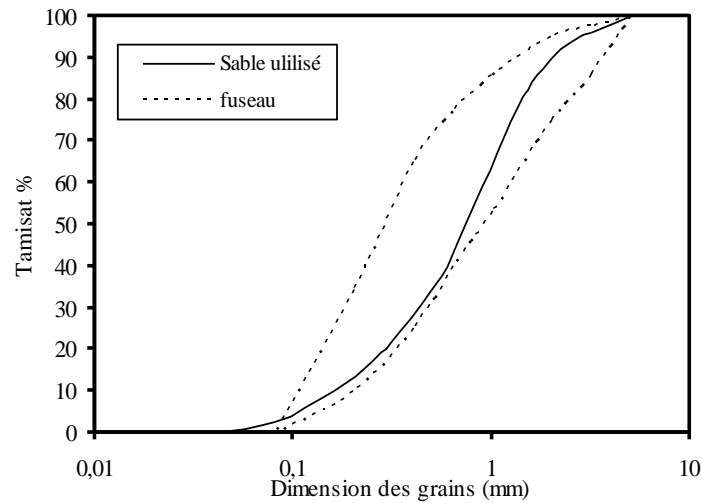


Figure 3.1 : Courbe granulométrique du sable normal utilisé.

3.2.4. Eau de gâchage

Pour tous les essais on a utilisé l'eau de robinet, qu'on a considéré comme une eau potable conforme aux exigences de la norme XP P18-303 (1999).

3.3. Composition des mortiers

3.3.1. Effet des superplastifiants

Pour analyser l'effet du type et du dosage en superplastifiant sur les propriétés des mortiers à l'état frais et durci, les mortiers ont été fabriqués avec des proportions massiques ciment-sable-eau de 1: 3:0,5. Différentes doses de chaque superplastifiant ont été ajoutées. En soustrayant la quantité d'eau contenue dans le superplastifiant de la quantité d'eau de gâchage pour chaque dosage utilisé. Le tableau 3.4 récapitule les compositions pour chaque type d'essai.

Tableau 3.4 : Composition des mortiers avec différents dosages et types de superplastifiants

Essai	E/C	Ciment (g)	Sable (g)	Eau (g)	Superplastifiant (%)		
					PNS	PMS	PC
Ouvrabilité	0.5	450	1350	225	0, 0.6, 1, 1.5 %		
Résistance mécanique	0.5	450	1350	225	0, 0.6, 1, 1.5 %		
Chaleur d'hydratation	0.5	360	1080	180	0, 0.6, 1, 1.5 %		

3.3.2. Effet de la Finesse et de la température

Les mélanges destinés à tester l'effet de la finesse et de la température de cure sur les paramètres rhéologiques, le temps de prise, la chaleur d'hydratation et la résistance mécanique sont confectionnés sous une température constante de 20°C avec différents dosages en Polycarboxylate. Le tableau 3.5 récapitule la composition de chaque type de mortier.

Tableau 3.5 : *Composition des mortiers adjuvantés par du polycarboxylate pour l'étude de l'effet de la finesse du ciment*

Essai	E/C	Ciment (g)	Sable (g)	Eau (g)	Superplastifiant PC (%)
Ouvrabilité	0.5	450	1350	225	0, 0.4, 0.8 %
Prise	0.5	100	300	50	0, 0.4, 0.8 %
Rhéologie	0.5	630	1890	315	0, 0.4, 0.8 %
Chaleur d'hydratation	0.5	360	1080	180	0, 0.4, 0.8 %
Résistance mécanique	0.5	450	1350	225	0, 0.4, 0.8 %

3.4. Confection des mortiers

Les différents constituants du mélange (ciment, sable, eau, superplastifiant) ont été pesés en utilisant une balance numérique de précision ± 0.1 gramme illustrée sur la figure 3.2. Le mortier a été confectionné dans un malaxeur automatique de type Hobart d'une capacité de cinq litres et muni d'un système de réglage de vitesse (figure 3.3). Les démarches suivies dans cette opération sont conformes aux descriptions suivantes et sont récapitulés dans le tableau 3.6.

1. Introduire en premier le ciment et le sable dans la cuve du malaxeur et mélanger à sec pendant 1min à vitesse lente.
2. Ajouter 2/3 d'eau et malaxer pendant 1 min à vitesse lente.
3. Malaxer le superplastifiant avec le 1/3 d'eau qui reste et ajouter le tout au mélange et malaxer pendant 1 minute.
4. Mélanger le tout à grande vitesse pendant 1 min.

Tableau 3.6 : Description des opérations de malaxage

Constituants	Ciment + sable	2/3 Eau	1/3 Eau + SP	/	
Temps (min)	0	1	2	3	4
Vitesse	Lente	Lente	Lente	rapide	

**Figure 3.2 : Balance numérique****Figure 3.3 : Malaxeur automatique**

3.5. Conservation des éprouvettes

Après le malaxage, le mortier destiné à l'essai de compression, est versé dans des moules métalliques huilés de forme prismatique de dimensions 4x4x16 cm. Une fois le moule rempli, il est secoué à 60 coups et l'excès de mortier est arasé à l'aide d'une spatule. Les moules sont couverts d'une toile humide et conservés sous une température constante de 20°C pendant 24 heures (figure 3.4). Ensuite, ils sont démoulés et conservés sous l'eau jusqu'au jour de l'écrasement désigné par 1, 3, 7, 28, 90 jours.

Pour les essais sous des températures de cure élevées, les moules sont conservés dès le coulage dans des étuves humides sous des températures de 20, 40 et 60°C. Les éprouvettes sont retirées des étuves une demi-heure avant l'essai destiné. Pour les essais de prise, les moules tronconique sont placés dans l'appareil de Vicat pour effectuer la mesure et sont retournés à l'étuve. Pour la chaleur d'hydratation les boîtes Languavaut sont placées dans une chambre climatique et connectées avec un système d'acquisition de température à l'extérieur.



Figure 3.4 : Bac pour conservation des éprouvettes.

3.6. Description des essais

3.6.1. Essai de la finesse

Un appareil de Blaine, décrit sur la figure 3.5, a été utilisé conforme à la norme NF EN 196-6 (Août 1990) pour mesurer la finesse des différents ciments utilisés. La finesse du ciment est mesurée sous forme de surface massique en observant le temps mis par une quantité fixe d'air pour traverser un lit de ciment compacté à des dimensions et une porosité spécifiées. Un échantillon de référence de surface massique connu est nécessaire pour calibrer l'appareil.

Cet appareil est équipé d'une cellule de perméabilité, un disque perforé en métal non corrodable, un piston plongeur, un disque circulaire de papier filtre et un manomètre: constitué de tube en verre borosilicaté en forme de U ; ce dernier est rempli de liquide manométrique jusqu'au niveau de la ligne gravé inférieure, ce liquide est non volatile, non hygroscopique de densité et de viscosité faible ou l'huile minérale légère.

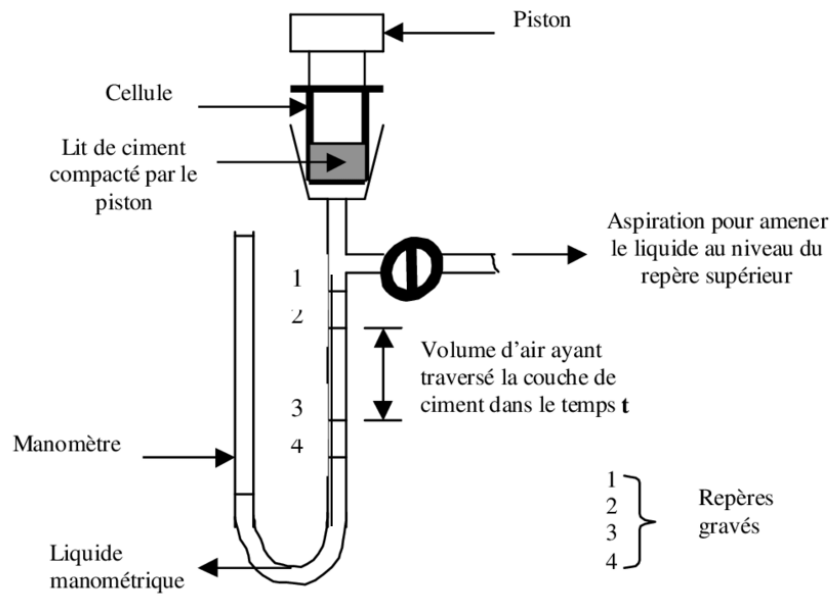


Figure 3. 5 : Appareil de Blaine pour mesurer la finesse (Derabla, 2002).

La surface massique est mesurée comme suit :

$$S = \frac{k}{\rho} * \frac{\sqrt{e^3}}{1-e} * \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0.1\eta}} \left(\frac{cm^2}{g} \right) \quad (3.1)$$

K : Constante de l'appareil.

e : Porosité du lit de ciment.

t : temps mesuré en seconde.

ρ : masse volumique du ciment (g/cm^3)

η : viscosité de l'air à la température de l'essai.

3.6.2. Essai au MEB

Un appareil de balayage microscopique, illustré sur la figure 3.6, a été utilisé pour visionner la finesse des différents échantillons employés. Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour *scanning electron microscopy*) utilise un fin faisceau d'électron émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal

électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet. Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, la grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1 nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du microscope électronique en transmission (0,1 nanomètre). Les quatre types du ciment utilisé dans la confection des mortiers sont montrés sur la figure 3.7.

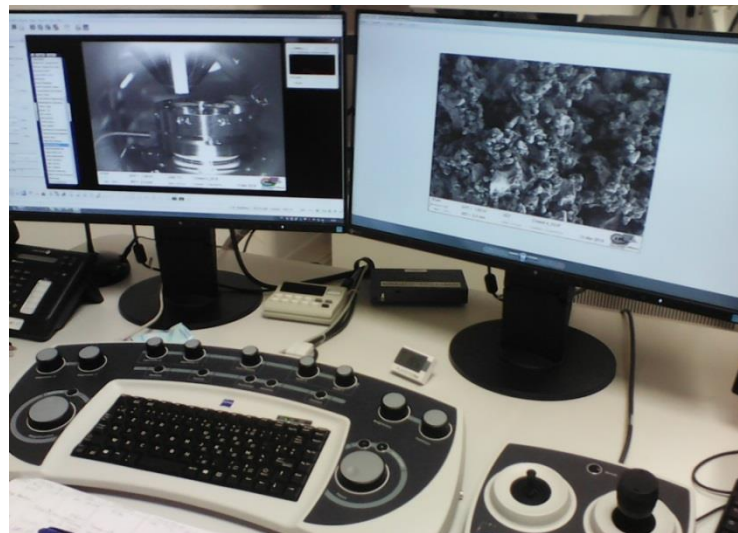


Figure 3.6 .Appareil de balayage microscopique

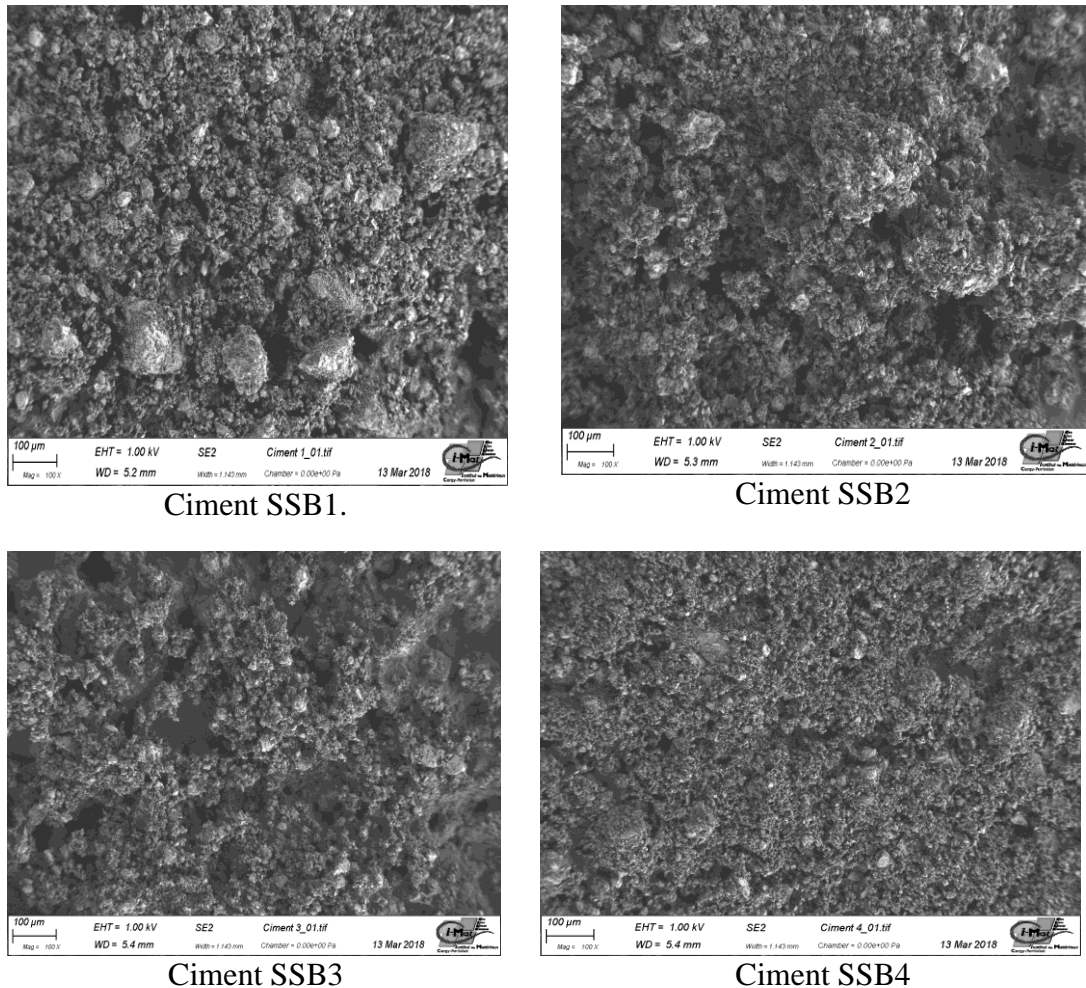


Figure 3.7: Images microscopiques des différentes finesses utilisées.

3.6.3. Essai d'étalement à la table à choc

La maniabilité ou l'ouvrabilité d'un mortier frais représente sa capacité à se mettre en œuvre sous son propre poids avec ou sans l'aide d'une vibration. L'essai le plus répandu pour la quantifier est l'essai d'affaissement au mini cône ou l'essai à la table à choc.

Un test de table à choc selon la norme ASTM C230-83 (1983) a été utilisé pour mesurer l'ouvrabilité de chaque mélange afin d'analyser l'effet du dosage et du type de superplastifiant sur l'étalement des mortiers. Le mortier a été placé dans un moule tronqué sur la table d'agitation pour recevoir 15 coups en 15 secondes après le démoulage. Le diamètre du mortier étalé a été mesuré et la maniabilité du mortier a été déduite. L'étalement a été calculé comme le rapport entre les augmentations de diamètre et le diamètre initial du moule de mortier (figure 3.8).

Le moule et le plateau sont préalablement huilés. Le mini cône est rempli par une quantité de mortier par couches successives, chaque couche est compactée par piquage à l'aide d'une tige. On remonte verticalement le moule sans mouvement latéral et on laisse le mortier s'étaler sur la plaque métallique. On mesure différents diamètres D_i qu'occupe le mortier étalé sur la table, et on calcule l'étalement comme suit :

Tableau 3.7 : Ouvrabilité du mortier

Ouvrabilité	Etalement à la table (%)
Très ferme	10– 30
Ferme	30– 60
Normal (plastique)	60– 80
Mou (très plastique)	80– 100
Très mou à liquide	>100

3.6.4. Essai d'affaissement au mini cône

Nous avons utilisé l'essai d'affaissement au mini cône conforme à la norme NF P 18-451 (figure 3.9) pour tester l'effet de la finesse sur l'ouvrabilité des mortiers.

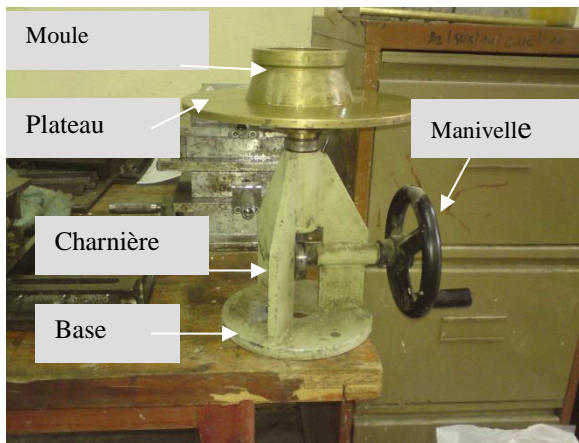


Figure 3.8 : Table à choc

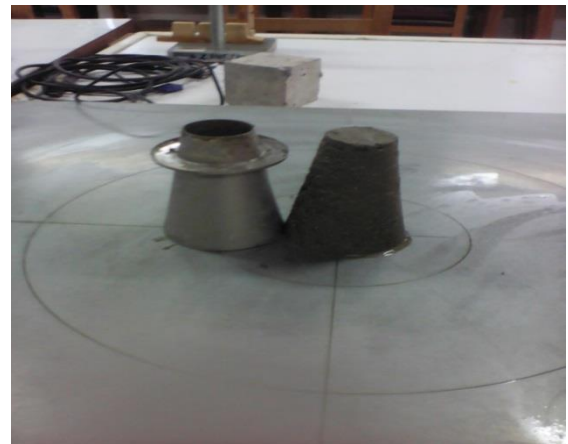


Figure 3.9 : Mini cône

L'affaissement des mortiers est calculé en mesurant la hauteur du mortier après l'avoir libéré du mini cône sur la table d'essai. Les classes de consistance sont définies en fonction des variations de l'affaissement (tableau 3.8).

Tableau 3.8: Détermination de la classe de consistance en fonction de l'affaissement du mortier

Classe de consistance	Affaissement (cm)
Ferme	0 à 4
Plastique	de 5 à 9
très plastique	de 10 à 14
Fluide	plus de 15

3.6.5. Essai au rhéomètre

Pour la détermination expérimentale des paramètres rhéologiques tel que le seuil de cisaillement et la viscosité, des mortiers confectionnés avec des ciments de finesse différente, nous avons utilisé le rhéomètre rotatif à cylindre. Dans cette étude, le rhéomètre utilisé est composé de trois parties principales (figure 3.10)



Figure 3.10: Rhéomètre à cylindre

Un agitateur à régulateur électronique de vitesse pour l'enregistrement des couples, un conteneur, et une palette en acier. Les mesures sont effectuées avec le profil de vitesse défini selon le mortier utilisé.

Première étape : le remplissage du mortier dans le conteneur. Il se fait par trois couches. Chaque couche reçoit 25 coups de couture à l'aide d'une tige.

Deuxième étape : Positionnement de la lame. La lame est centrée et plonge sur le mortier jusqu'au niveau du mortier et laisse une couche de béton de 10 cm d'épaisseur sous la lame.

Troisième étape : Mesure des couples (M). Ils correspondent à des couples à imposer pour maintenir des vitesses en palier lorsque le conteneur est rempli de mortier.

3.6.6. Essai de Prise du ciment

Le début de prise est un des critères de classification des ciments, mortier ou béton. Le temps de début de prise et le temps de fin de prise du mortier sont fonctions des composants de la pâte de ciment, ils dépendent de nombreux facteurs dont on cite : rapport E/C, type de ciment utilisé, température du malaxage, adjuvant.

Il est donc essentiel de pouvoir maîtriser ces paramètres pour permettre des utilisations variées tout en conservant l'homogénéité du mortier pendant la mise en place.

Un appareil de Vicat a été utilisé conforme à la norme EN 196-3 (1994) (figure 3.11) pour mesurer le temps de prise. Cet appareil est équipé d'une aiguille de $\varnothing 1.13$ mm, fixé à la partie mobile de l'appareil Vicat, dont la masse totale est de 300g.

Le moule de Vicat destiné à contenir le mortier est en caoutchouc dur, de forme tronconique, d'une profondeur de (40 ± 0.2) mm avec un diamètre intérieur supérieur de (70 ± 5) mm et un diamètre inférieur de (80 ± 5) mm. Une plaque en verre plus large est placée sous le moule d'une épaisseur d'au moins 2.5 mm.

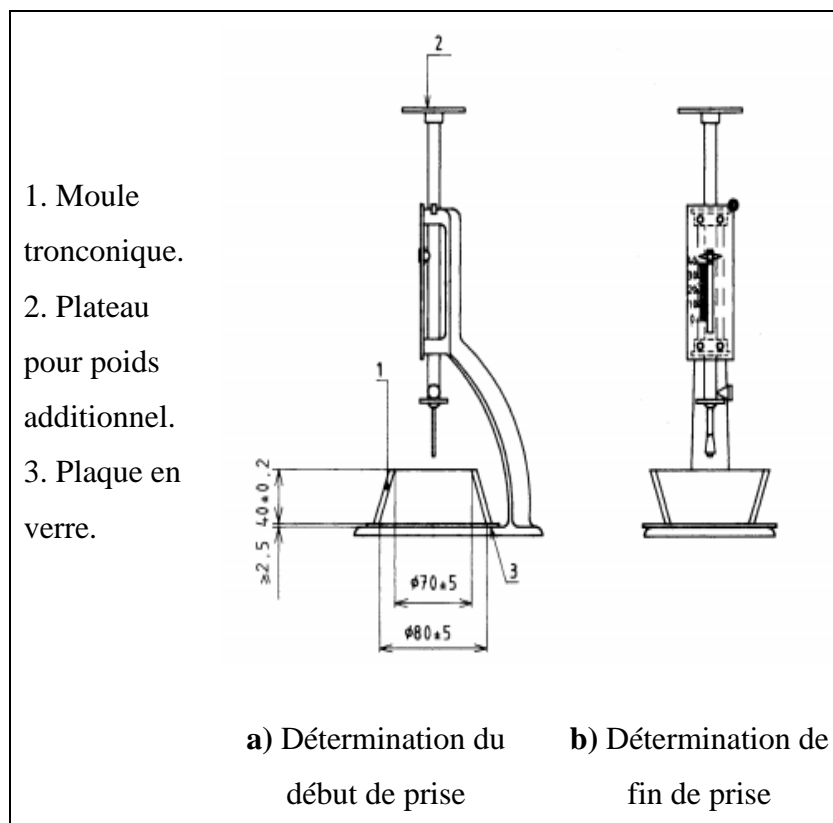


Figure 3.11 : Appareil de Vicat

On mesure l'enfoncement de l'aiguille de \varnothing 1.13 mm, fixé à la partie mobile de l'appareil Vicat : Lorsque l'aiguille s'arrête à une distance $d = 4\text{mm}$ ($\pm 1\text{mm}$) de la plaque de base plane, on dit qu'il y a début de prise. Lorsque l'aiguille avec l'accessoire annulaire ne s'enfonce plus que de 0.5 mm par rapport au sommet du moule tronconique, on a atteint le temps de fin de prise.

