

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة حسيبة بن بوعلي
Université Hassiba Benbouali de Chlef
كلية الهندسة المدنية و المعمارية
Faculté de Génie civil et d'Architecture
قسم الهندسة المدنية
Département de Génie Civil

Mémoire

De Magister

Spécialité : Génie Civil

Option : Géomatériaux

Présenté par:

Zahia Didouche

Ingénieur en Génie civil

Effet du dosage et du type de superplastifiant sur le comportement calorimétrique des ciments composés

Soutenu publiquement le : 03 Juillet 2012

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------|-------------------------|-----------|------------|
| Ghrici Mohamed | Professeur | UHB Chlef | Président |
| Kenai Saïd | Professeur | USD Blida | Examineur |
| Menadi Belkacem | Maître de conférences A | USD Blida | Examineur |
| Hallal Ahmed | Maître de conférences B | UHB Chlef | Examineur |
| Ezziane karim | Maître de conférences A | UHB Chlef | Rapporteur |

Promotion: 2012

Remerciement

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

Je voudrais remercier ceux qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail. Monsieur le professeur Ghrici Mohamed, qui a bien voulu présider le jury de soutenance, Professeur Kenai Saïd, Docteurs Menadi Belkacem et Hallal Ahmed, qui ont accepté d'examiner cette thèse.

Mes vifs remerciements à M^{me} Harichane Z. Professeur à l'UHBC qui m'a incité à reprendre mes études ainsi qu'à tous les enseignants du département de génie civil.

Je remercie également tout le personnel de la cimenterie de Chlef notamment Mrs. Nasri , Touil, Bacha, Amel, Nassima et Fatima pour leurs conseils et leurs orientations.

Je veux dire merci à toute ma famille plus particulièrement mon beau frère Mahdjoub, mes sœurs Lalia, Habiba et Nouara, qui m'ont 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 et à mon enfant Abdellah qui m'a beaucoup soutenu pour élaborer ce travail malgré son très jeune age.

A ceux qui m'ont apporté leurs encouragements et à toute la promotion 2009.

Lahia Didouche

ملخص

إن استخدام المواد العضوية في تصنيع الخرسانة الطازجة تؤثر في حركة وكمية الحرارة المنطلقة الكلية. مما يؤثر في تغيير خصائص معينة لأي خرسانة طازجة، كقابلية التشغيل و المقاومة الميكانيكية. استخدمت ثلاثة مواد عضوية؛ سلفونفتالان (PNS) polynaphthalene، الميلامين (PMS) و الكربوكسيل (PC)، أضيفت بجرعات مختلفة للخرسانة الطازجة. وكان الغرض من هذه الدراسة تقييم الخصائص الانسيابية والميكانيكية والمسعرية لهذه الخرسانة الطازجة. يؤدي هذا إلى تحديد المواد العضوية الأكثر موافقة والأفضل استعمالاً تبعاً لمناخ البلاد، ونوع الاسمنت المستخدم. إن السلفونفتالان (PNS) polynaphthalene لا يتوافق مع هذا النوع من الإسمنت حيث تم تسجيل إنخفاض كبير للمقاومة الميكانيكية بينما الميلامين (PMS) و الكربوكسيل (PC) أفصحا عن تحرير كمية معتبرة من الحرارة مع تحسين المقاومة الميكانيكية لهذه الخرسانة. إن التدفق الحراري يتأثر بشكل ملحوظ بنوع و مقدار جرعة المواد العضوية المستعملة وخاصة بالنسبة للجرعات المنخفضة. كلمات البحث: مواد مضافة، إسمنت، مقياس السرعة الحرارية، حرارة، قابلية التشغيل، مقاومة، مواد عضوية.