3.6.7. Essai de la chaleur d'hydratation

Un calorimètre semi-adiabatique appelé aussi calorimètre de Langavant a été choisi pour mesurer la chaleur d'hydratation des échantillons de mortier confectionné, conforme à la norme NF 15-436 (1988). Ce calorimètre est dit semi-adiabatique si la perte de chaleur est inférieure à $100 \text{ j}/(\text{h.k})$, il est constitué d'un vase de Dewar fermé par un bouchon calorifugé et placé dans une enveloppe rigide qui lui sert de support. Au fond du vase se trouve un disque en caoutchouc qui sert d'appui à l'éprouvette cylindrique destinée à recevoir la gâchée de mortier. La figure 3.12 schématise les constituants principaux d'un calorimètre semi-adiabatique.

Pour mesurer la chaleur d'hydratation, le calorimètre doit être associé à un calorimètre de référence utilisé pour contrôler la température ambiante, contenant une éprouvette de mortier âgé plus de trois mois, considérée comme inerte. Une boîte d'acquisition des températures avec deux sorties de mesure reliée à un ordinateur pour traiter les résultats.

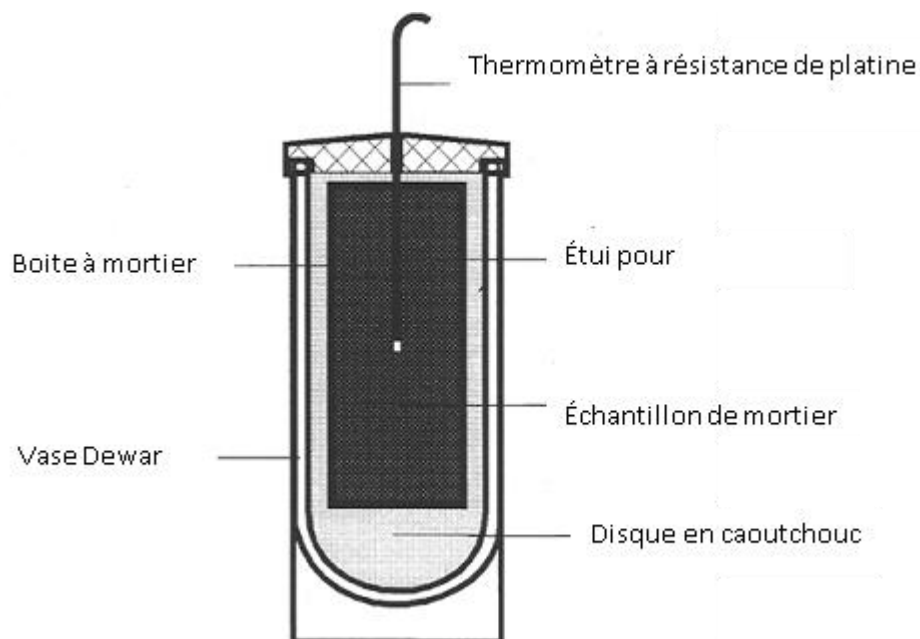


Figure 3.12 : Schéma d'un calorimètre semi-adiabatique.

Après l'enregistrement de l'échauffement θ le long de l'essai, la chaleur d'hydratation q à l'instant t est donnée par :

$$q = \frac{C}{m_c} \theta_t + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \cdot \theta \cdot dt \quad (3.2)$$

Où :

C : Capacité thermique totale du calorimètre et de l'éprouvette ($\text{j} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

θ_t : échauffement de l'échantillon d'essai à l'instant t ($^\circ\text{C}$).

m_c : masse du ciment, en gramme.

α : coefficient de déperdition thermique totale du calorimètre exprimé en $\text{j} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

$t(\text{h})$: durée de l'hydratation.

μ : capacité thermique du calorimètre vide.

Les caractéristiques de l'appareil Languavant sont :

$\alpha = 63.5 + 0.188 \theta \pm 1.2$ ($\text{j} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), pour $\theta = 20^\circ\text{C} \rightarrow \alpha = 67.3$ ($\text{j} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), $\mu = 640$ ($\text{j} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

3.6.8. Essai de compression

Un appareil de flexion a été utilisé conforme à la norme EN 196-1(1987) pour diviser l'éprouvette prismatique en deux demi-prismes afin de faciliter son écrasement en compression. Un appareil de compression a de type « Controls » a été utilisé avec une précision élevée pour l'écrasement des éprouvettes. Cet appareil permet d'appliquer une vitesse de mise en charge réglable. Cette machine est munie d'un dispositif indicateur construit de telle façon que la valeur enregistrée lors de la rupture de l'éprouvette reste indiquée. Il est équipée de deux vannes ; une vanne pour régler la vitesse, une autre pour la décompression et un bouton d'arrêt (figure 3.13).



Figure 3.13: Dispositif d'une presse de compression.

Pour effectuer l'écrasement des éprouvettes en compression, le demi-prisme est placé couché au centre des deux plateaux de la presse entre deux plaques métalliques carrées pour transmettre l'effort de la presse aux faces de compression de l'éprouvette de mortier. On met la machine en marche jusqu'à écrasement du demi-prisme, et on note la valeur de la force de rupture Fr.

3.7. Conclusion

Les dispositifs identifiés ci-dessus, nous ont permis de mesurer l'étalement, l'affaissement la prise des mortiers confectionnés et les paramètres rhéologiques tel que la viscosité et le taux de cisaillement des mortiers ainsi la quantification de la chaleur d'hydratation et la détermination de la résistance à la compression d'un mortier. Toutes ces manipulations sont conformes aux normes en vigueur et les essais se sont déroulés dans de meilleures conditions. Les résultats de ces essais seront présentés dans les chapitres qui suivent.

Chapitre 04

Effet du dosage
et du type de superplastifiant
sur les propriétés des mortiers

4.1. Introduction

L'utilisation intense des superplastifiants dans les matériaux cimentaires a nécessité d'étendre la recherche scientifique afin de mieux évaluer les effets physico-chimiques et micro-structuraux des pâtes cimentaires adjuvantées. Le présent chapitre présente l'effet de certains superplastifiants en présence d'un ciment au calcaire sur l'ouvrabilité, la chaleur d'hydratation dégagée et l'évolution des résistances mécaniques.

4.2. Ouvrabilité

Les résultats d'ouvrabilité de tous les mortiers testés par la table à choc sont présentés sur la figure 4.1. Il est clair que l'ajout de superplastifiant augmente la fluidité de tous les mortiers étudiés. Pour le superplastifiant PNS, une augmentation du dosage améliore l'ouvrabilité du mortier jusqu'à un dosage de 0,6%, au-delà de cette valeur l'augmentation du dosage du superplastifiant conduit à une détérioration de l'ouvrabilité mais reste meilleure que celle du mortier témoin. De là, on peut conclure l'effet négatif d'un dosage excessif de PNS avec du ciment au calcaire. Pour le superplastifiant PMS, une valeur optimale de l'ouvrabilité est observée pour un dosage de 1% et diminue de 148% à 138% lorsque le dosage atteint 1,5%. Ce résultat montre une légère perte d'efficacité à des quantités élevées de PMS. D'autre part, le mortier avec superplastifiant PC a une très grande ouvrabilité qui atteint 146% avec juste un dosage de 0,6%. Pour une quantité plus élevée, l'ouvrabilité reste significative et non mesurable par la table de choc avec un étalement supérieur à 150%. Cela indique une compatibilité élevée entre le polycarboxylate et le ciment au calcaire.

Certaines études (Puertas et al. 2005) ont montré, à partir de l'analyse de l'eau interstitielle, que les ciments riches en C_3A consomment un nombre supplémentaire de polymères de superplastifiants dans les premières minutes d'hydratation. La forte demande de PNS observée pour le ciment utilisé est probablement due à la forte teneur en C_3A (5,1%), qui le rend incompatible. D'autre part la présence de poudre de calcaire (10%) dans le ciment contribue à accélérer l'hydratation de l'aluminate tricalcique et la formation d'ettringite accompagnée d'une diminution de la fluidité. Cela confirme les résultats d'autres études sur le ciment au calcaire où les ciments composés nécessitent plus de superplastifiant pour une ouvrabilité donnée (Björnstrom et Chandra 2003).

Contrairement aux autres types de superplastifiants (PMS et PC), le mortier peut être mis en œuvre à des dosages modérés. Cette efficacité peut être attribuée à leur nature chimique formée de longues chaînes moléculaires qui permettent de recouvrir complètement les particules de ciment et d'assurer une dispersion élevée. Ceci est conforme à d'autres résultats (Burgos-Montes et al.2012, Adjoudj et al.2014) qui ont montré que le superplastifiant fabriqué avec des chaînes plus longues a des possibilités de dispersion plus élevées. En outre, Shin et al. (2008) ont conclu que les polycarboxylates retardent la réaction d'hydratation lorsque la longueur de la chaîne diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. Une autre étude (Zhang et al.2016) a montré que les valeurs absolues du potentiel zêta des mortiers augmentaient avec l'augmentation de la teneur en superplastifiant ce qui peut expliquer la fluidité et la perte de fluidité des mélanges.

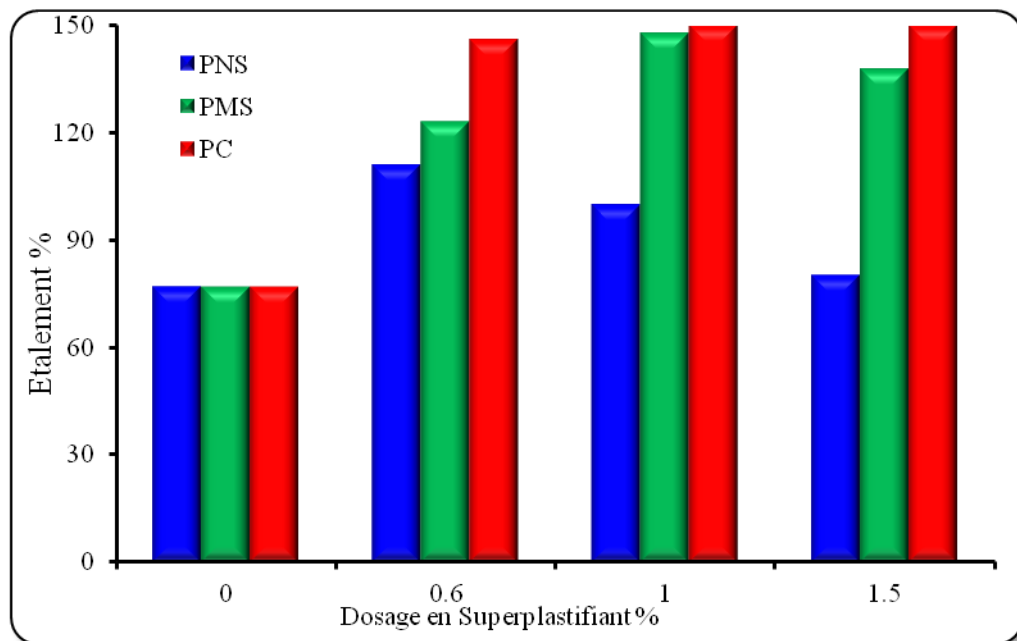


Figure 4.1: Effet du type et du dosage en superplastifiant sur l'ouvrabilité des mortiers.

4.3. Chaleur d'hydratation

4.3.1. Effet du Polynaphtalène sulfonaté (PNS)

La figure 4. 2, montre la quantité de chaleur d'hydratation dégagée par le mortier de ciment au calcaire adjuvanté avec différents dosages de PNS. On observe dès les premières heures d'hydratation que le mortier témoin dégage plus de chaleur que tous les échantillons adjuvantés. À un âge plus avancé, les faibles dosages de PNS libèrent plus d'eau, favorisent l'hydratation des grains et produisent plus d'hydratation.

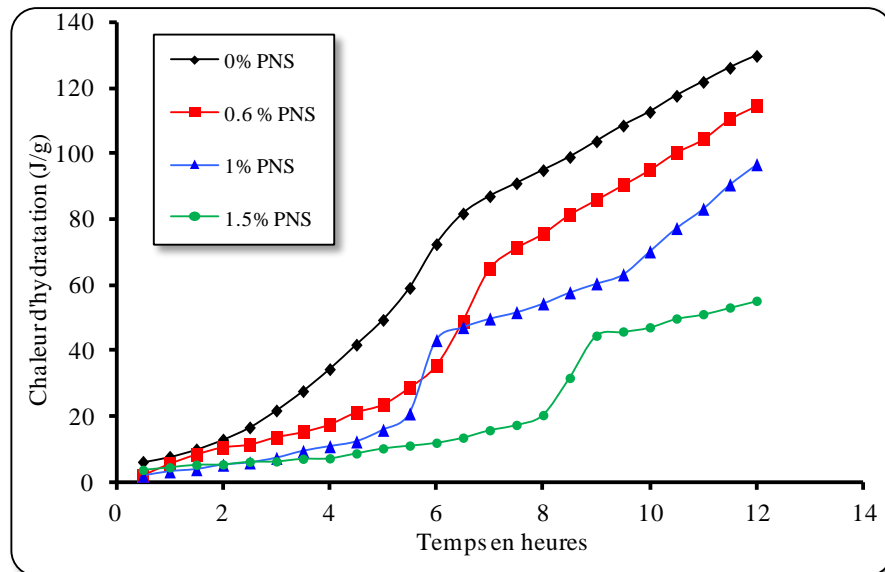


Figure 4.2 : Effet du dosage en PNS sur la chaleur d'hydratation dégagée du mortier pendant 12 heures.

Comme le montre la figure 4.3, le mélange de mortier avec 0,6% de superplastifiant libère une valeur élevée de chaleur d'hydratation qui atteint 264 J/g tandis que celle sans adjuvant libère une faible valeur de 242 J/g. Pour un dosage élevé de superplastifiant, la chaleur d'hydratation diminue à 194 J/g. Des quantités élevées de superplastifiant PNS retardent le contact des particules de ciment avec l'eau de gâchage et provoquent une diminution de la chaleur totale. Cette baisse notable confirme la perte d'efficacité de ce superplastifiant pour des dosages élevés. L'apparition du pic principal est observée à 5,7 heures pour le mortier témoin avec une magnitude de 26,7 J/g.h qui augmente en augmentant le dosage de PNS jusqu'à 45 J/g.h et son apparition a été enregistré à 6 heures pour un dosage de 1%. Au-delà de ce dosage, la valeur de l'étalement diminue et la période dormante est prolongée comme illustré sur la figure 4.3. A partir de ce résultat, on peut conclure que le superplastifiant PNS à base de sulfonates de naphthalène joue un rôle important en tant que retardateur de prise. Cette découverte est compatible avec les résultats de Kadri et Duval (2009) dans lesquels l'ajout de 0,6% à 5,5% de sulfonates de naphthalène au mortier de ciment prolonge la période de dormance de 2 à 14 heures suivie d'une réduction du pic exothermique. De même, Pirazzoli et al. (2005) ont constaté que l'ajout de PNS à la pâte C_3S augmente la période dormante et réduit la durée de la période d'accélération pendant les 12 premières heures d'hydratation.

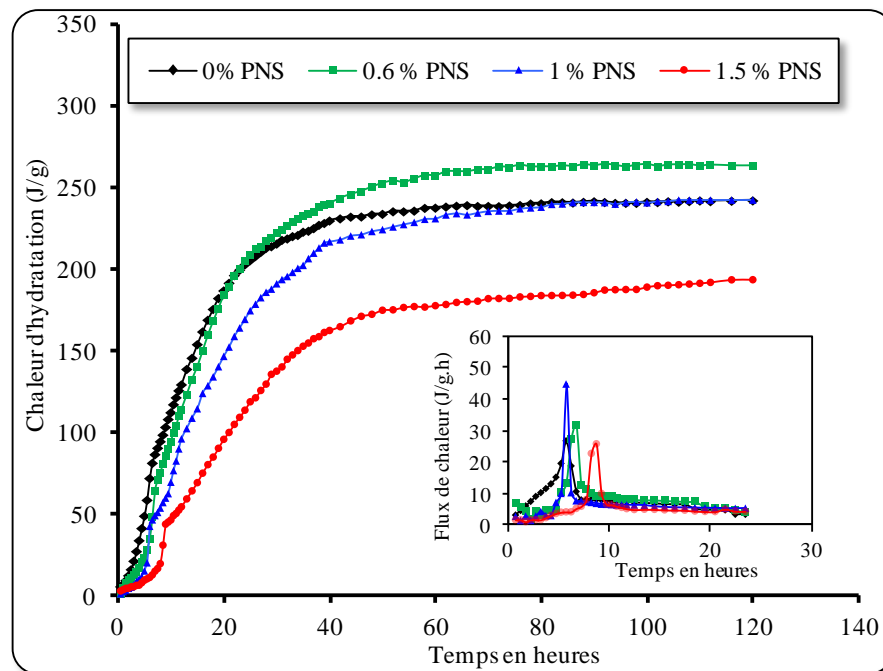


Figure 4.3 : Effet du dosage en PNS sur la chaleur d'hydratation dégagée du mortier après cinq jours.

4.3.2. Effet de la Résine mélamine (PMS)

Les résultats illustrés sur la figure 4.4, montrent que l'ajout de résine de mélamine (PMS) se traduit par une accélération de la chaleur d'hydratation telle que la valeur 153 J/g est obtenue pour un dosage de 0,6% comparée à 130 J/g pour un mortier de contrôle. Pour des dosages plus élevés, la chaleur dégagée pour les mortiers correspondants commence à décliner mais reste supérieure à celle du mortier témoin. Après cinq jours d'hydratation, l'ajout de résine de mélamine (PMS) à différents dosages sur le mortier de ciment au calcaire augmente la quantité de chaleur libérée pour tous les âges par rapport au ciment témoin, et ceci reste plus significatif pour les faibles dosages. La chaleur enregistrée est de 242, 281, 277 et 247 J/g pour le mortier témoin et ceux contenant respectivement 0,6%, 1% et 1,5% de PMS. Cela indique l'efficacité de cet adjuvant lorsqu'il est utilisé à un dosage optimal allant de 0,6% à 1%.

Les courbes du flux d'hydratation illustrées sur la figure 4.5 sont presque superposées et ne diffèrent que par leurs amplitudes. La valeur du pic de taux d'hydratation passe de 26 J/g.h pour le mortier témoin à 30 J/g.h pour un mortier adjuvant à 0,6% de PMS avec une accélération d'une demi-heure. Pour les mortiers à dosage élevé, le pic du flux d'hydratation diminue et garde la même cinétique que celle d'un mortier sans

adjuvants. De là, il est clair que le PMS a un faible effet sur la prise et la cinétique d'hydratation. Ceci est conforme aux résultats de Brandstetr et al. (2001), où l'augmentation du dosage en mélamine de 1% à 2% dans le ciment Portland ordinaire induit une extension progressive de la période de dormance sans retarder le pic exothermique.

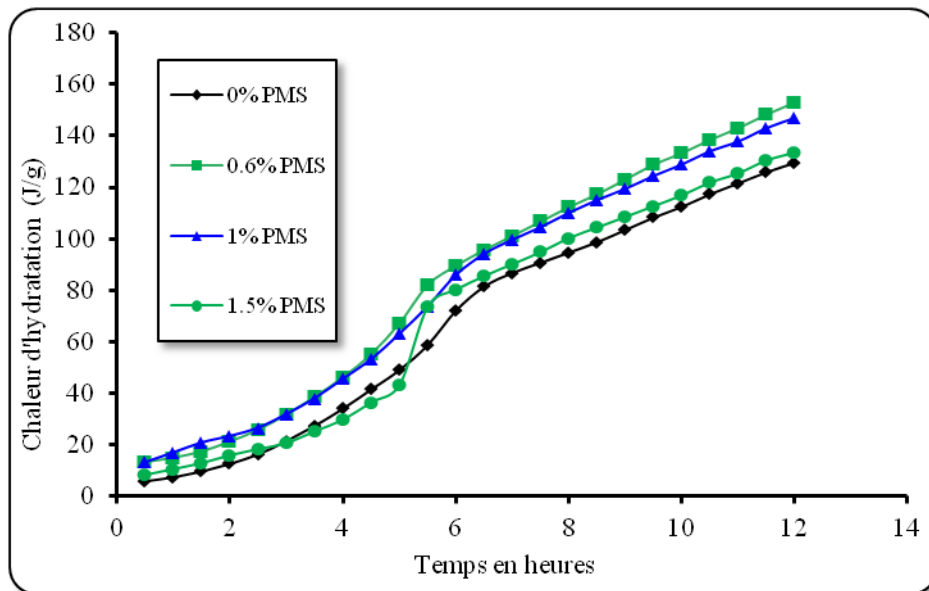


Figure 4.4 : Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée des mortiers en fonction du dosage en PMS pendant les douze premières heures.

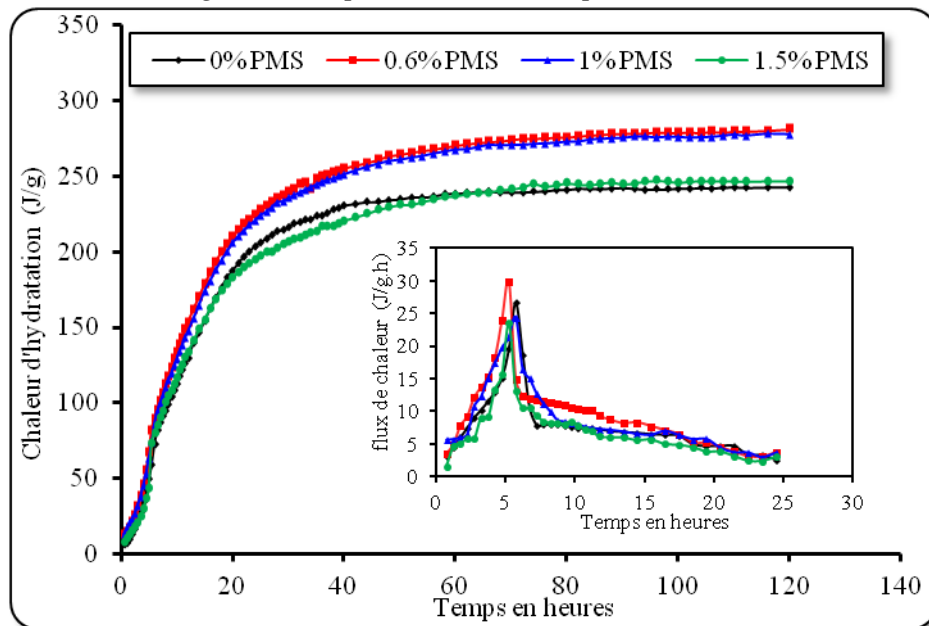


Figure 4.5 : Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée des mortiers en fonction du dosage en PMS après cinq jours d'hydratation.