Résumé

L'emploi de certains adjuvants organiques dans la confection du mortier et du béton influence la cinétique d'hydratation et la quantité de chaleur totale dégagée. Ceci engendre une modification de certaines propriétés du mortier à savoir l'ouvrabilité, les résistances mécaniques et la durabilité. Trois superplastifiants ont été utilisés; un polynaphthalène sulphonate (PNS), une résine mélamine (PMS) et un polycarboxylate (PC). Ils ont été incorporés à différents dosages dans un mortier normalisé à base de ciment au calcaire. Le but de ce travail est d'évaluer les propriétés rhéologiques, mécaniques et calorimétriques de ce mortier. Ceci permettra de sélectionner le produit le plus compatible et le plus apte à être utilisé selon les climats du pays et selon le type de ciment employé. Le PNS s'avère incompatible avec ce type de ciment enregistrant des baisses de résistance considérables par contre le PMS et le PC modifient la cinétique de l'hydratation avec un dégagement significatif de chaleur et une amélioration des résistances mécaniques. Le flux de chaleur mesuré est nettement influencé par le type et le dosage en superplastifiant surtout pour les faibles dosages.

Mots clés : ajouts, ciment, calorimètre, hydratation, ouvrabilité, résistance, superplastifiant.

Abstract

The use of certain organic additives in the manufacture of mortar and concrete influences the kinetics of hydration and the amount of total heat release. This result in a modification of certain properties of mortar i.e. workability, mechanical strength and durability. Three superplasticizer where used; a polynaphthalene sulphonate (PNS), a melamine resin (PMS) and a polycarboxylate (PC). They have been incorporated at various dosages in a mortar based on cement with limestone. The purpose of this study was to evaluate the rheological, mechanical and calorimetric properties of this mortar. This will select the product the most compatible and the best able to be used depending on the climate of the country and the type of cement used. The PNS is incompatible with this type of cement registering declines of considerable strength but the PMS and the PC modified kinetic hydration accompanied by a significant release of heat and improved mechanical strength. The measured heat flow is significantly influenced by the type and amount of superplasticizer especially for low amounts.

Keywords: addition, cement, calorimeter, hydration, workability, strength, Superplasticizer.

Table des matières

Chapitre 01 Industrie du ciment

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| 1.1. Introduction | 4 |
| 1.2. Composition du ciment ordinaire | 4 |
| 1.3. Types de ciments fabriqués..... | 6 |
| 1.3.1. Classification selon la composition minéralogique..... | 6 |
| 1.3.2. Classification selon la résistance à la compression..... | 7 |
| 1.3.3. Classification selon le type d'environnement | 7 |
| 1.4. Types d'additions minérales | 9 |
| 1.4.1. Pouzzolane naturelle (P) ou naturelles calcinées (Q)..... | 9 |
| 1.4.2. Cendres volantes siliceuse (V) ou calcique (W) | 10 |
| 1.4.3. Laitier granulé de haut fourneau (S) | 10 |
| 1.4.4. Fumée de silice (D)..... | 10 |
| 1.4.5. Fillers calcaires (L, LL) | 10 |
| 1.4.6. Schistes calcinés (T) | 11 |
| 1.4.7. Sulfate de calcium (CaSO ₄ .2H ₂ O)..... | 11 |
| 1.5. Propriétés des ciments composés..... | 11 |
| 1.5.1. Propriétés des ciments composés au calcaire..... | 11 |
| 1.5.1.1. Temps de prise | 12 |
| 1.5.1.2. Hydratation | 13 |
| 1.5.1.3. Résistance à la compression..... | 15 |
| 1.5.2. Propriétés des ciments composés à la pouzzolane | 17 |
| 1.5.2.1. Temps de prise | 17 |
| 1.5.2.2. Hydratation | 18 |
| 1.5.2.3. Résistance à la compression..... | 19 |
| 1.5.3. Propriétés des ciments composés au laitier..... | 19 |
| 1.5.3.1. Temps de prise | 20 |
| 1.5.3.2. Hydratation | 20 |
| 1.5.3.3. Résistance à la compression..... | 22 |
| 1.6. Conclusion | 23 |