4.3.3. Effet du Polycarboxylate (PC)

La quantité de chaleur d'hydratation libérée pour le mortier contenant différents dosages de PC est illustrée sur les figures 4.6 et 4.7. Après le malaxage, le mortier témoin génère plus de chaleur que les autres mortiers adjuvantés avec différents dosages de polycarboxylate. Quelques heures plus tard, les courbes de chaleur convergent vers la même valeur pour tous les mortiers à l'exception de celui contenant un dosage excessif de 1,5%. À un âge plus avancé, la chaleur d'hydratation de tous les mortiers superplastifiés est supérieure à celle donnée par le mortier témoin, cette valeur passe de 242 J/g pour le mortier témoin à 265, 251, 250 J/g pour un dosage respectivement de 0,6%, 1%, et 1,5% de PC.

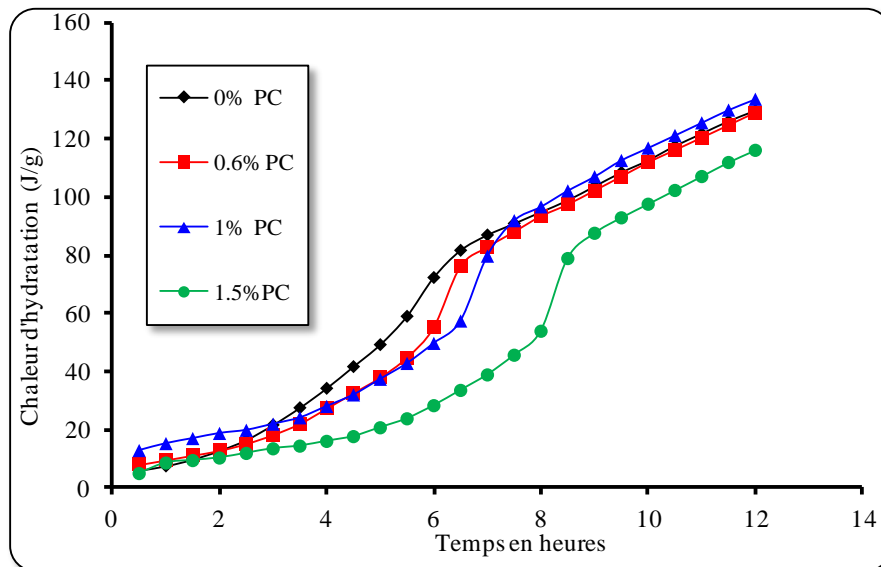


Figure 4.6: Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée au jeune âge des mortiers en fonction du dosage en PC.

En ajoutant du polycarboxylate (PC) au ciment, l'apparition des pics des taux d'hydratation est retardée et sa magnitude atteint 50 J/g.h à 8,25 heures pour 1,5% de PC comme le montre la figure 4.7. Ce résultat est cohérent avec le travail de plusieurs chercheurs (Puertas et al. 2005). De plus, Shin et al. (2008) ont affirmé que les polycarboxylates retardent l'hydratation initiale du ciment. On peut clairement noter que d'autres résultats trouvés par Zhao et al. (2017) ont également observé que dans un échantillon de ciment contenant un superplastifiant PC, le temps nécessaire pour atteindre le pic d'exothermique maximal est plus long que pour un échantillon de ciment sans PC.

Ceci est principalement attribué à l'interaction entre les molécules de PC et Ca^{2+} , conduisant à une concentration plus faible de Ca^{2+} dans le système qui empêche l'hydratation en phase solide (Uchicawa et al. 1997, Anagnostopoulos 2014). De même, Zingg et al. (2009) ont conclu que le flux de chaleur est plus retardé et que la période dormance est prolongée en présence d'une chaîne moléculaire courte et d'une densité élevée de polycarboxylate.

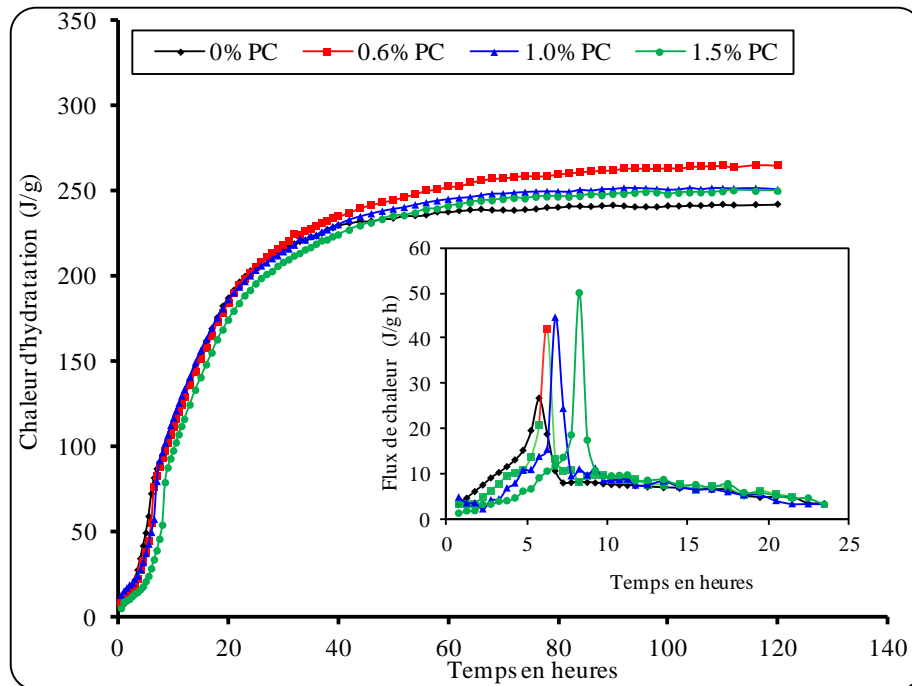


Figure 4.7 : Evolution de la chaleur d'hydratation dégagée des mortiers en fonction du dosage en PC après cinq jours d'hydratation.

La figure 4.8 illustre une comparaison des chaleurs d'hydratation libérées à différents âges à partir de laquelle, il est clair que le PNS représente le superplastifiant le moins actif en particulier à un âge précoce. Lorsqu'il est incorporé à des dosages différents, le mortier contenant 1% de PNS présente une perte de chaleur qui atteint respectivement 40% et 20% après 6 et 12 heures. À 120 heures, l'effet de cette chute disparaît et ne devient significatif qu'au-delà de 1% de dosage.

Le superplastifiant à base de PMS est très actif et sa présence attribue une activité élevée à l'hydratation des grains de ciment qui confère une plus grande chaleur dégagée même pour des dosages élevés. Cette réactivité du ciment est plus évidente à un âge précoce et pour de faibles doses. Pour une faible présence de PMS de 0,6%, une

augmentation de la chaleur de 24%, 18% et 15% est observée à 6, 12 et 120 heures respectivement. Lorsque le dosage augmente à 1,5%, l'augmentation de la chaleur n'est que de 11%, 3% et 1% pour les mêmes âges.

Le faible effet du superplastifiant à base de polycarboxylate est bien évident sur les résultats présentés sur la figure 4.8. Sa présence à dosage modéré ne contribue que de 3 à 10% d'augmentation de la chaleur dégagée tandis que son dosage élevé agit négativement sur l'hydratation à un âge précoce et devient sans effet aux âges ultérieurs.

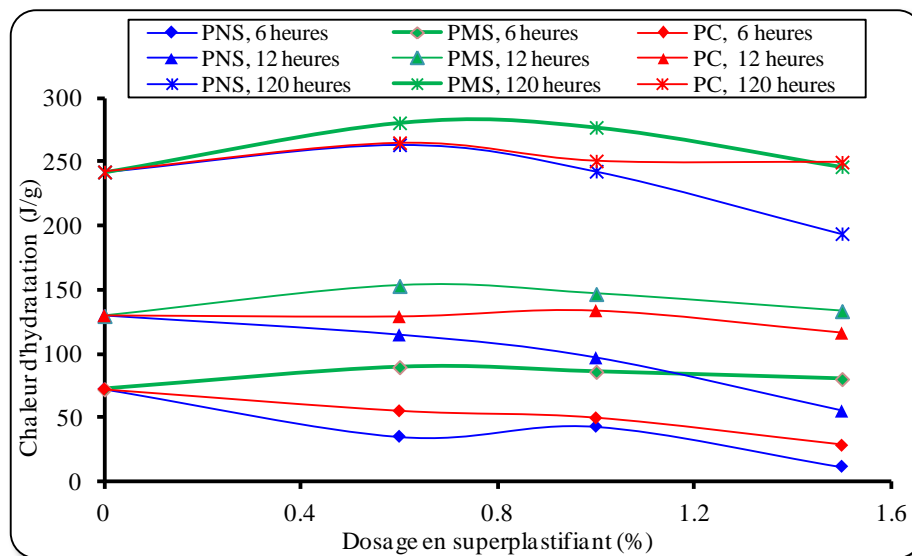


Figure 4. 8: Influence du type et du dosage en superplastifiant sur la chaleur d'hydratation des mortiers.

4.4. Résistance à la Compression

4.4.1. Effet du Polynaphtalène sulphonate (PNS)

La figure 4.9 montre la variation de la résistance à la compression en fonction du dosage en superplastifiant PNS. Il est clair que la valeur de la résistance à la compression du mortier témoin est bien supérieure à celles des échantillons avec superplastifiant pour tous les âges. A 1 jour, la résistance à la compression du mortier de ciment adjuvanté est pratiquement négligeable. Des résultats identiques ont été trouvés (Yousuf et *al.*2017) où la résistance diminue en présence d'un dosage excessif du superplastifiant PNS et la pâte n'a pas la force suffisante pour supporter la charge à 1 jour. D'autre part, une augmentation de la dose en PNS de 0,6% à 1,5% réduit la résistance à la compression à 90 jours de 35 MPa à 21 MPa. La valeur maximale, avec ce superplastifiant, reste 10 MPa inférieure à

celle du mortier témoin. Ce résultat confirme l'incompatibilité de cet adjuvant avec le ciment composé de calcaire qui se traduit par une diminution de l'ouvrabilité lorsque le dosage dépasse 0,6%. De plus, les résultats trouvés par Pirrazoli et al. (2005) ont conclu que l'hydratation de la pâte de ciment adjuvanté avec le superplastifiant PNS donne des produits d'hydratation de petit volume par rapport aux produits d'hydratation du mortier témoin.

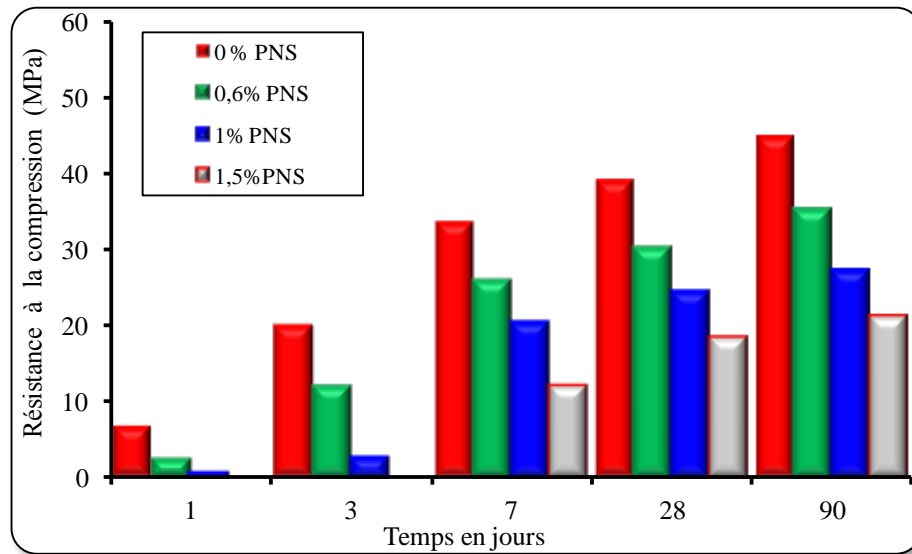


Figure 4.9: Variation de la résistance à la compression des mortiers adjuvantés en PNS.

4.4.2. Effet de la Résine mélamine (PMS)

A partir de la figure 4.10, on note que les valeurs de résistance à la compression enregistrées pour les mortiers adjuvés à 0,6% et 1% de PMS sont proches de celles données par le mortier témoin à tous les âges et ont tendance à être améliorées à long terme. À 90 jours, une diminution de la résistance à la compression du mortier est seulement 4% et 6% pour des mortiers adjuvantés avec 0,6% et 1% de PMS. Cependant pour un dosage élevé de 1,5%, la chute de la résistance atteint 21%. Cela peut être la conséquence de l'amélioration de l'ouvrabilité observée dans cette gamme de dosage. Ceci est conforme aux résultats de Brandstetr et al. (2001) où l'efficacité du superplastifiant à base de résine de mélamine est observée à de faibles concentrations (<1%) et la résistance élevée est obtenue avec juste un dosage de 0,5%.

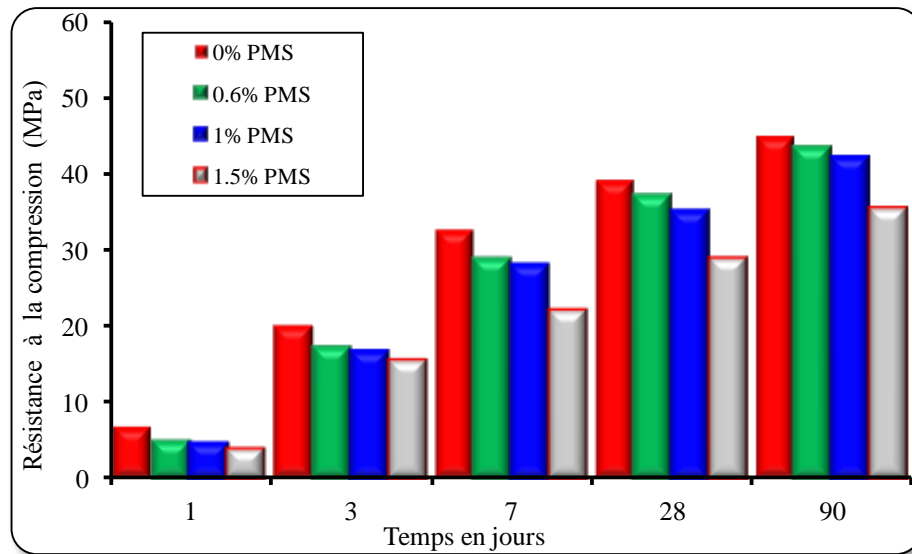


Figure 4.10: Variation de la résistance à la compression des mortiers adjuvantés en PMS.

4.4.3. Effet du Polycarboxylate

La figure 4.11, illustre la variation de la résistance à la compression en fonction du dosage de polycarboxylate. L'incorporation de polycarboxylate (PC) au mortier de ciment au calcaire améliore l'ouvrabilité et la résistance à la compression à tous les âges testés. A trois jours, les résistances à la compression des mortiers contenant 0,6%, 1% et 1,5% de PC augmentent respectivement de 5%, 4% et 8%. Cette augmentation s'améliore pendant l'hydratation et atteint 6%, 13% et 23% à 28 jours. Cela indique une compatibilité élevée du polycarboxylate (PC) avec ce type de ciment. Ceci est conforme aux résultats de Puertas et al. (2005), où l'utilisation d'un superplastifiant à base de polycarboxylate à faibles concentrations améliore la résistance à la compression en réduisant la porosité de la pâte. Cette résistance peut atteindre des valeurs plus élevées que celles obtenues pour un mortier témoin.

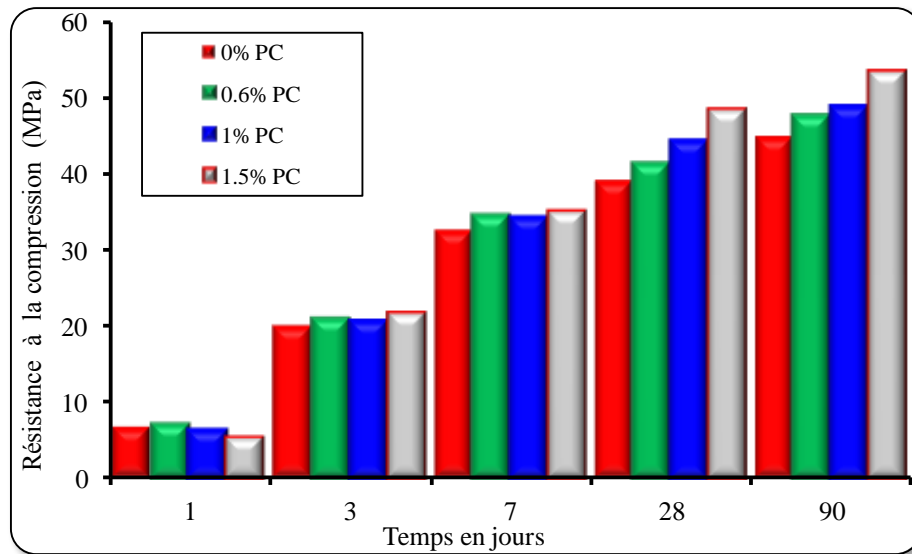


Figure 4.11: Variation de la résistance à la compression des mortiers adjuvantés en PC.

4.5. Corrélation des résultats

Pour analyser les résultats, une approche recommandée par la norme ASTM C1074-93 pour l'analyse du développement des propriétés du béton sous une cure isotherme a été utilisée. Il est montré que la cinétique des propriétés du mortier à une température constante peut être présentée par l'équation suivante :

$$X(t) = X_u \frac{t-t_0}{(t-t_0)+t_{50}} \quad (4.1)$$

Où:

- $X(t)$: représente la propriété du mortier à l'âge t .
- X_u : représente la valeur ultime de la propriété à long terme.
- t_0 : Le temps de début du développement de la propriété, il peut être égal à 0 pour la chaleur d'hydratation et les résistances mécaniques.
- t_{50} : l'âge qui correspond à 50% de la valeur ultime de la propriété.

Une analyse de régression avec la méthode des moindres carrés pour l'équation (4.1) a été utilisée pour déterminer les valeurs du meilleur ajustement de X_u et t_{50} pour chaque ensemble de données (Eren 2002, Ezziane et al. 2010).

La corrélation des résultats de la résistance à la compression et de la chaleur d'hydratation par régression linéaire donne les valeurs de l'âge t_{50} et les valeurs de propriété ultimes X_u pour chaque mélange. Les courbes tracées sur les figures 4.12 et 4.13. sont des échantillons représentatifs des courbes hyperboliques les mieux ajustées qui en résultent. On voit que l'équation (4.1) ajuste assez bien les données avec un coefficient de corrélation précis.

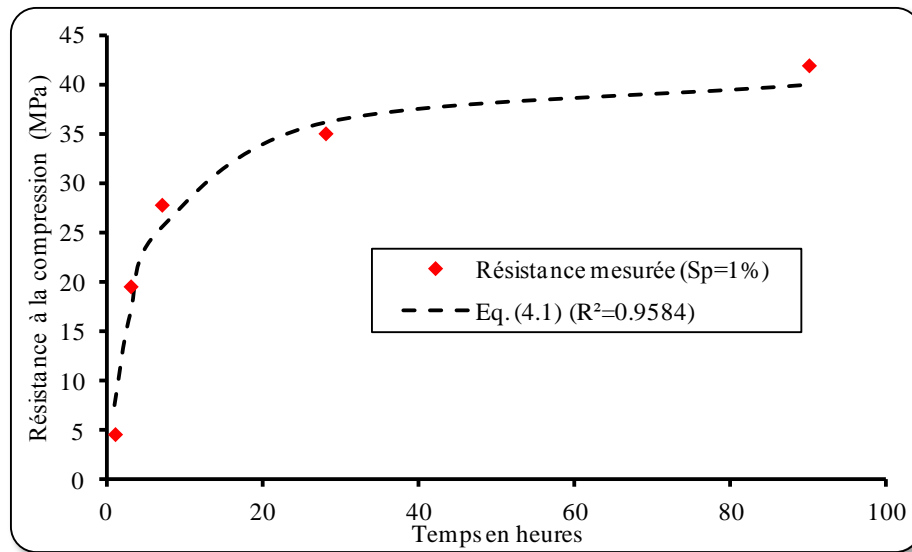


Figure 4.12: Variation de la Chaleur d'hydratation mesurée et calculée avec l'équation 4.2 pour un mortier adjuvanté avec 1% de PMS.

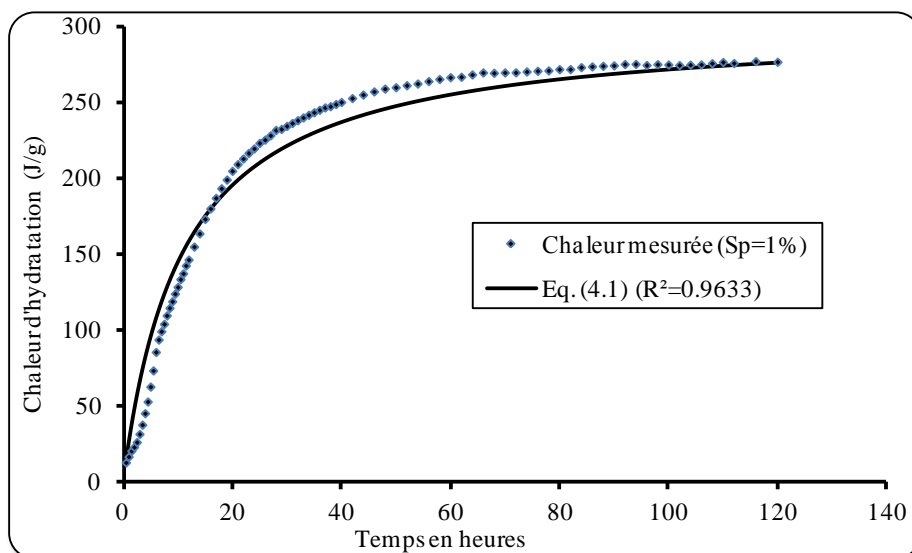


Figure 4.13: Variation de la résistance à la compression mesurée et calculée avec l'équation 4.2 pour un mortier adjuvanté avec 1% de PMS.