Chapitre 02 Hydratation dciment

| | |
|--|----|
| 2.1. Introduction | 25 |
| 2.2. Hydratation des différents constituants du clinker | 27 |
| 2.2.1. Hydratation des C ₃ S..... | 27 |
| 2.2.2. Hydratation des C ₂ S..... | 28 |
| 2.2.3. Hydratation des aluminates tricalciques C ₃ A..... | 28 |
| 2.2.4. Hydratation des aluminoferrites C ₄ AF..... | 29 |
| 2.3. Cinétique de l'hydratation | 30 |
| 2.4. Relation entre la chaleur et le degré d'hydratation | 31 |
| 2.5. Facteurs influençant la chaleur d'hydratation..... | 32 |
| 2.5.1. Type de ciment | 32 |
| 2.5.2. Type d'addition..... | 32 |
| 2.5.3. Effet du gypse | 37 |
| 2.5.4. Surface spécifique..... | 39 |
| 2.5.5. Température | 39 |
| 2.5.6. Rapport E/C | 40 |
| 2.5.7. Effet des adjuvants..... | 43 |
| 2.6. Conclusion | 50 |

Chapitre 03
Présentation des résultats

| | |
|---|----|
| 3.1. Introduction | 52 |
| 3.2. Matériaux utilisés | 52 |
| 3.2.1. Ciment | 52 |
| 3.2.2. Superplastifiant | 53 |
| 3.2.3. Sable | 54 |
| 3.2.4. Eau de gâchage | 54 |
| 3.3. Composition des mortiers | 54 |
| 3.4. Confection du mortier | 55 |
| 3.5. Conservation des éprouvettes | 56 |
| 3.6. Description des essais | 57 |
| 3.6.1. Table à chocs | 57 |
| 3.6.2. Appareil de compression | 57 |
| 3.6.3. Calorimètre Languavant | 58 |
| 3.7. Déroulement des essais | 60 |
| 3.7.1. Mesure de l'ouvrabilité du mortier | 60 |
| 3.7.2. Mesure de la résistance à la compression | 61 |
| 3.7.3. Mesure de la chaleur d'hydratation | 62 |
| 3.8. Conclusion | 63 |

Chapitre 04
Présentation des résultats

| | |
|---|----|
| 4.1. Introduction | 65 |
| 4.2. Ouvrabilité | 65 |
| 4.3. Résistance mécanique | 66 |
| 4.3.1 Médafluid (SP1) | 66 |
| 4.3.3 Médaflow (SP3) | 70 |
| 4.4. Chaleur d'hydratation | 72 |
| 4.4.1 Médafluid (SP1) | 72 |
| 4.4.2 Médaplast (SP2) | 74 |
| 4.4.3 Médaflow (SP3) | 76 |
| 4.5. Flux de chaleur | 78 |
| 4.5.1 Médafluid (SP1) | 78 |
| 4.5.2 Médaplast (SP2) | 79 |
| 4.5.3 Médaflow (SP3) | 81 |
| 4.6. Effet du type de superplastifiant | 82 |
| 4.6.1. Chaleur totale dégagée | 82 |
| 4.6.2. Valeur du pic du flux de chaleur | 82 |
| 4.6.3. Temps d'apparition du flux | 83 |
| 4.7. Conclusion | 84 |