D'après ces résultats, il est clair que l'équation (4.1) surestime les valeurs ultimes. Pour cette raison, la corrélation des résultats des tests est effectuée en cherchant d'abord les valeurs ultimes de résistance à la compression avec uniquement les résultats au-delà de 7 jours et au-delà de 24 heures pour la chaleur d'hydratation. Les valeurs du demi-âge t_{50} seront déduites de toutes les valeurs en fixant les valeurs ultimes de résistance à la compression et de chaleur d'hydratation trouvées en premier. Toutes les valeurs trouvées, des valeurs ultimes et des demi-âges de plusieurs mélanges, sont illustrées aux figures 4.14 et 4.15.

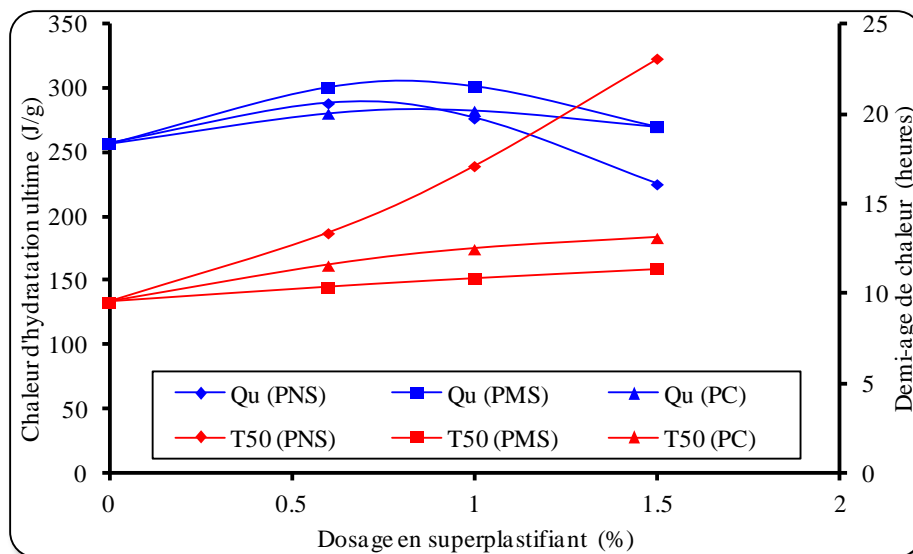


Figure 4.14: Chaleur d'hydratation ultime et demi-âge de chaleur selon le dosage en superplastifiant

D'après les résultats présentés sur la figure 4.14, il est clair que chaque superplastifiant provoque un retard dans le développement de l'hydratation. Les âges t_{50} augmentent linéairement avec l'augmentation du dosage du PMS et du PC alors que pour le PNS cette variation prend une forme polynomiale et l'effet retardateur est plus important. Pour un dosage à 1%, l'âge pour atteindre la moitié de la chaleur d'hydratation finale est de 17,1, 10,8 et 12,5 heures respectivement pour le PNS, le PMS et le PC.

La chaleur d'hydratation ultime libérée lors de l'hydratation du ciment est très affectée par le dosage et le type de superplastifiant. Le changement de ces valeurs ultimes prend une forme polynomiale selon chaque dosage de superplastifiant. L'effet PNS est optimal pour un dosage de 0,6% où la chaleur finale s'améliore de 12% tandis que pour des dosages élevés de 1,5% une baisse considérable est observée. La présence de PMS et PC donne un dégagement de chaleur d'hydratation supplémentaire par rapport au mortier

témoin pour tous les dosages utilisés. Avec un dosage de 1%, la chaleur d'hydratation finale augmente respectivement de 17% et 9% pour le mortier adjuvanté avec le PMS et le PC. De la même manière Mehdipour et al. (2017) ont conclu que le ciment au calcaire mélangé à un superplastifiant PC présentait une cinétique d'hydratation plus étendue, comme l'indique une plus grande intensité de chaleur au pic d'hydratation principal.

Les résistances ultimes à la compression obtenues pour chaque mortier ainsi que leurs cinétiques décrites par le demi-âge de résistance sont illustrées sur la figure 4.15. A partir de ces résultats, l'effet de chaque superplastifiant est illustré. Tel qu'il est rapporté par Zhang et al. (2016), la résistance à la compression au stade tardif (28 jours) était légèrement influencée par les dosages et le type de superplastifiants. Le PNS semble avoir un effet négatif sur la résistance ultime où la chute est proportionnelle au dosage utilisé.

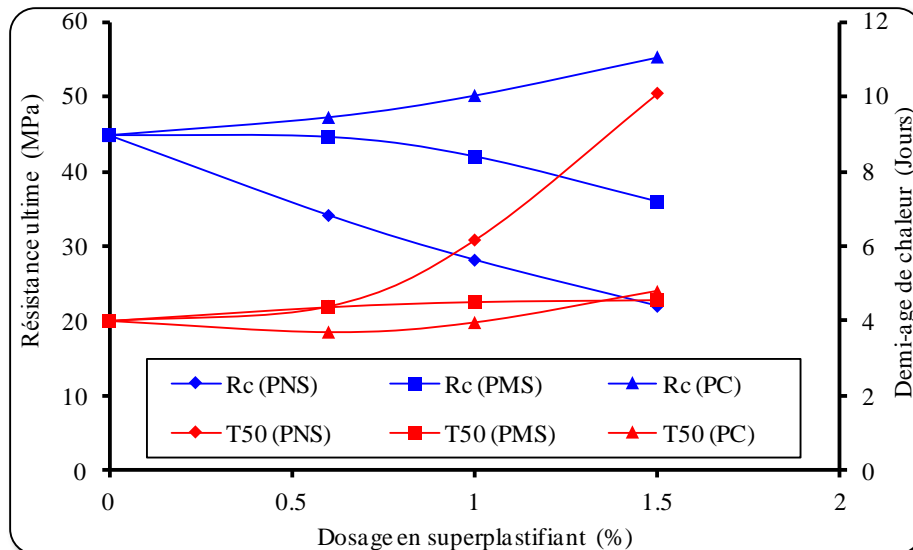


Figure 4.15: Résistance ultime à la compression et résistance à la moitié de l'âge selon le dosage en superplastifiant

Le PMS conserve un effet neutre jusqu'à un dosage de 0,6%, au-delà de ce dosage la résistance du mortier s'affaiblit. Les résistances ultimes sont grandement améliorées avec la présence du PC telle qu'une augmentation de 5%, 12% et 23% sont enregistrés lorsque le mortier est mélangé respectivement avec 0,6%, 1% et 1,5% de superplastifiant.

Le développement des résistances à la compression est le résultat combiné des produits d'hydratation et de la qualité de la microstructure de la pâte de ciment. Bien que le PNS ait un effet favorable sur la chaleur d'hydratation pour de faibles dosages, il provoque une forte dégradation de la porosité qui réduit la résistance à la compression du mortier.

Afin de mieux comprendre l'effet du superplastifiant sur les paramètres de l'équation (4.1), plusieurs relations ont été testées pour exprimer la variation X_u et t_{50} et la forme polynomiale a montré un haut degré de satisfaction, à partir duquel les valeurs X_u et t_{50} ont été exprimées comme suit :

$$X_u = a_1 S_p^2 + b_1 S_p + c_1 \quad (4.2)$$

$$t_{50} = a_2 S_p^2 + b_2 S_p + c_2 \quad (4.3)$$

Où :

a_1, b_1, c_1, a_2, b_2 et c_2 sont des coefficients qui seront déterminés en ajustant les résultats des tests pour chaque propriété et chaque superplastifiant.

S_p est le dosage de superplastifiant exprimé comme le rapport du poids du superplastifiant à celui du ciment.

Le tableau 4.1, récapitule les valeurs des paramètres trouvés par l'analyse de régression des données d'essai avec les équations (4.2) - (4.3). De l'équation (4.2) - (4.3) et en utilisant les paramètres indiqués dans le tableau 4.1, les valeurs ultimes du demi-âge peuvent être directement déterminées pour chaque type de mortier.

Tableau 4.1 : Paramètres calculés pour chaque type de superplastifiant des équations (4.2) et (4.3).

Paramètres	a_1	b_1	c_1	a_2	b_2	c_2
Eq. (4.2)	Chaleur d'hydratation ultime (Q_u , J/g)			Chaleur d'hydratation à mi-âge (t_{50} , heures)		
PNS	-78,13	97,44	256,5	3,59	3,92	9,50
PMS	-71,10	115,32	256,50	-0,15	1,44	9,50
PC	-33,81	59,55	256,50	-1,11	4,05	9,50
Eq. (4.3)	Résistance à la compression ultime (S_u , MPa)			Résistance à la compression à mi-âge (t_{50} , heures)		
PNS	2	-17	46.4	4	-0.1	3.92
PMS	-6	2.6	46.4	-2	2.5	3.92
PC	3	2.3	46.4	0.7	-0.26	3.92

Les figures 4.16, 4.17 et 4.18 illustrent la variation des chaleurs d'hydratation mesurées et calculées par l'équation (4.1) pour différents dosages de chaque superplastifiant utilisé. D'après ces résultats, on observe de fortes corrélations avec des coefficients proches de l'unité. Les chaleurs d'hydratation prédites par cette relation sont plus adaptées aux superplastifiants PMS et PC et à une teneur en superplastifiant autour du dosage de saturation (1%). En suivant la même procédure, les résistances à la compression des différents mortiers sont déterminées.

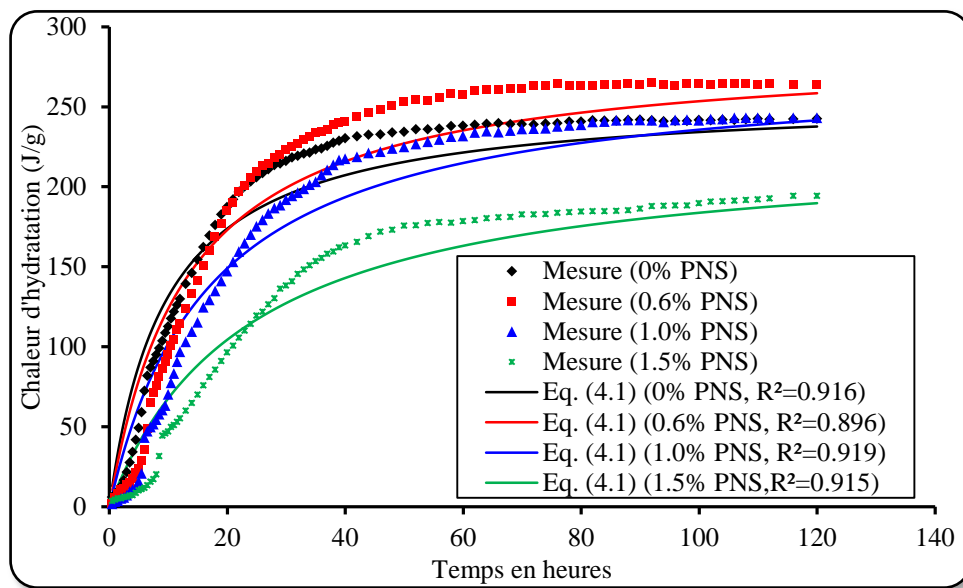


Figure 4.16: Évolution de la chaleur d'hydratation mesurée et prévue pour le mortier adjuvanté par le PNS.

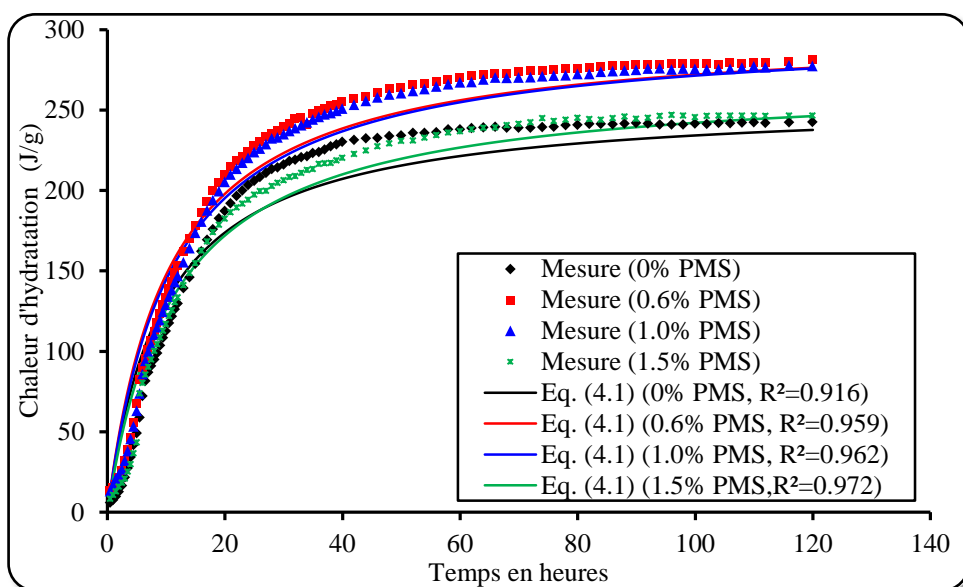


Figure 4.17: Évolution de la chaleur d'hydratation mesurée et prévue pour le mortier adjuvanté en PMS.

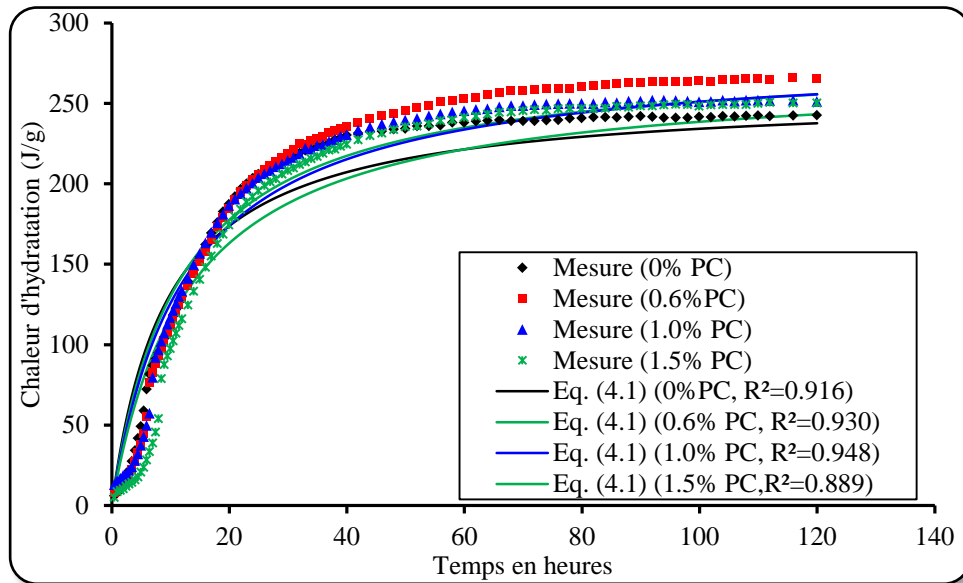


Figure 4.18: Évolution de la chaleur d'hydratation mesurée et prévue pour le mortier adjuvanté en PC.

Les figures 4.19 à 4.20, illustrent une comparaison des résultats des résistances à la compression mesurées et calculées par l'équation (4.1). Les résultats obtenus sont encourageants et témoignent de la fiabilité de la relation (4.2) pour prédire l'évolution de la résistance à la compression.

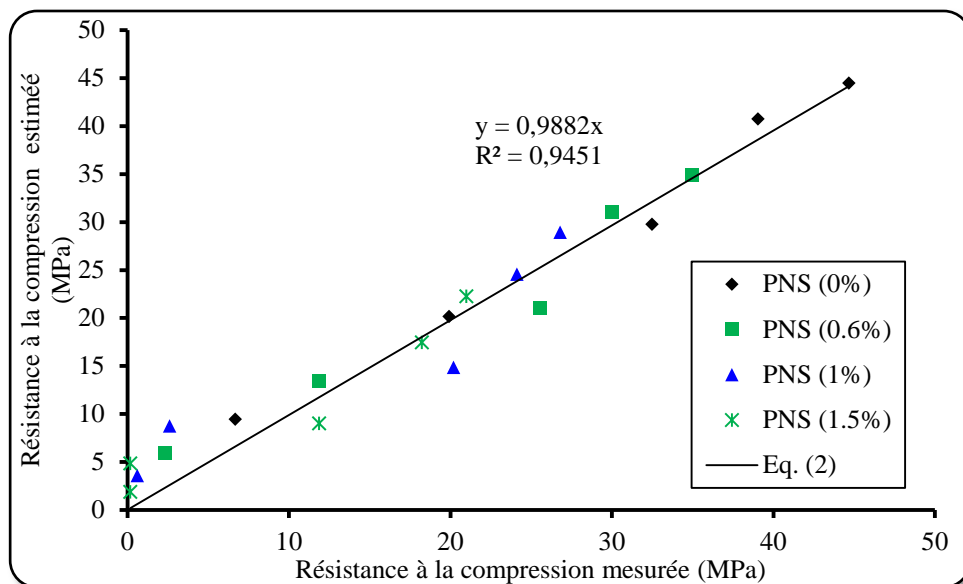


Figure 4.19: Comparaison entre la résistance à la compression mesurée et prévue d'un mortier avec PNS.

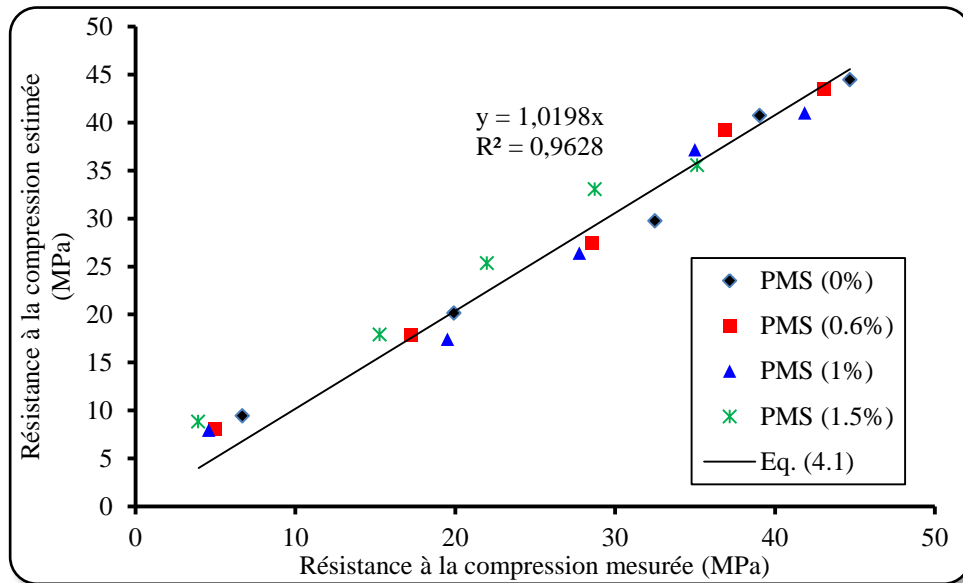


Figure 4.20: Comparaison entre la résistance à la compression mesurée et prévue d'un mortier avec PMS.

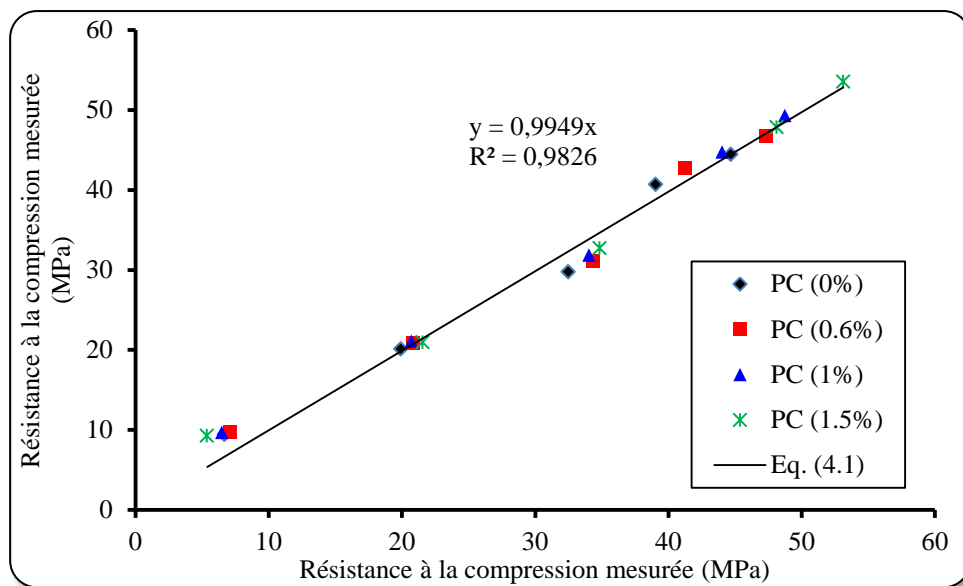


Figure 4.21: Comparaison entre la résistance à la compression mesurée et prévue d'un mortier avec PC.

4.6. Conclusion

Sur la base d'une étude expérimentale menée pour analyser l'effet du type de superplastifiant sur la chaleur d'hydratation et la résistance à la compression, les conclusions suivantes peuvent être tirées.

Il est évident que le type de superplastifiant et la nature du ciment influencent fortement l'efficacité et la compatibilité du mélange. Comme on peut le constater, la

fluidité d'un mortier adjuvanté par le polycarboxylate (PC) est supérieure à celle d'un mortier adjuvanté en PMS ou en PNS quel que soit le dosage utilisé.

Le ciment au calcaire a une ouvrabilité élevée lorsqu'il est mélangé avec 0,6% de PNS ou 1% de PMS, tandis que le polycarboxylate (PC) peut être le plus compatible avec ce type de ciment et plus efficace pour améliorer la fluidité de la pâte aux dosages utilisés.

Le superplastifiant Polycarboxylate s'avère le plus performant pour des dosages allant de 0.6% à 1.5%, avec un taux d'hydratation modéré comparé au superplastifiant Polymélamine résine (PMS) ou Polynaphtalène sulphonate (PNS).

L'incorporation de polycarboxylate (PC) au mortier de ciment améliore l'ouvrabilité et la résistance à la compression du mortier à tous les âges testés. Cela indique une compatibilité élevée du polycarboxylate (PC) avec ce type de ciment.

Chapitre 05

Effet de la finesse du ciment
et de la température
sur les propriétés des mortiers.

5.1. Introduction

Dans cette partie de la thèse, on expose les résultats de l'effet de la variation de la finesse du ciment au calcaire et de la température de cure et leur influence sur les mortiers à l'état frais et durci sont exposés. Le ciment au calcaire testé est broyé à différentes finesse et le mortier est confectionné avec différents dosage en polycarboxylates. Ces mortiers subissent une cure sous différentes température. Cette étude vise l'ouvrabilité, la prise, la chaleur d'hydratation et la résistance mécanique.

5.2. Affaissement

5.2.1. Effet de la finesse

Pour mieux comprendre le comportement rhéologique des mortiers sous l'effet de la finesse, on mesure l'affaissement de différents mortiers confectionné à partir d'un ciment de différentes finesse. De la figure 5.1, il est clair qu'une augmentation de la finesse augmente l'affaissement du mortier en lui offrant une ouvrabilité satisfaisante où le clinker adhère mieux au calcaire et la demande en eau diminue (Tsvivilis et *al.*1999). D'autre parts, les particules fines remplissent les vides et diminuent la porosité de la pâte, ce qui conduit à une augmentation de l'ouvrabilité car l'effet filler dépend de la finesse et du dosage en minéral (Kastis et *al.* 2006).

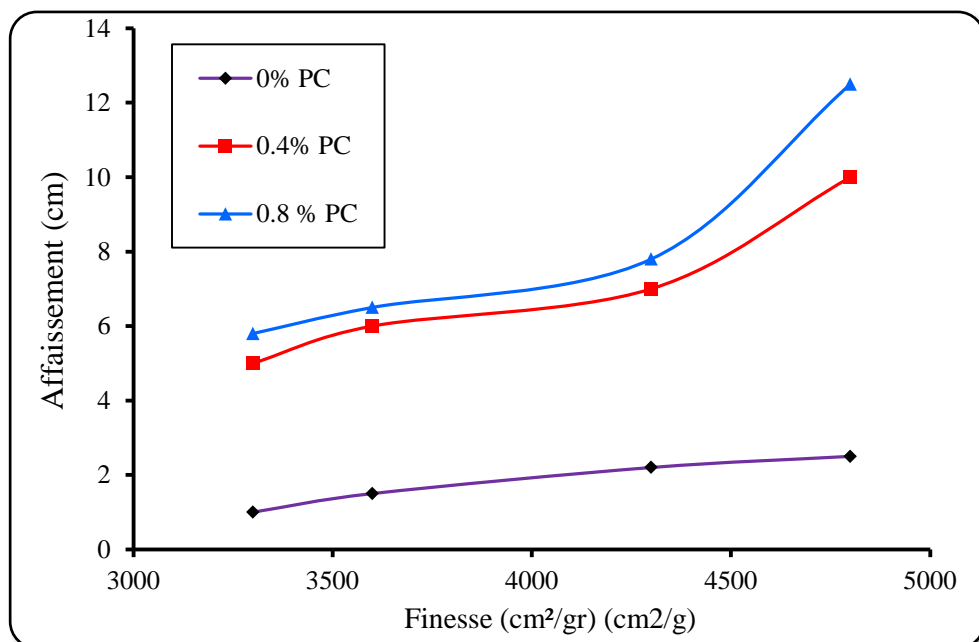


Figure 5.1: Effet de la finesse du ciment sur l'affaissement des mortiers.

5.2.2. Effet du dosage en polycarboxylate

La comparaison des courbes d'affaissement illustrées sur la figure 5.2, permet de constater qu'au fur et à mesure que le dosage en superplastifiant passe de 0 à 0.4% l'affaissement s'accroît de façon remarquable. Au-delà de ce dosage en superplastifiant (0,4%), l'affaissement mesuré commence à se stabiliser et sa variation avec le dosage s'affaiblit.

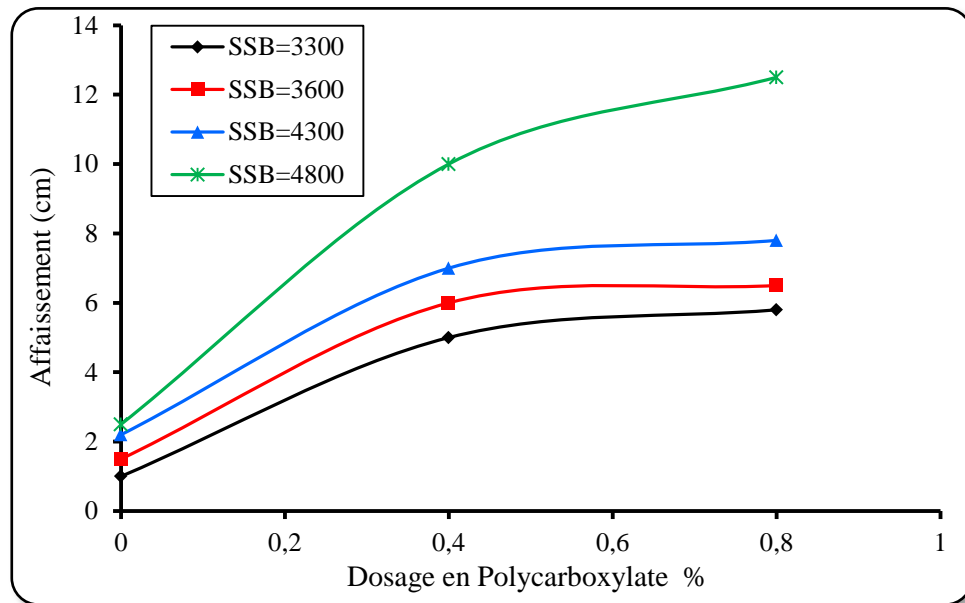


Figure 5.2 : Effet de la finesse du ciment et du dosage en polycarboxylate sur l'affaissement des mortiers.

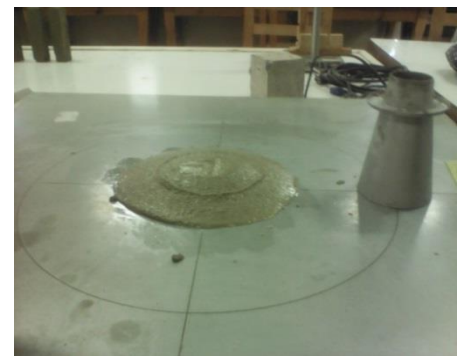
L'affaissement mesuré au mini-cône des mortiers augmente avec le dosage en superplastifiant. Par ailleurs, les mortiers adjuvantés à des dosages supérieurs (0.8% et 1.2%) présentent une ségrégation visible sous l'action de la gravité caractérisée par la formation d'un liseré riche en eau au pourtour de la galette d'étalement, cela est bien visible sur la figure 5.3.



Affaissement d'un mortier non adjuvanté



Etalement d'un mortier adjuvanté à 0.4% PC.



Etalement d'un mortier adjuvanté à 0.8% PC.

Figure 5.3 : Effet du dosage en PC sur l'affaissement et l'étalement des mortiers.

5.3. Rhéologie

Dans l'étude de la rhéologie, le mortier est considéré comme un ensemble de couches granulaires parallèles soumises à une contrainte tangentielle. Si une des couches du mortier se déplace par rapport à celle qui lui est sous-jacente en raison du frottement permanent sur les grains de la seconde couche, le mouvement est transmis partiellement à cette dernière en même temps que la vitesse de déplacement de la première couche diminue. Cet effet de retard, provoqué par la friction interne des grains de la couche sous-jacente sur celle de la couche supérieure, est appelé viscosité μ (Pa.s). Donc, la viscosité peut être définie comme la résistance au glissement d'un système soumis à une contrainte tangentielle.

Elle est caractérisée par un coefficient de viscosité qui joue un rôle essentiel dans la rhéologie des fluides. Pour certains fluides, sa connaissance suffit à caractériser de façon précise son comportement rhéologique (Courrazé et Grossiord, 2000).

5.3.1. Effet de la finesse du ciment

De la figure 5.4, on constate que le seuil de cisaillement croît lorsque la finesse augmente de 3300 cm²/g à 4800 cm²/g. Les mortiers à base de ciment à finesse élevée ont un seuil de cisaillement plus important que les mortiers confectionnés avec des ciments à faible finesse. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la finesse qui comble les vides dans la pâte cimentaire et augmente les forces de frottement entre les grains ce qui conduit à une augmentation du seuil de cisaillement dans la pâte.

D'autre part, la valeur de la viscosité d'un ciment plus fin est supérieure à celle d'un ciment à faible finesse. Cet effet sur les particules fines a également été étudié par Nawa et *al.* (1992) où la viscosité des pâtes de ciment accrue avec la fraction fine ($\leq 10 \mu\text{m}$) du ciment. Cette constatation est conforme aux résultats trouvés représentés sur la figure 5.5.

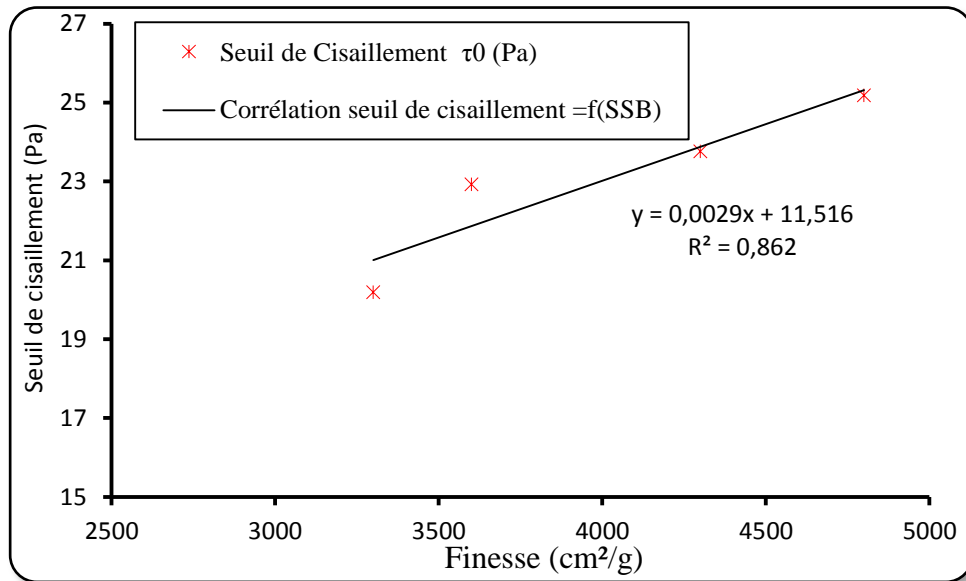


Figure 5.4 : Effet de la finesse du ciment sur le seuil de cisaillement des mortiers.

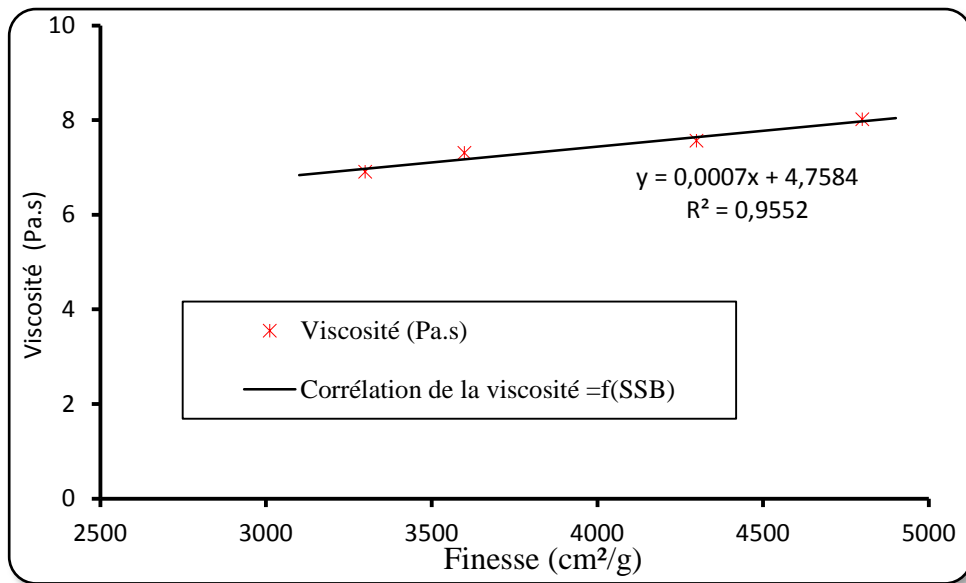


Figure 5.5: Effet de la finesse du ciment sur la viscosité des mortiers

5.3.2. Effet du dosage en polycarboxylate

La figure 5.6, montre la variation du seuil de cisaillement τ_0 des mortiers en fonction du dosage en Polycarboxylate et de la finesse du ciment. La comparaison du comportement rhéologique des différents mortiers permet de constater en premier lieu que le mortier adjuvanté présente des taux de cisaillement significativement plus faibles que les

mortiers non-adjuvantés. Ceci est inhérent avec le rôle dispersant de l'adjuvant et la diminution des forces de frottement entre les grains lors du cisaillement qu'il engendre.

Au-delà de certain dosage en polycarboxylate (0,4%), l'effet de la finesse disparaît et tous les ciments convergent vers le même seuil. A ce stade le comportement rhéologique du mortier présente des contraintes de cisaillement faibles et qui varient peu en fonction du dosage.

La différence de comportement entre le mortier adjuvanté et celui non adjuvanté peut facilement être expliquée maintenant si l'on tient compte du phénomène de ségrégation dans le rhéomètre. En effet, la ségrégation du mortier adjuvanté commence dès sa mise en place dans le rhéomètre et est d'autant plus forte que le taux de cisaillement dans le rhéomètre est faible.

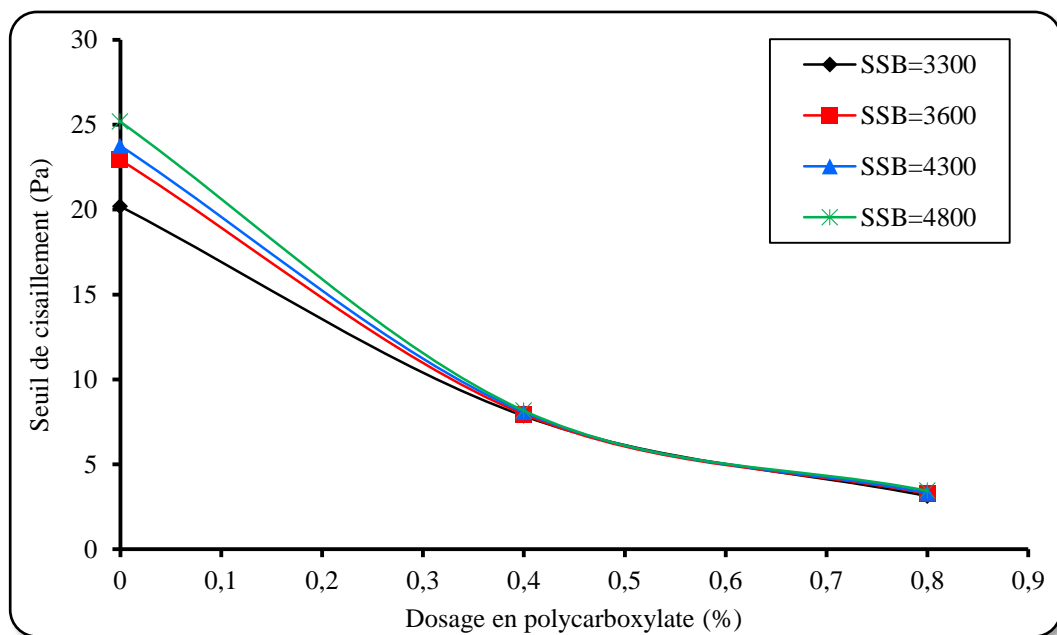


Figure 5.6 : Effet du dosage en Polycarboxylate sur le seuil de cisaillement des mortiers.

D'autre part, les résultats portés sur la figures 5.7, montrent une chute considérable de la valeur de viscosité lorsque le dosage en polycarboxylate augmente, cette chute est autant plus significative pour un dosage supérieur à 0.4%. Ce résultat s'aligne aux travaux de Puertas et al. (2005) qui ont trouvé qu'un dosage de 0.3% de PC réduit à une contrainte tangentielle de la pâte de 70% suivie par une diminution de la viscosité de la pâte. Ceci peut être dû à l'augmentation du montant de superplastifiant adsorbé lorsque la finesse du ciment augmente.

Golaszewski et Szwabowski (2004) ont conclu que le type de superplastifiant et sa structure moléculaire influence l'état rhéologique des pâtes de ciments et que les superplastifiants à base de polycarboxylate étaient plus efficaces que les superplastifiants à base de naphthalène.

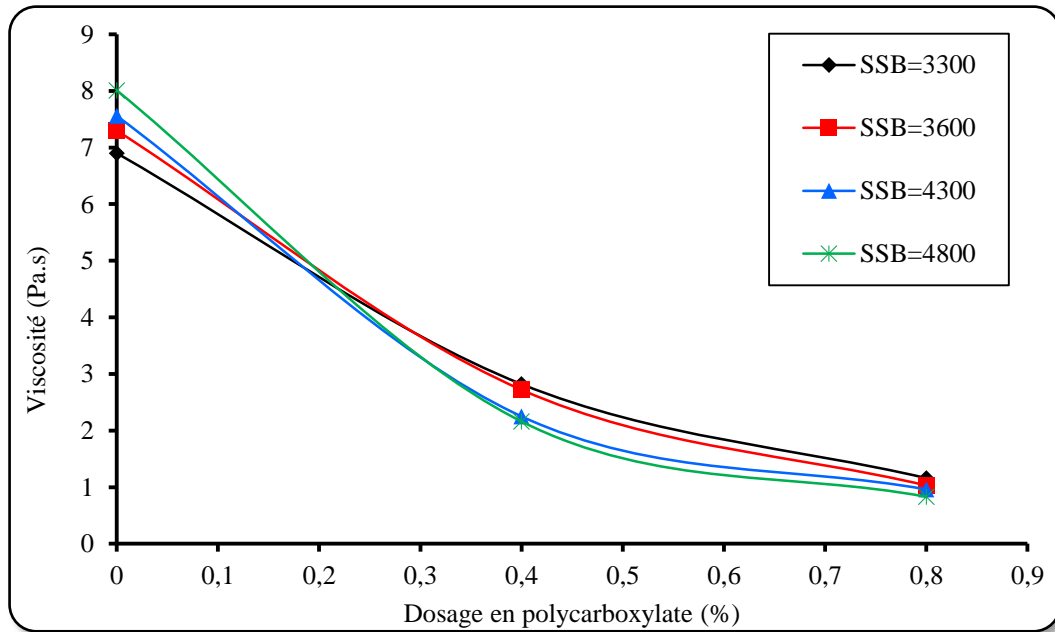


Figure 5.7 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la viscosité des différents mortiers.

5.4. Temps de prise

5.4.1. Effet de la finesse

Les résultats du temps de prise des différents mortiers confectionnés avec des ciments de différentes finesses sont illustrés par la figure 5.8. Lorsque la finesse du ciment passe de 3300 cm^2/g à 4800 cm^2/g , le temps de prise se raccourcit de 40 minutes dû au remplissage des vides par les particules fines du ciment ce qui diminue la demande en eau et accélère la prise du ciment. Une augmentation de la finesse du ciment accélère la prise due à l'hydratation rapide et à la formation précoce des hydrates causée par les grains fins du ciment. Ceci est conforme aux résultats trouvés par d'autres chercheurs (Regourd 1982, Lin et Meyer 2009, Rahal et al. 2011) où un ciment broyé à 5000 cm^2/g s'hydrate plus rapidement qu'un ciment broyé à 3500 cm^2/g parce qu'il présente une plus grande surface libre à l'action de l'eau.

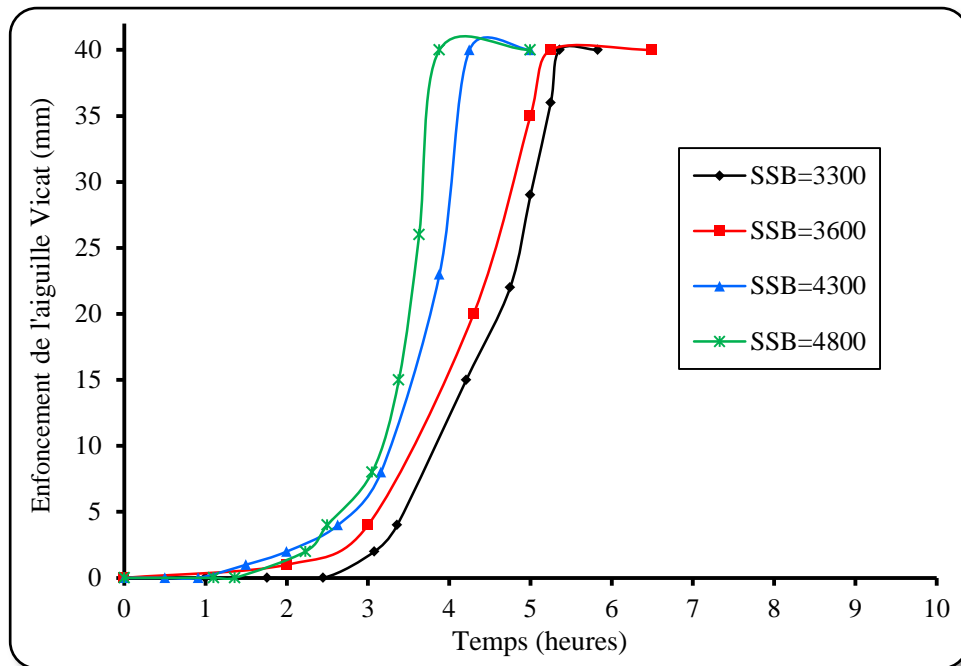


Figure 5.8 : Effet de la finesse du ciment sur la prise d'un mortier sans superplastifiant.