Chapitre 05
Analyse et discussion des résultats

| | |
|--------------------------------|----|
| 5.1. Introduction | 87 |
| 5.2. Discussion des résultats | 87 |
| 5.2.1. Ouvrabilité | 87 |
| 5.2.2. Résistance Mécanique | 89 |
| 5.2.3. Chaleur d'hydratation | 90 |
| 5.3. Corrélation des résultats | 91 |
| 5.3.1. Résistances Mécaniques | 91 |
| 5.3.1.1. Médafluid (SP1) | 91 |
| 5.3.1.2. Médaplast(SP2) | 93 |
| 5.3.1.3. Médaflow (SP3) | 95 |
| 5.3.2. Chaleur d'hydratation | 97 |
| 5.3.2.1. Médafluid (SP1) | 97 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.2.2. Médaplast (SP2)..... | 99 |
| 5.3.2.3. Médaflow(SP3)..... | 101 |
| 5.3.3. Chaleur d'hydratation en fonction des résistances | 103 |
| 5.4. Conclusion | 107 |
| Conclusions générales | 109 |
| Référence bibliographique..... | 113 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Procédure de fabrication d'un ciment [3]. | 4 |
| Figure 1.2: section transversale d'un grain de ciment [5]. | 5 |
| Figure 1.3 : Dosage du calcaire (L) et de clincker (C) dans les fractions de différentes tailles après leur broyage (finesse e du mélange : 3890 cm ² /g, dosage en calcaire 20%)[20]. | 12 |
| Figure 1.4 : Model de l'échange ionique pendant l'hydratation: a) pour ciment portland sans addition,b) pour ciment portland avec addition 4% en calcaire [26]. | 14 |
| Figure 1.5 : Influence de l'addition calcaire sur le flux de chaleur du ciment portland (CP : ciment portland ; PC4 : ciment portland avec 4% de calcaire) [26]. | 15 |
| Figure 1.6 : Influence des additions minérales sur le développement de la résistance des ciments [23]. | 16 |
| Figure 1.7 : Chaleur d'hydratation des ciments composés aux pouzzolanes [29] | 18 |
| Figure 1.8 : Résistance à la compression du ciment portland (PC) et des ciments composés pour deux type de pouzzolane A(BCA) et B(BCB) broyées pendant 90min et 120min [27]. | 19 |
| Figure 1.9 : Evolution du flux et de la chaleur d'hydratation d'un ciment en fonction du taux de substitution du laitier [36]. | 21 |
| Figure 1.10 : Evolution de la résistance relative à la compression d'un mortier de ciment en fonction du dosage en laitier [37]. | 22 |
| Figure 2.1 : Courbe calorimétrique de l'hydratation d'une pâte de ciment | 25 |
| Figure 2.2 : Taux de chaleur d'hydratation des différentes phases minérales du ciment [42]. | 30 |
| Figure 2.3 : Evolution de la chaleur pour 30 heures d'hydratation en fonction du degré d'hydratation d'un ciment alumineux (CA) [45]. | 31 |
| Figure 2.4 : Flux de chaleur d'hydratation de trois ciments différents (K, F, D) [5]. | 32 |
| Figure 2.5 : Influence des fillers de quartz (Q) et de calcaire (C) sur le flux de chaleur d'un ciment. PC1 riche en C ₃ A et un ciment PC2 pauvre en C ₃ A [30]. | 33 |
| Figure 2.6 : Chaleur d'hydratation des mortiers composés contenant différentes additions minérales, pour une surface spécifique comparable. (CC : Calcaire, A: poudre d'alumine, SF :fumée de silice, F : quartz) [47]. | 34 |
| Figure 2.7 : Influence des cendres volantes et le laitier sur le flux thermique d'un ciment ordinaire (FA30, FA20%, FA10% :30%,20%,10% de cendre volante et SL30 :30% de laitier) [49] | 35 |
| Figure 2.8 : Influence de l'aditions du laitier sur le flux de la chaleur d'hydratation du ciment [16]. | 36 |
| Figure 2.9 Figure 2.9: Courbes calorimétriques de deux ciments (PC1 et PC2) substitués par 40% de trois pouzzolanes différentes (O, A, C) sans gypse ajouté [52]. | 36 |
| Figure 2.10:l'influence de gypse sur la Courbes calorimétrique d'un ciment riche en C ₃ A (14%) [52]. | 37 |
| Figure 2.11:Variation de la chaleur dégagée des ciments purs en fonction de différentes additions en gypse (P1, 2.5% et P2, 5%) [53]. | 38 |
| Figure 2.12: Evolution du taux de chaleur d'hydratation d'un ciment sans | 38 |