5.4.2. Effet du dosage en Polycarboxylate

Les mortiers adjuvantés par le Polycarboxylate prolongent le temps de prise par rapport aux mortiers sans superplastifiant comme c'est illustré sur la figure 5.9. La présence d'un superplastifiant garde les grains de ciment dispersés et engendre un retard de l'enclenchement de la réaction d'hydratation. Même en augmentant la finesse, l'effet dispersif du polycarboxylate reste toujours prépondérant où juste une légère réduction de temps de prise est observée lorsque la finesse passe de 3300 à 4800 cm^2/g .

Le retard de la prise est dû certainement à l'effet de dispersion du polycarboxylate (PC) composé de longues chaînes moléculaires qui couvrent les grains de ciments et affaiblit l'accessibilité des minéraux aux sites anioniques du PC. En outre les molécules du polycarboxylate préfèrent s'attacher au C_3A et C_4AF et à leurs produits d'hydratation, et retardent l'hydratation des C_3S et la formation des CSH et CH. Zingg et al. (2009) ont observé qu'après l'ajout de 0.2% d'un polycarboxylate, la formation de portlandite a débuté après 18 heures d'hydratation, par contre pour un ciment ordinaire sans superplastifiant elle a commencé juste après 4 heures.

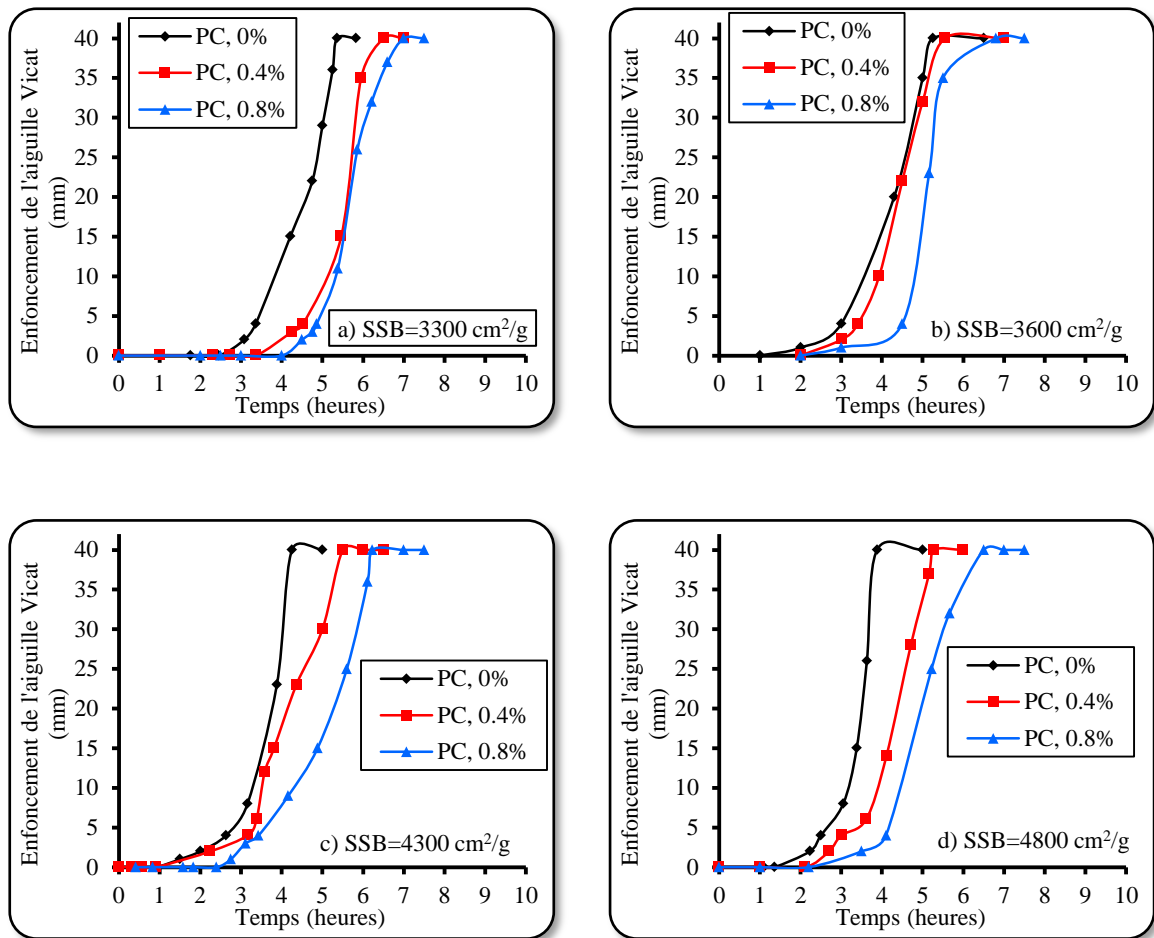


Figure 5.9: Effet du dosage en polycarboxylate sur le temps de prise des mortiers à base de différentes finesses de ciment.

5.4.3. Effet de la température de cure

Il est connu que l'élévation de la température accélère l'hydratation du ciment et raccourcit le temps de prise des ciments. L'augmentation de la température de cure de 20°C à 60°C a accéléré le début et la fin de prise comme le montre le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Variation du temps de prise des mortiers sous l'effet de la température.

Température de cure	20°C		40°C		60°C	
	Temps en minutes					
Temps de prise	Début de prise	Fin de prise	Début de prise	Fin de prise	Début de prise	Fin de prise
Mortier de ciment au calcaire	202	320	185	270	105	170

Ce résultat s'aligne aux travaux de recherche de Ezziane et *al.* (2010), où l'élévation des températures a enregistré un raccourcissement dans le temps de prise pour tous les mortiers à base de ciment contenant différents dosages en calcaire, en pouzzolane naturelle ou en laitier.

La prise est généralement influencée par les effets physiques des ajouts ou l'effet de dilution joue un rôle important pour le prolongement du temps de prise. Par contre les effets filler du calcaire contribuent à accélérer le taux d'hydratation, ce qui engendre une accélération de la prise, cette activité est beaucoup plus significative lorsque la température de cure est élevée.

5.5. Chaleur d'hydratation

5.5.1. Effet de la finesse

D'après les résultats illustrés à la figure 5.10, on constate que l'augmentation de la finesse fait augmenter la chaleur d'hydratation dégagée pour tous les mortiers testés. Pour le même dosage de superplastifiant, la chaleur d'hydratation dégagée pour les ciments fins reste toujours plus élevée que celle d'un mortier à base de ciment à finesse modérée.

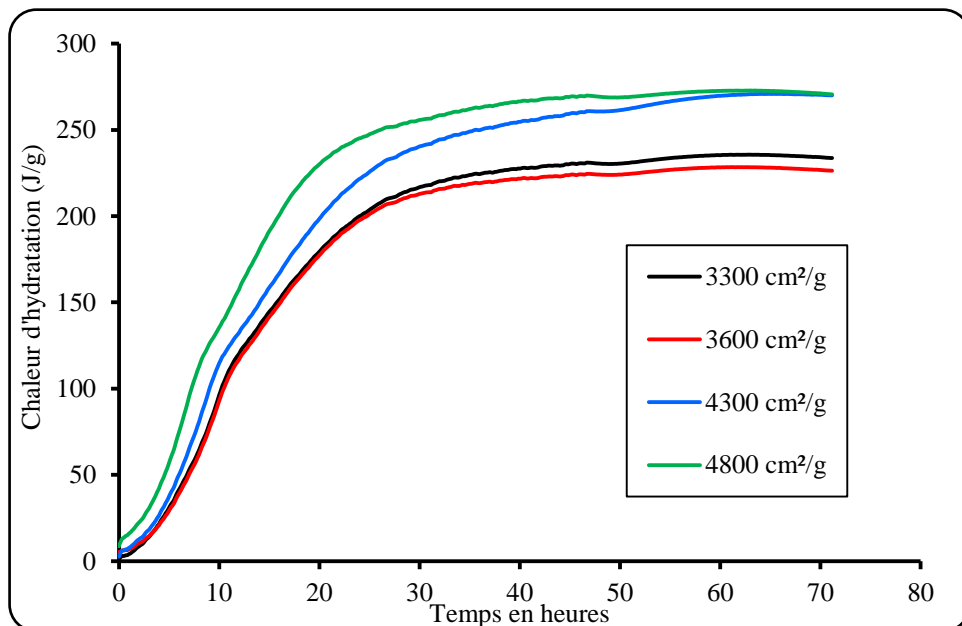


Figure 5.10 : Chaleur d'hydratation des mortiers non adjuvés en fonction de la variation des finesesses ($T=20^{\circ}$).

Un ciment fin possède une grande surface spécifique avec une large surface de contact avec l'eau ce qui augmente le taux d'hydratation, ainsi les produits hydratés seront

de faible épaisseur autour des particules de ciment anhydre et causent une élévation du degré d'hydratation (Lin et Meyer, 2009). La variation de la morphologie de l'étringite dépend de la surface spécifique du clinker car l'augmentation de la surface spécifique augmente la quantité de C_3A disponible à réagir avec l'eau de gâchage (Robert et *al.* 2008). Ce résultat s'aligne aux travaux de recherche de (Termkhajornkit et Barbarulo, 2012) où l'augmentation de la finesse a augmenté le degré d'hydratation des mortiers testés.

Les résultats des flux de dégagement de chaleur enregistrés sont représentés sur la figure 5.11. Il s'avère que la finesse du ciment accélère l'hydratation en augmentant l'intensité du flux et faisant avancer son apparition. Un ciment d'une finesse de $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ engendre pic de chaleur de 18.7 J/g/h à 10.2 heures alors qu'un ciment plus fin possède un pic de 22.73 J/g/h qui apparaît juste après 7 heures d'hydratation.

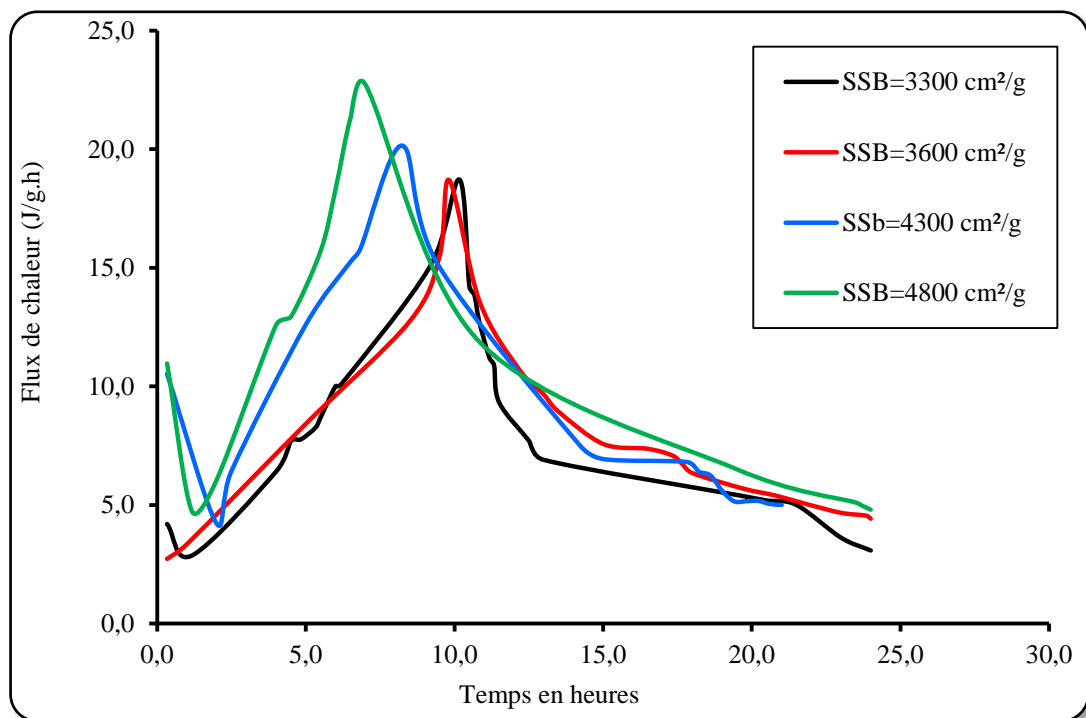


Figure 5.11 : Flux de chaleur dégagée durant le premier jour pour différents ciments.

5.5.2. Effet du dosage en Polycarboxylate

D'après les résultats trouvés sur la figure 5.12, l'ajout de polycarboxylate PC aux mortiers de ciment augmente significativement la chaleur d'hydratation dégagée surtout pour un dosage de 0.8% PC pour toutes les finesse utilisées.

Il est connu que les molécules de superplastifiant entravent la diffusion de l'eau et des ions Ca^{+2} à l'interface du ciment solution. Les ions Ca^{+2} forment une couche avec les molécules de superplastifiant et empêchent la croissance et la nucléation des espèces riches en Ca^{+2} . En ajoutant le polycarboxylate au ciment portland, il a été remarqué que l'apparition des pics est retardée avec une magnitude qui augmente avec le dosage (Purtas et al. 2005). Ce résultat est compatible aux résultats trouvés par Zhao et al. (2017), qui ont observé que pour un échantillon de ciment contenant un superplastifiant PC, le temps nécessaire pour l'apparition du pic exothermique maximal est prolongé que pour un échantillon de ciment sans Polycarboxylate. Ceci est principalement attribué à l'interaction entre les molécules de PC et Ca^{2+} , conduisant à une concentration plus forte de Ca^{2+} dans le système qui empêche l'hydratation en phase solide (Uchicawa et al.1997, Anagnostopoulos 2014).

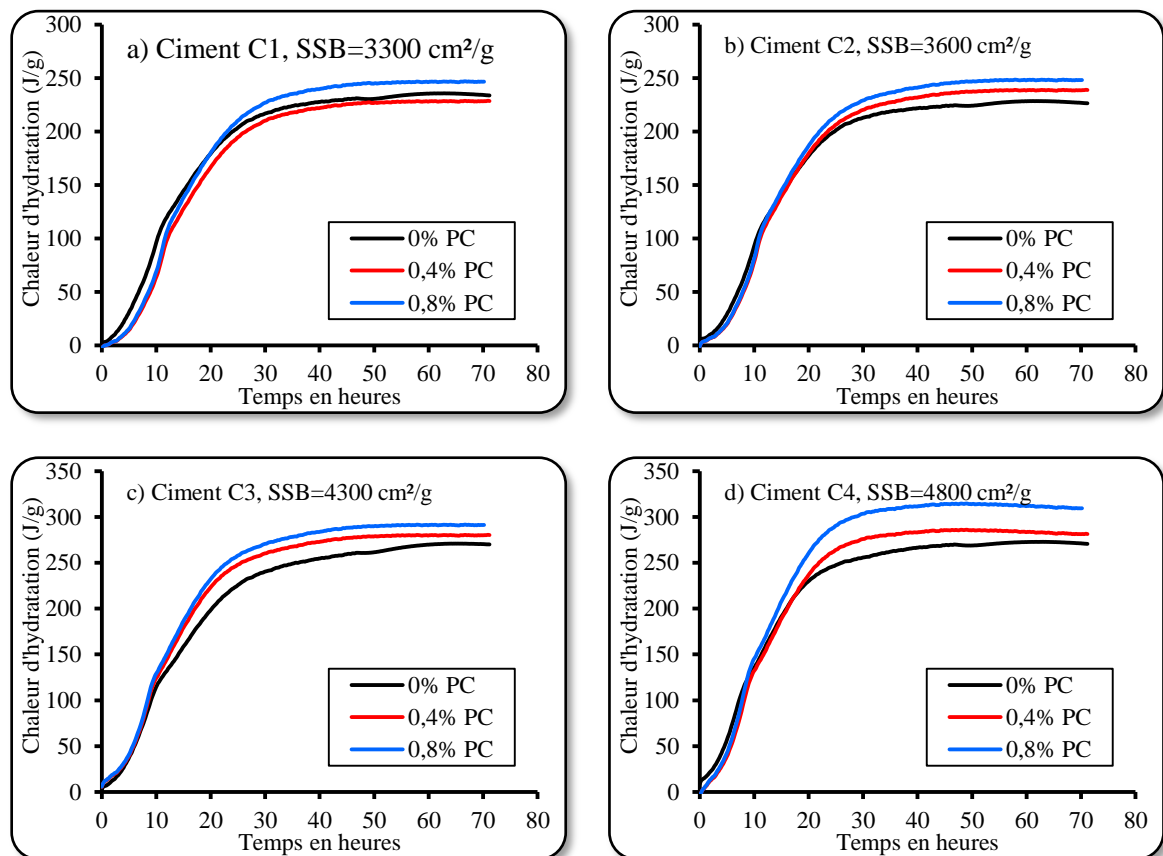


Figure 5.12 : Effet du dosage en PC sur l'hydratation d'un ciment à différentes finesses.

5.5.3. Effet de la température

Les résultats de la figure 5.13 montrent que l'augmentation de la température de cure influence beaucoup la chaleur d'hydratation dégagée. Pour des températures élevées (40°C et 50°C) les mortiers confectionnés avec du ciment au calcaire ont enregistré un

dégagement de chaleur important. D'autre part, on constate qu'une élévation de la température augmente la quantité de chaleur dégagée pour tous les mortiers testés.

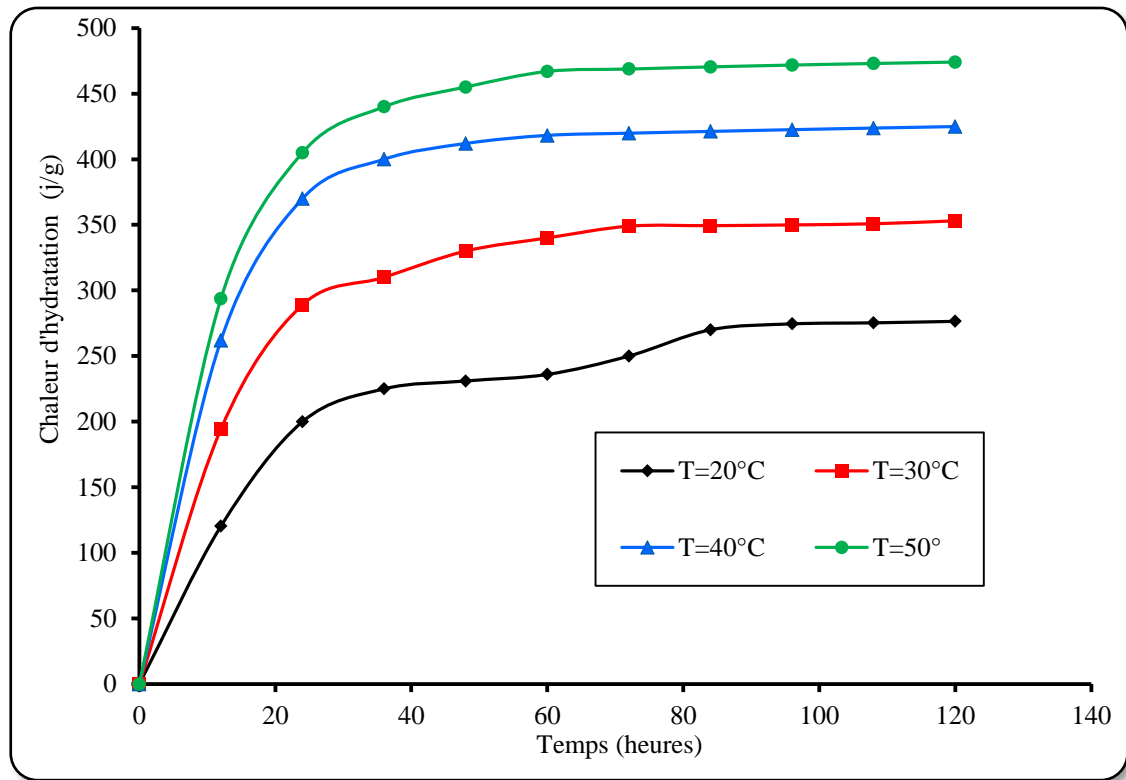


Figure 5.13 : Effet de la température sur la chaleur d'hydratation des mortiers à base de ciment au calcaire sans superplastifiant.

L'élévation de la température des mortiers confectionnés à base de ciment au calcaire augmente la magnitude du flux de chaleur et accélère son apparition comme cela est illustré sur la figure 5.14. Ce résultat est compatible avec les résultats de plusieurs chercheurs (Lin et Meyer, 2009), où l'élévation de la température a augmenté le taux de réaction de l'hydratation. En parallèle, la densité des produits d'hydratation croît et ralentit la circulation de l'eau libre. Par conséquent, pendant la période tardive, le taux d'hydratation est plus faible à des températures élevées et le degré d'hydratation peut donc également être plus faible. En outre (Ukrainczyk, 2010) a révélé qu'une augmentation de la température de 5 à 10°C augmente le flux maximal de la chaleur d'hydratation ainsi que le degré d'hydratation final.

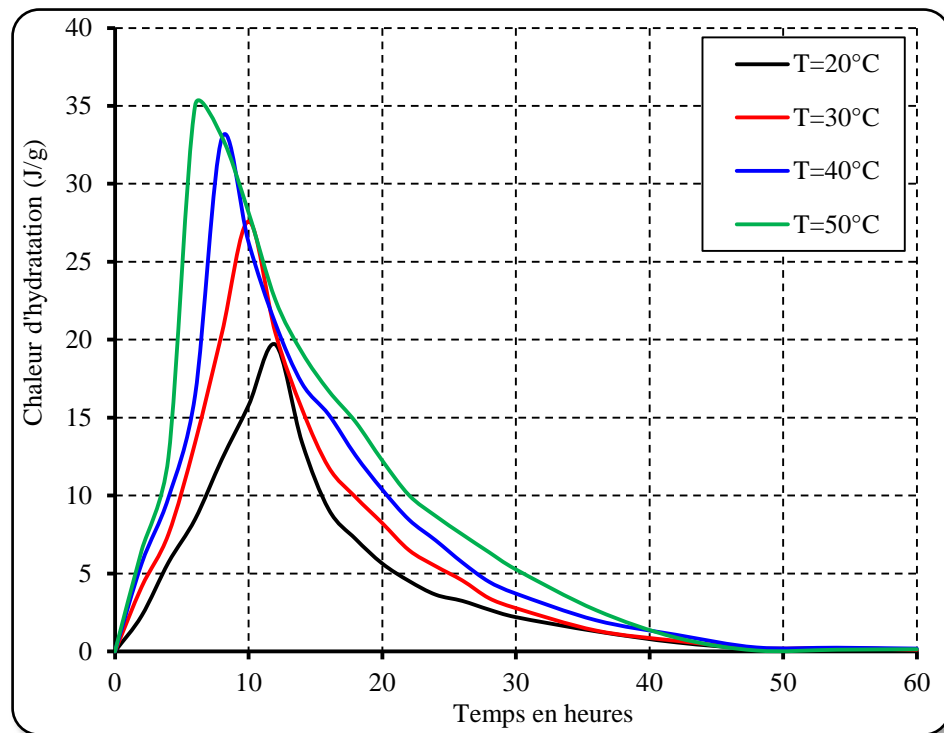


Figure 5.14 : Effet de la température sur le flux de chaleur des mortiers à base de ciment au calcaire.

5.6. Résistance à la compression

5.6.1. Effet de la finesse

De la figure 5.15, On observe que la valeur de la résistance à la compression du mortier à base de ciment fin est beaucoup plus élevée que celle d'un mortier à base de ciment à gros grains. Les ciments fins s'hydratent rapidement où le clinker adhère mieux au calcaire (Tsvilis et *al.*1999), ce qui accélère la formation des hydrates et offre à la matrice cimentaire une meilleure résistance mécanique à la compression. Ceci a été confirmé par Semsi et Hazan en 2012, où l'augmentation de la finesse a considérablement augmenté le développement de la résistance mécanique pour trois différents mortiers contenant 5% ,10% et 15% de cendres volantes.

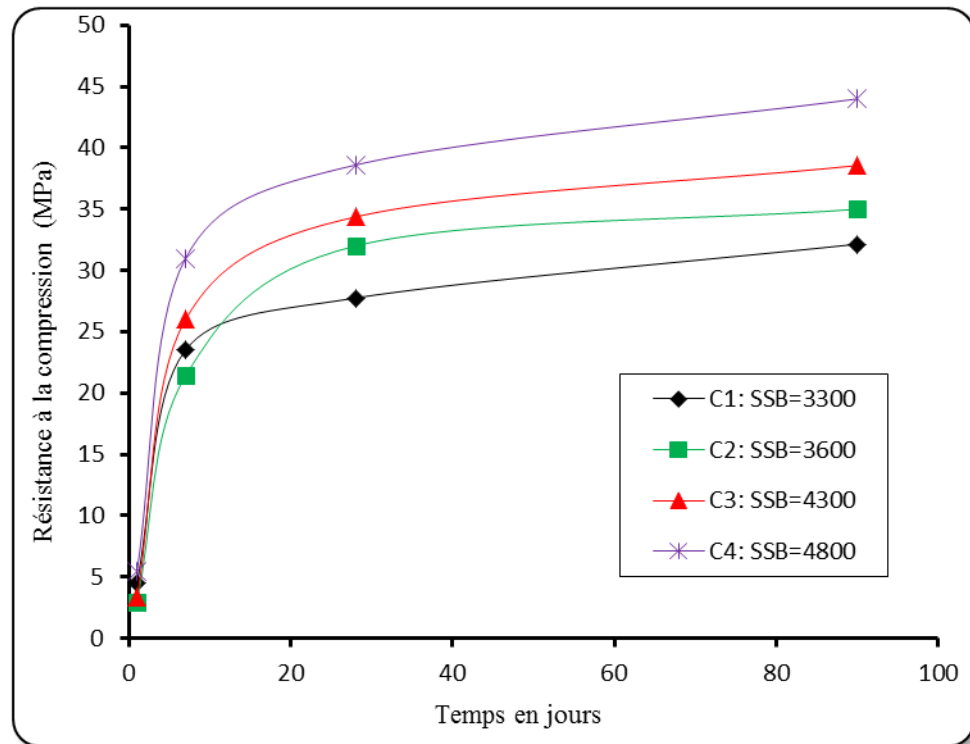


Figure 5.15 : Effet de la variation de la finesse sur l'évolution de la résistance mécanique des mortiers.

5.6.2. Effet du dosage en Polycarboxylate

La présence des superplastifiants dans la composition des mortiers et bétons donne un grand pouvoir de dispersion des grains et favorise le contact direct avec l'eau de gâchage ce qui augmente la quantité des hydrates formés. D'après les résultats illustrés sur les figures 5.16, 5.17, 5.18 et 5.19, on peut constater qu'au jeune âge les valeurs de la résistance des mortiers non adjuvantés sont presque similaires à celles du mortier adjuvanté, mais après 28 jours l'effet du superplastifiant améliore les propriétés mécaniques du mortier en enregistrant des résistances mécaniques importantes surtout pour les dosages en PC de 0.4% et 0.8%.

La résistance à la compression du mortier de ciment adjuvanté est pratiquement faible, d'après Yousuf et *al.* 2017, la résistance diminue en présence d'un dosage excessif du superplastifiant et la pâte n'a pas la capacité suffisante pour supporter la charge à 1 jour.

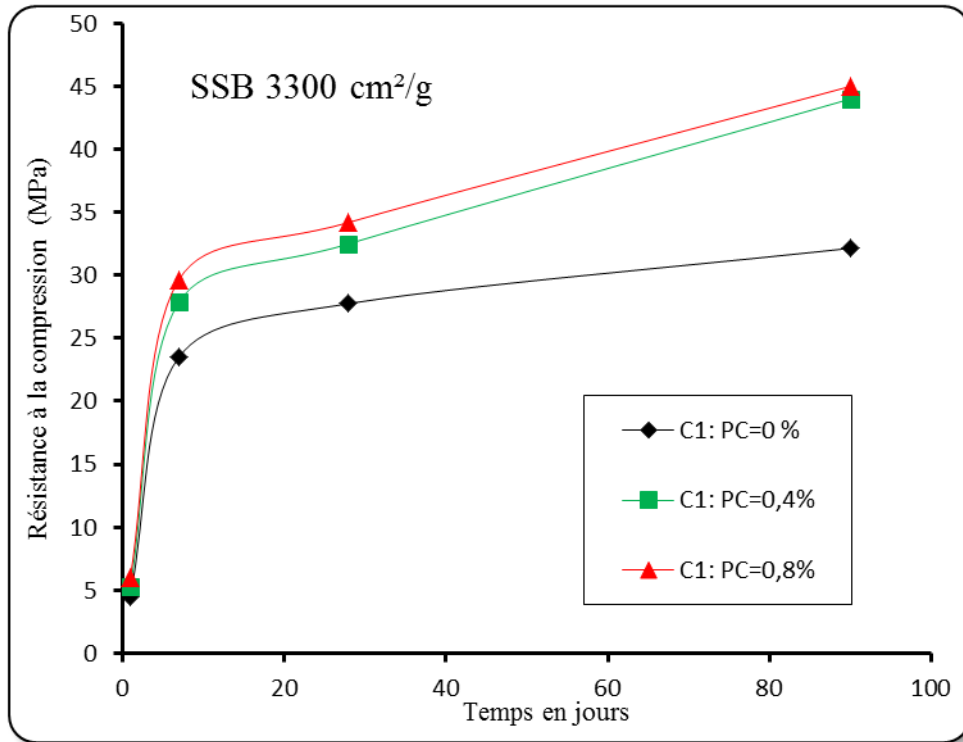


Figure 5.16 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 3300 cm²/g

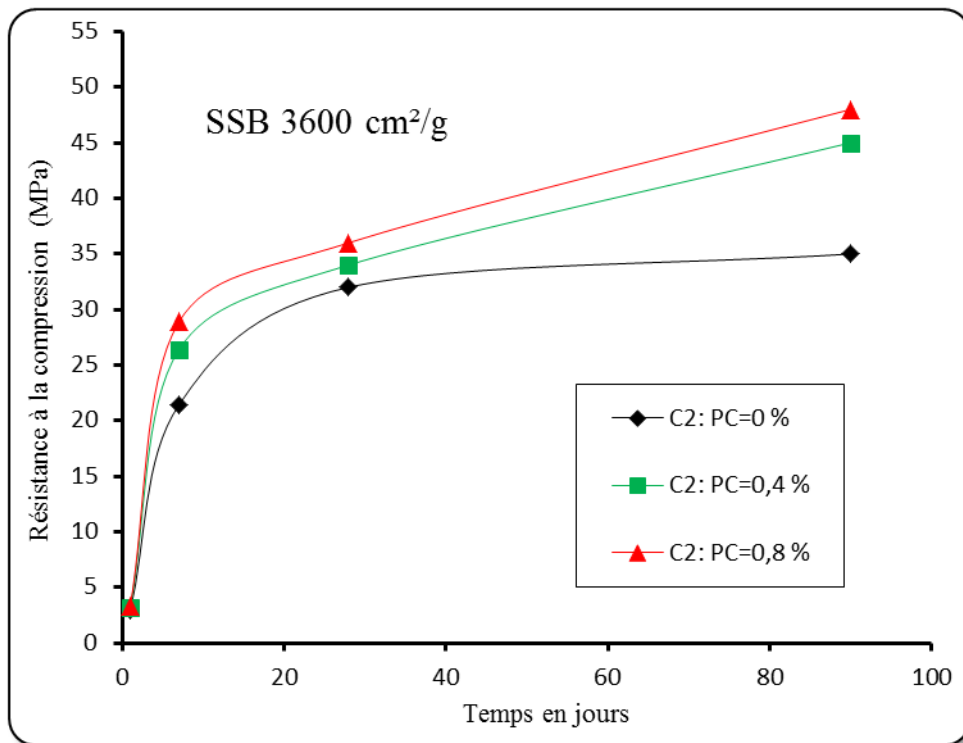


Figure 5.17: Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 3600 cm²/g.

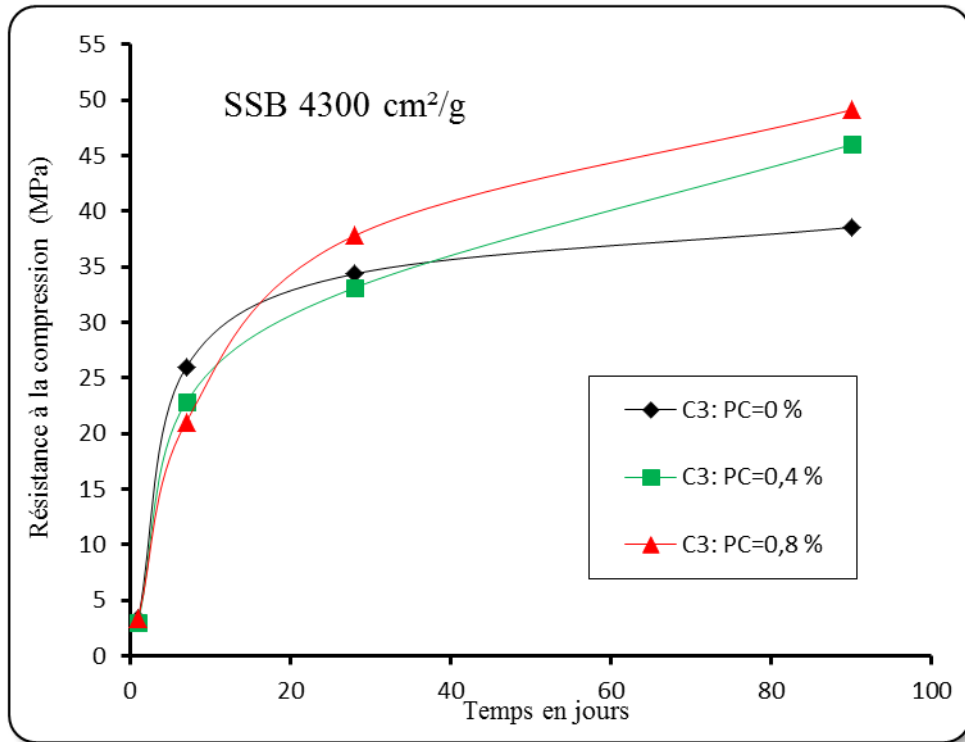


Figure 5.18 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 4300 cm²/g.

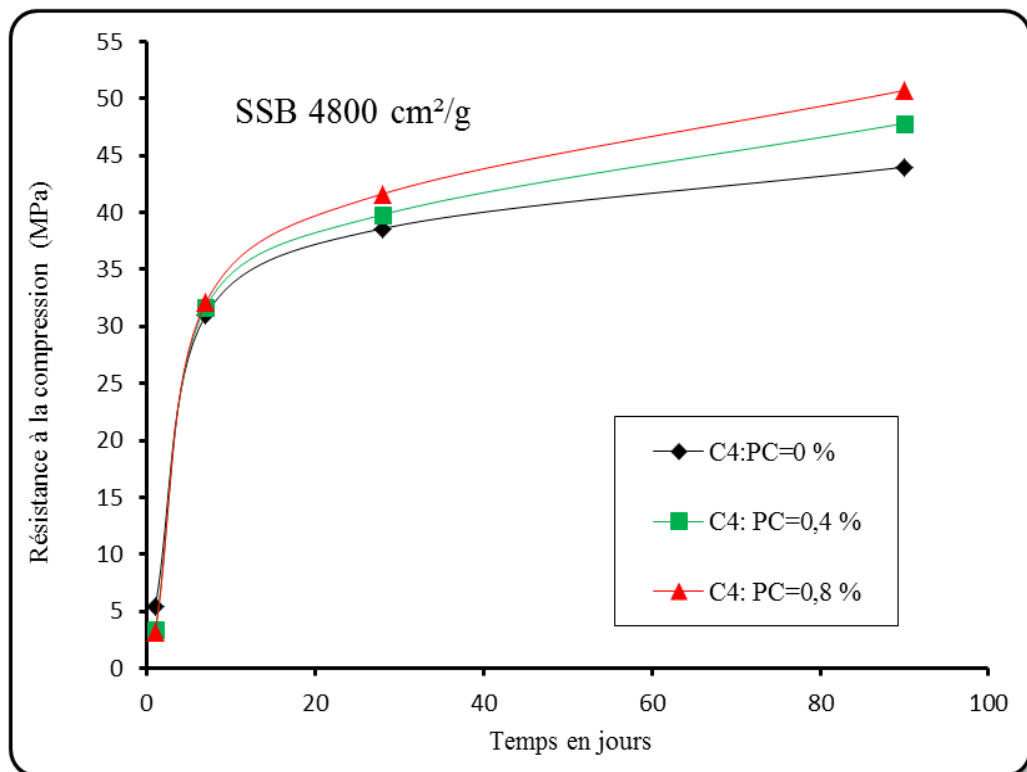


Figure 5.19 : Effet du dosage en polycarboxylate sur la résistance mécanique des mortiers de finesse de ciment 4800 cm²/g.

5.6.3. Effet de la température

La variation de la résistance mécanique des différents mortiers sous l'effet de la température a été illustrée par la figure 5.20. Il est clair qu'une élévation de la température accélère le développement des résistances mécaniques pour tous les échantillons testés dès le jeune âge et jusqu'à 90 jours pour les températures 20°C et 40 °C. Cependant pour une température de 60° C, le développement des résistances est plus significatif dès le premier jour et jusqu'à 7 jours. Au-delà de cet âge, les valeurs des résistances mécaniques se rapprochent et croient à vitesse très lente dû à l'augmentation accrue de la température qui engendre une dessiccation rapide de la matrice cimentaire provoquant ainsi une chute de résistance. La formation rapide des hydrates causée par l'élévation de la température engendre une amélioration des résistances mécaniques au jeune âge. A long terme, les hydrates formés n'auront pas le temps pour s'arranger et leurs formes crée une porosité élevé dans la matrice ce qui fait chuter les résistances mécanique.

Ce résultat est compatible à celui trouvé par (Wojciks, 2003). Le ciment est très affecté par l'élévation de température qui joue un rôle fondamental dans la microstructure de la pâte et dans l'évolution des résistances mécaniques. Les qualités du ciment durcissant sous une température élevée sont souvent dépendantes du type de ciment, de sa finesse et du rapport E/C.

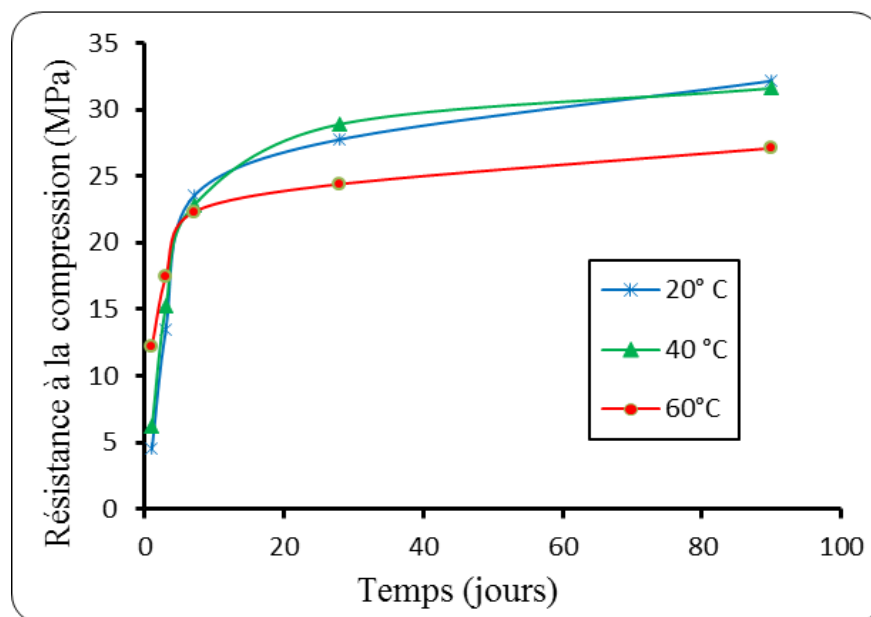


Figure 5.20 : Effet de la température sur la résistance mécanique des mortiers.

5.7. Conclusion

D'après les essais effectués au laboratoire et les résultats obtenus, nous avons conclu que les propriétés rhéologique calorifiques et mécaniques sont largement influencés par :

- La finesse du ciment.
- La nature du superplastifiant et du dosage utilisé.
- La température ambiante.

Le superplastifiant Polycarboxylate s'avère le plus performant pour des dosages allant de 0.4% à 0.8%. Ainsi une finesse de 3600 à 4800 cm²/g améliore les propriétés mécaniques des mortiers. En ce qui concerne la température ambiante, il est préférable de malaxer les bétons et mortiers sous une température qui ne dépasse pas les 25°C. Pour des températures élevées, une chute des résistances mécaniques a été enregistrée à long terme.

Conclusions générales

Conclusions générales

Les essais effectués sur les mortiers à base de ciment au calcaire ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- Le type de superplastifiant utilisé et sa structure moléculaire influence l'état rhéologique des pâtes de ciment où leur effet de dispersion est lié à l'adsorption qui dépend de plusieurs facteurs dont on cite, la composition minéralogique et la quantité des C3A dans le clinker, la finesse du ciment et la température de cure.
- Il est préférable d'utiliser les faibles dosages en PNS n'excédants pas 0.6% avec ce type de ciment pour avoir une ouvrabilité satisfaisante, tandis que le dosage approprié en PMS ne doit pas dépasser le 1%. D'autre part, le polycarboxylate PC s'avère le mieux compatible avec ce type de ciment et le plus performant pour améliorer l'ouvrabilité du mortier même à des dosages élevés (1.2% et 1.5%).
- Les faibles dosages en (PNS) favorisent l'hydratation des grains et produisent plus de chaleur. Par contre, les dosages élevés retardent le contact des grains de ciment avec l'eau de gâchage ceci augmente la porosité de la matrice cimentaire et engendre une diminution de la résistance mécanique.
- Le PMS n'a pas d'effet significatif sur la prise ni sur la cinétique d'hydratation, son incorporation à différents dosages au mortier de ciment augmente la quantité de chaleur dégagée à tous les âges. Ce gain de chaleur est plus significatif pour les faibles concentrations (0.6%, 1%) où une amélioration de la résistance mécanique a été observée.
- La chaleur dégagée de tous les mortiers adjuvantés par le Polycarboxylate (PC) est supérieure à celle du mortier témoin à tous les âges. Ce superplastifiant retarde

l'hydratation du ciment, augmente le flux de chaleur et retarde son apparition en augmentant son dosage, par conséquent le temps de prise sera prolongé.

- En ce qui concerne la résistance à la compression, le polynaphtalène (PNS) est incompatible avec ce type de ciment. Ce superplastifiant provoque une chute de résistance. Par contre l'ajout du PMS à des faibles dosages (0.6%) améliore la résistance à la compression mais qui reste toujours inférieure à celle du mortier témoin. Cependant l'emploi du polycarboxylate (PC) augmente considérablement la résistance à la compression qui peut atteindre des valeurs supérieures à celle du ciment témoin.
- Une finesse de ciment allant de 3600 à 4300 cm^2/g améliore l'ouvrabilité du mortier et augmente la résistance mécanique des mortiers tout en assurant un dégagement de chaleur légèrement élevé comparé à celui enregistré pour les mortiers de finesse de ciment 3300 cm^2/g , cette plage de finesse est nécessaire pour l'obtention des performances mécaniques désirées.
- Une température de coulage qui ne dépasse pas les 25°C est préférable pour maintenir l'ouvrabilité du béton et diminuer les fissurations précoces dans la pâte du ciment durci tout en assurant un meilleur comportement mécanique pour le mortier ou béton.
- Il est montré que la cinétique des propriétés du mortier à une température constante peut être présentée par une équation hyperbolique en intégrant les valeurs ultimes X_u et les demi-âges t_{50} . L'analyse des valeurs ultimes X_u et les t_{50} peuvent être exprimées par des équations polynomiales de deuxième degré pour chaque mélange en fonction du type et du dosage en superplastifiant avec un haut degré de satisfaction.

Les demi-âges t_{50} augmentent linéairement avec l'augmentation du dosage en PMS et en PC alors que pour le PNS cette variation prend une forme polynomiale et l'effet retardateur est plus important. Pour un dosage à 1%, l'âge pour atteindre la moitié de la chaleur finale d'hydratation est de 17,1, 10,8 et 12,5 heures respectivement pour le PNS, PMS et PC.

L'évolution de ces valeurs ultimes de la chaleur d'hydratation prend une forme polynomiale en fonction de chaque dosage de superplastifiant. L'effet PNS est optimal pour un dosage de 0,6% où la chaleur finale s'améliore de 12% alors que pour des dosages élevés de 1,5% on observe une baisse considérable. La présence de PMS et de PC donne un dégagement de chaleur d'hydratation supplémentaire par rapport au mortier témoin pour tous les dosages utilisés. Avec un dosage de 1%, la chaleur finale d'hydratation augmente respectivement de 17% et 9% pour les mortiers mélangés au superplastifiant PMS et PC.

Le PNS semble avoir un effet négatif sur la résistance ultime où la chute est proportionnelle au dosage utilisé. Le PMS conserve un effet neutre jusqu'à un dosage de 0,6%, au-delà sa présence affaiblit la résistance du mortier. Les résistances ultimes sont très améliorées avec la présence du PC tel qu'une augmentation de 5%, 12% et 23% est enregistrée lorsque le mortier est adjuvanté respectivement avec 0,6%, 1% et 1,5% de superplastifiant.

A partir de ces résultats, on suggère de poursuivre l'étude de l'hydratation de d'autres ciments à base de différentes additions minérales et en combinaison avec le calcaire. Ceci encourage l'utilisation de ces types de ciments et permet de maîtriser leur comportement lorsqu'ils sont utilisés en climat chaud ou qu'ils sont adjuvantés. De plus, les futurs travaux doivent viser le comportement rhéologique de ces ciments et leurs aptitudes aux différents systèmes de pompage utilisés de nos jours.

D'autre part, il est envisagé des essais de durabilité complémentaire à ce travail pour analyser la microstructure de ces mortiers notamment leurs porosité, pour mieux cerner l'intervalle d'efficacité de chaque paramètre.

Références bibliographiques

Références

- Adam M. Neville, septembre 2000, propriétés des bétons, édition eyrolles, Paris, 806 p.
- Adjoudj, M., Ezziane, K., Kadri, E.H., Ngo, T.T. and Kaci, A., 2014, "Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticizer", *Constr. Build. Mater.*, 70, 549-559
- Aiad I., 2003, Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, *Cement and concrete research*, vol. 33, pp. 1229 – 1234.
- Alshamsi M, Sabouni AR, Bashlaibi AH , 1993, Influence of set-retarding superplasticizer and microsilica on setting time of pastes at various temperatures. *Cement and Concrete Research* 23(3),592–598.
- Ammar Yahia, 1997, Rhéologie et performance des coulis de ciment destinés à la consolidation structurale d'ouvrages, ProQuest Dissertations & Theses.
- Andrea Cretu, Ioan Ardelean, 2020 , The Effect of Silica Fume and Organosilane Addition on the Porosity of Cement Paste , *Molecule*, 25,1762.
- Anagnostopoulos, C.A. , 2014 , "Effect of different superplasticizers on the physical and mechanical properties of cement grouts", *Constr. Build.Mater.*, 50, 162-168.
- Asakura E., Yoshida H., Nakae H. , 1992, "Influence of superplasticizer on fluidity of fresh cement paste with different clinker phase composition", *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cements, New Delhi IV*, pp.570-576.
- ASTM C 230-83 ,1983, Flow Table to Use in Tests of Hydraulic Cement.
- ASTM C1074-93 ,1993 , Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Balim Y.; Graham P.C., 2004, Early-age heat evolution of clinker cements in relation to microstructure and Composition: implications for temperature development in large concrete elements cement and concrete composites, vol 26, pp. 417-426.
- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.B. , 1999, "*Effect of elevated temperature curing on properties of alkali activated slag concrete*", *Cement and Concrete Research*, Vol 29, N°10, pp.1619-1625.
- Benmouna Abdelbaki , Kheribet Rabia, Samar Madjid, Saidi Mohammed, Juin 2009, Comportement rhéologique des pâtes cimentaires destinées aux bétons autoplaçants, *Nature et technologie*, pp74-89.
- Bjornstrom. J , Chandra .S, 2003, Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements , *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*,vol 36, December, pp. 685-692.
- Boragafio JR., Macias A., 1992, "Rheological properties of cement pastes containing different organic dispersants ", *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cements, New Delhi IV*, pp.557-563.

- Brandstetr J., Polcer J., Kratky J., Holesinsky.R, Havlica.J, 2001, Possibilities of use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems, cement and concrete research ,31, pp.941-947.
- Burgos-Montes O., Palacios, M., Rivilla, P. and Puertas, F., 2012 , “Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions”, *Constr. Build. Materials.*, **31**, 300-309.
- Carino N.J., 1994, "The maturity method: theory and application", Cement Concrete and Aggregates, Vol 6, N°2, pp.61-73.
- Carino N.J., Lew H.S. , May 1983, “Temperature effect on strength-maturity relations of mortars”, ACI Journal, Vol 80, N°3, pp.177-182.
- Carmel Jolicoeur , Marc-André Simard, 1998, Chemical Admixture-Cement Interactions:Phenomenology and Physico Chemical Concepts, Cement and Concrete Composites,vol 20, Sherbrooke, Canada, pp. 87-101.
- Courrazé G., Grossiord JL. , 2000, Initiation à la rhéologie, Tec& Doc.
- Couarrazé G., Grossiord JL., 1983, "*Initiation à la rhéologie* ", Lavoisier.
- Coussot P., Ancy C., 1999, "Rhéophysique des pâtes et des suspensions", EDP, Sciences.
- Coussot Jean Philippe, Grossiord Louis, 2001, Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise du ciment, EDP Science.
- Dreux G., Festa J., 2002, Nouveau guide du béton et ses constituants, Edition Eyrolles, France, 409p.
- De larrard François, 2002 , Construire en béton : l’essentiel sur les matériaux , chapitre 4,le béton durcissant ,presse de l’école nationale des ponts et chaussée, Paris, 197 p.
- Derabla Riad, 2002, Propriétés physico – mécaniques des mortiers et des ciments élaborés à base de laitier granulé d’El Hadjar, mémoire de magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.
- EN P-196-1,1987, Méthodes d’essais des ciments, détermination des résistances mécaniques.
- EN 196-3 ,1994 , Méthodes d’essais des ciments, détermination du temps de prise des ciments.
- Eren, Ö. , 2002, Strength development of concrete with ordinary portland cement, slag or fly ash and cured at different temperature”, *Materials and Structure.*, 35(9), 536-540.
- Escalante-Garcia J.I., Sharp J.H. , 2001, “The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures”, *Cement Concrete Research*, Vol 31, N°5, pp.695-702.
- Escalante-Garcia J.I., Sharp J.H., 2004, "The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements", *Cement and Concrete Composites*, Vol 26, N°8, pp.967-976.

- Ezziane, K., Kadri, E.H., Bougara, A. and Bennacer, R. , 2010 , “Analysis of mortars long term strength with supplementary cementitious materials cured at different temperatures”, *ACI Mater. J.*, 107(4), 323-331.
- Foliot A., 1982, le ciment, in, *Le béton hydraulique*, sous la direction de Jacques baron; Raymond Sauterey, Presse de l'ENPC, Paris, pp.19-37.
- Franco Massazza, 1993, *Pozzolanic Cements, Cement & Concrete Composites*, 15, 185-214.
- Golaszewki JG., Szwabowski J., 2004, Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars, *Cement and concrete research*, vol.34, pp. 235-248.
- Graeme Moir, 2003, cement, advanced concrete material technology *Constituent Materials*, edited by John Newman and Ban Seng Choo, Elsevier Ltd, Great Britain , pp.20-62.
- Griesser A., 2002, "Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures: rehology, phase composition, pore water and heat of hydration of cimentitiouse systemes", Thèse de doctorat de l'Institut de Technologie Fédéral, Suisse , 147p.
- Hallal, A., Kadri, E.H., Ezziane, K., Kadri, A. and Khelafi, H. , 2010 , “Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste”, *Construction and Building Materials*, 24(8), 1418-1423.
- Hattori K., 1976, "Concrete journal", Japan, vol. 14 (3), pp.12-19.
- Heikal M., Morsy M.S., Aiad I, 2005, Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes, *cement and concrete research* ,vol 35, pp.680-687.
- Hanifi Binici, Aksogan Orhan, Ismail H, Cagatay, Tokyay Mustafa, Emsen Engin , 2007, The effect of particle size distribution on the properties of blended cement incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP), *Powder Technology*, vol 177 , pp. 140–147.
- Julie Hot, 2013, Influence des polymères de type superplastifiants et agents entraîneurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Est, France.
- Jule Bied, juin 1909, Expériences sur la décomposition des mortiers par les eaux sulfatées , extrait de la *Revue de Métallurgie*, p. 749-766 – Angers.
- Joummana yammine, 2014, Thèse : Rhéologie des bétons fluides à hautes performances : relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimie et propriétés Mécaniques, Laboratoire de Mécanique et Technologie, ENS Cachan/ Université Paris 6/Univer Sud Paris, CACHAN .
- Kadri, E.H. and Duval, R., 2009, “Hydration heat kinetics of concrete with silica fume”, *Construction and Building Materials.*, 23(11), 3388-3392.

- Kamile Tosun, 2006, Effect of SO₃ content and fineness on the rate of delayed ettringite formation in heat cured Portland cement mortars, cement and concrete composite, 28, pp. 761–772.
- Kastis D; Kakali G; Tsivilis S; Stamatakis M. G, 2006, Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite, cement and concrete research, vol 36, pp. 1821-1826.
- Kung-Chung Hsu, Jih-Jen Chiu, Sheng-Da Chen, Yuan-Cheng Tseng , 1999, Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability, Cement and Concrete Composites , 21, pp. 425±430.
- Knapen, E. and Van Gemert D. , 2009, “Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers ”, Cement Concrete Res., 39(1), pp. 6-13.
- Kim J.K., Han S.H., Park S.K., 2002 , Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete, Part I: Experimental results, Cement and Concrete Research, Vol 32, N°7, pp.1087-1094.
- Kishi Toshiharu; Maekawa Koichi, Multi-component model for hydration heating of Portland cement, translation from proceedings of JSCE, n° .526, V29, Novembre 1995.
- Kourounis .S; Tsivilis. S; Tsakiridis .P.E; Papadimitriou G.D; Tsibouki . Z, 2007, Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag, Cement and Concrete Research, vol 37, pp. 815–822.
- Kaszynska Maria, 2002, Early age properties of high-strength/high-performance concrete Cement and concrete composites, vol 24, pp. 253-261.
- Laure Pelletier, Frank Winnefeld, Barbara Lothenbach , 2010, The ternary system Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties, Cement & Concrete Composites , 32, p 497–507
- Lin Feng, Meyer Christian, 2009, Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure, cement and concrete research , vol 39, pp. 255–265.
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E. and Scrivener, K., 2008, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement Concrete Res.*, 38(6), 848-860.
- Ma W., Sample D., Martin R., Brown P.W., Dec 1994, "Calorimetric Study Of Cement Blends Containing Fly Ash, Silica Fume And Slag At Elevated Temperatures", Cement And Concrete And Aggregates, CCAGPD, Vol 16, N°2, pp.93-99
- Mccurdy K. G; Erno B. P, 7 June 1971, Influence of Surface Area Variation on the Kinetics of Hydration of tricalcium Silicate, Department of Chemistry, University of Lerrhbridge, Lerrhbridge, Alberra.
- Malhotra VM, 1987, Supplementary cementing materials for concrete. CANMET Publ, SP 86-8E, CANADA, 428 p.

- Mehdipour I., Kumar A. and Khayat, K.H.,2017, “Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials”, *Mater. Des.*, **127**(5), 54-66
- Menendez G., Bonavetti V. and Irassar E.F. ,2001, “Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag”, *Cement Concrete Compos.*, **25**(1), 61-67.
- Mirza W.H., Noury S.I., Bedawi W.H., 1991, “Temperature on strength of mortars and concrete containing blended cements”, *Cement Concrete Composite*, Vol 13, N°3, pp.197-202.
- M. Chloup-Bondant, O. Edvard, 1998, Tricalcium aluminate and silicate hydration Effect of limestone and calcium sulfate, H. Zanni, P. Sozanni (Eds.), *NMR Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 295±308.
- Monzo J.; Borrachero M.V. , 1995, “Mechanical treatment of fly ashes: strength development and workability of mortars containing ground fly ashes”, *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on fly Ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in Concrete*, Milwaukee, Wisconsin, USA, pp.339-353.
- Morsy M.S., 1999, “Effect of temperature on electrical conductivity of blend cement pastes”, *Cement Concrete Research*, Vol 29, N°4, pp.603-606
- Mounanga Pierre , Irfan Muhammad , Khokhar Ahmed , Elhachem Rana loukili Ahmed , 2011, Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementations systems using limestone filler ,materials and structures ,vol 44,pp. 437 – 453.
- Nafissatou Savadogo, 2017, Élaboration et caractérisation d’un éco-ciment à base de poudre de mâchefer de charbon, *Matériaux*, INSA de Rennes. France.
- Nawa T., Eguchi H. , 1992, Effect of cement characteristics on the fluidity of cement paste containing an organic admixture, *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cements*, vol. 4, pp.597-603.
- NF EN 197-1, Par t i e 1, février 2001, Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.
- EN 196-1, 1987, Méthodes d’essais de ciments, détermination des résistances mécaniques, 24p.
- NF EN 206-1, Avril 2004, Béton, Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité, 95p.
- NF P 15-317, septembre 1995, Liants hydrauliques, Ciments pour travaux à la mer.
- NF P 15-314, février 1993, Liants hydrauliques, Ciment prompt naturel ,8p
- NF P 15-315, avril1991, Liants hydrauliques, Ciment alumineux fondu.
- NF P-15-436,1988, Measurement of Heat of Hydration of Cement by Semi-adiabatic Calorimeter (Langavant Calorimetry Method).

- NF P 15-403 , 1996, Sable Normal, Mortier Normal, AFNOR, Paris, France.
- NF EN 196-6 , Août 1990, Méthode d'essais des ciments, Détermination de la finesse.
- Pirazzoli, I., Alesiani, M., Capuani, S., Maraviglia, B., Giorgi, R., Ridi, F. and Baglioni, P. 2005, "The influence of superplasticizers on the first steps of tricalcium silicate hydration studied by NMR techniques", *Mag. Res. Imag.*, **23**(2), 277-284.
- Plank, J. and Hirsch, C., 2007, "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption", *Cement Concrete Res.*, **37**, 537-542.
- Puertas, F., Santos, H., Palacios, M. and Martinez-Ramirez, S., 2005, "Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes", *Adv. Cement Res.*, **17**(2), 77-89.
- Patrick Juilland , Emmanuel Gallucci , Robert Flatt, Karen Scrivene, 2010, Dissolution theory applied to the induction period in alit hydration Cement and Concrete Research ,vol 40,pp.831–844.
- Poitou A. and Racineux G., 2001 "A squeezing experiment showing binder migration in concentrated suspension", *J. Rheol* , 45: 609.
- Plank J., Dai Z., Andres P.R., 2006, "Preparation and characterization of new Ca-Alpolycarboxylate layered double hydroxides", *Mater Lett*, vol. 60(29-30), pp. 3614-17.
- Puertas. F ; Santos. H ; Palacios. M; Martinez-Ramirez .S, April 2005, Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes, *Advances in Cement Research*, vol 17, No. 2,pp. 77–89.
- Rahhal V. F., Irassar E. F., Trezza M. A., Bonavetti V. L., 2011, Calorimetric characterization of Portland limestone cement produced by intergrinding, *J Therm Anal Calorim*, pp. 1575-1583.
- Rahhal V, Talero R., July 2005, Early hydration of Portland cement with crystalline mineral addition, vol 35, pp. 1285-1291.
- Ramachandran V.S., Chun-mei Z., 1986, Influence of CaCO₃ on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate, *II Cem.* 83, p129± 152.
- Regourd M., 1982, Hydratation du ciment portland, in, *Le béton hydraulique*, sous la direction de Jacques baron, Raymond Sauterey, Presse de l'ENPC, Paris, pp.193-221.
- Robert Lewis ,Lindon sear, Peter Winwrite , Ray Ryle ,2003, cimentitious additions, in, *advanced concrete material technology, constituents materials*, edited by John Newman and Ban Seng Choo, Elsevier ltd, Great Britain, pp 96-152.
- Robert .C, Eberhardt .A , Kucerova .H, Moser B.,2008, Influence of hydration on the fluidity of normal Portland cement pastes, *Cement and concrete research* , vol 38,pp. 897-906.

- Seiler Lucie, mai 2017, Synthèse de copolymères d'architecture contrôlée à motifs acide phosphonique. Etude de leurs propriétés superplastifiants dans des pâtes cimentaires, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, France.
- Semsi Yazici, Hasan Sahan Arel, June 2012, Effects of fly ash fineness on the mechanical properties of concrete, *Sadhana, Indian Academy of Sciences*, vol. 37, Part 3, pp. 389–403.
- Shannag M.G., 2000, High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume, cement and concrete composite, vol 22, pp. 399-406.
- Shin, J.Y., Hong, J.S., Suh, J.K. and Lee, Y.S., 2008, "Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behaviour of cement paste", *Korean J. Chem. Eng.*, 25(6), 1553-1561.
- Soroka I, Stern N, 1976, Calcareous fillers and the compressive strength of Portland cement, cement and concrete research, vol 6, pp. 367-376.
- Tahar Ali Boucetta, 2014, Contribution du laitier granulé de la poudre de verre sur les propriétés d'écoulement et de durabilité des bétons autoplaçants et de hautes performances, Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar de Annaba, Algérie.
- Tennis Paul D, Portland cement and characteristics, 1998, Portland Cement Association, <http://www.cement.org/tech/pdfs/pl992.pdf>
- Termkhajornkit Pipat, Barbarulo Rémi, 2012, Modeling the coupled effects of temperature and fineness of Portland cement on the hydration kinetics in cement paste, *Cement and Concrete Research*, 42, pp. 526–538
- Turanli L; UZal B; Bektas F., 2005, Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements, cement and concrete research, vol 35, pp. 1106-1111.
- Turkel S., Alabas V., 2005, "The effect of excessive steam curing on portland composite cement concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol 35, N°2, pp.405-411.
- Tikkanen, J., Cwirzen, A. and Pentalla, V., 2014, "Effects of mineral powders on hydration process and hydration products in normal strength concrete", *Constr. Build. Mater.*, **72**, 7-14.
- Tsivilis, S., Chaniotakis, E., Kakali, G. and Batis, G., 2002, "An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete", *Cement Concrete Composite*, 24(3-4), 371-378.
- Tsivilis S, Chaniotakis E, Badogiannis E, Pahoulasa G; Ilias A., 1999, A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements, *Cement and Concrete Composites*, vol 21, pp.107–116.
- Uchikawa H., Hanehara S., Shirasaka T., Sawaki D., 1992, "Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste", *Cement and concrete research*, vol. 22, pp. 1115-1129.

- Uchikawa, H., Hanebar, S. and Sawaki, S.,1997, “ The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures”, *Cement Concrete Research.*, 27, 37-50.
- Ukrainczyk Neven, 2010, kinetic modeling of calcium aluminate cement hydration, *chemical engineering science*, vol 65, pp. 5605-5614.
- Voglis N, Kakali G, Chaniotakis E, Tsivilis S.,2005, Portland-limestone cements their properties and hydration compared to those of other composite cements, *cement and concrete composites* ,vol 27, pp.191-196.
- Videla C.C., Covarrunbias J.P.T., Pascal J.M.D., London 1996, “Behaviour in extreme climates of concrete made with different types of cement”, dans: Dhir, R.K., M.J. McCarty, “Appropriate Concrete Technology”, E & FN Spon, pp.213-224.
- Winnefeld, Lukas H. J. Martin, Christian Jörg Müller, Barbara Lothenbach, November 2017, Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements, *Construction and Building Materials*, 07, 217.
- Wojcik G.S. , 2003, "The influence of the atmosphere on curing concrete temperature and maturity, *Advances in Cement and Concrete*", *Proceedings of the Engineering Conferences International*, Copper Mountain, CO, August 10-14, pp.491-500.
- Xiao-Yong Wang, and Yao Luan , February 2018, Modeling of Hydration, Strength Development, and Optimum Combinations of Cement-Slag-Limestone Ternary Concrete , *International Journal of Concrete Structures and Materials*, Chuncheon-si, Korea.
- XP P 15-319, septembre 1995, Liants hydrauliques, Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates.
- XP P 18-303, Août 1999, Normalisation française: Eau de gâchage pour béton, 16p.
- Xu Qinwu, Hub Jiong, Ruiz J. Mauricio, Wang Kejin ,Ge Zhi , 2010,Isothermal calorimetry tests and modeling of cement hydration parameters, *Thermochimica Acta*, vol 499, pp.91–99.
- Yahia A. ; Tanimura M. ; Shimoyama Y. ,2005 , Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and w/c ratio ,*cement and concrete research*, vol 35,pp. 532-539.
- Ylmén Rikard; Jäglid Ulf; Steenari Britt-Marie, Panas Itai, 2009, Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR,SEM and Vicat techniques, *Cement and Concrete Research* , vol 39,pp. 433–439.
- Ylmén Rikard ;Wadso Lars; Panas Itas,2010, Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry,*cement and concrete research* , vol 40,pp.1541-1546.
- Yousuf, F., Wei, X. and Tao, J., 2017, Evaluation of the influence of a superplasticizer on the hydration of varying composition cements by the electrical resistivity measurement method”, *Constr. Build. Mater.*, 144, 25-34

- Zhang, G., Li, G. and Li, Y., 2016, "Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulphoaluminate cement", *Constr. Build. Mater.*, 126, 44-54
- Zhang, Y. and Kong, X., 2015, "Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes", *Cement Concrete Res.*, 69, 1-9.
- Zhao, L., Guo, X., Ge, C., Li, Q., Guo, L., Shu, X. and Liu, J., 2017, "Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites", *Compos. Part B Eng.*, 113, 308-316.
- Zhang, Y., Kong, X.M., Lu, Z.B., Lu, Z.C. and Hou, S.S., 2015, "Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes", *Cement Concrete Res.*, 67, 184-196.
- Zhang, Y., Sun, W. and Liu, S., 2002, "Study on the hydration heat of binder paste in high-performance concrete", *Cem. Conc. Res.*, 32, 1483-1488.
- Zhang X., Han J., 2000, "The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste", *Cement and concrete research*, vol. 30(5), pp. 827-30.
- Zingg Anatol , Winnefeld Frank , Holzer Lorenz , Pakusch Joachim, Becker Stefan Figi Renato, Gauckler Ludwig ,2009, Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts, cement and concrete composites,31,pp.153-162.