| | |
|---|----|
| sulfate de calcium (S0) et un ciment portland (PC) [54]. | |
| Figure 2.13: Variation du degré d'hydratation en fonction de la surface spécifique [46]. | 39 |
| Figure 2.14 : Influence de la température sur le flux et la chaleur d'hydratation d'un ciment composé. (B80: ciment composé exposé à des températures de 8°,20°,35°) [44]. | 40 |
| Figure 2.15 : l'évolution du taux de chaleur d'hydratation en fonction de la variation du rapport E/C [58]. | 41 |
| Figure 2.16 : Variation de chaleur d'hydratation en fonction du rapport E/C [60]. | 42 |
| Figure 2.17 : Effet du E/C sur la chaleur d'hydratation et le flux de chaleur [49]. | 42 |
| Figure 2.18: L'influence de polycarboxylate (PCE) sur le flux de chaleur d'un ciment portland.(L-OPC : ciment portland ordinaire pauvre en C3A H-OPC :ciment portland riche en C3A) [64]. | 44 |
| Figure 2.19:Influence de polycarboxylate (PC) sur le flux de chaleur d'un Ciment portland [61]. | 45 |
| Figure 2.20 : Influence de superplastifiant sur la température et le flux de chaleur d'un mortier de ciment [66]. | 46 |
| Figure 2.21 :L'influence du lignosulfonate sur la chaleur d'hydratation d'un ciment :a) CEM I 42.5, b) CEM II/B-S [51]. | 47 |
| Figure 2.22 : Effet du naphthalène sulphonate sur la température (a) et le flux exothermique (b) [49]. | 47 |
| Figure 2.23 : Influence du dosage en superplastifiant sur la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment [60]. | 48 |
| Figure 2.24 : Influence du superplastifiant aminosulfonate-phenol-formaldehyde sur le flux exothermique et la chaleur d'hydratation d'un ciment portland [68]. | 49 |
| Figure 2.25 : Evolution du flux de chaleur en fonction des adjuvants (PVAA, MC, HEC) [63]. | 49 |
| Figure 3.1 : Courbe granulométrique du sable normal utilisé. | 54 |
| Figure 3.2 : Balance numérique. | 56 |
| Figure 3.3 : malaxeur automatique. | 56 |
| Figure 3.4: Table à secousses pour le compactage des éprouvettes. | 57 |
| Figure 3.5 : Bac de conservation des éprouvettes. | 57 |
| Figure 3.6 : Table à choc. | 57 |
| Figure 3.7 : Dispositif d'une presse de compression. | 58 |
| Figure 3.8 : Schéma d'un calorimètre semi-adiabatique. | 59 |
| Figure 3.9 : Dispositif utilisé pour mesurer la chaleur d'hydratation | 59 |
| Figure 3.10 : Etape suivie pour calculer l'étalement d'un mortier | 61 |
| Figure 3.11: Rupture d'un demi-prisme. | 62 |
| Figure 3.12: Schéma de l'écrasement d'un demi-prisme. | 62 |
| Figure 3.13 : Boîte de langavant. | 63 |
| Figure 3.14 : chaîne d'acquisition des températures | 63 |
| Figure 4.1 : Influence du dosage et du type de superplastifiant sur l'étalement d'un mortier. | 66 |
| Figure 4.2 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du dosage en PNS (SP1). | 67 |
| Figure 4.3 : Influence du dosage en SP1 sur la résistance à la compression d'un mortier de ciment. | 67 |
| Figure 4.4 : Variation du poids des éprouvettes dans le temps. | 68 |
| Figure 4.5 : Evolution de la résistance à la compression d'un mortier de ciment | 69 |

| | |
|--|----|
| en fonction du dosage en SP2. | |
| Figure 4.6 : Influence du dosage en PMS (SP2) sur la résistance à la compression. | 70 |
| Figure 4.7 : Evolution de la résistance à la compression d'un mortier de ciment en fonction du dosage en SP3. | 71 |
| Figure 4.8 : Influence du dosage en SP3 sur la résistance à la compression d'un mortier de ciment. | 71 |
| Figure 4.9: Evolution de la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment adjuvanté par différents dosages en SP1. | 72 |
| Figure 4.10: Influence du dosage en SP1 sur le comportement calorimétrique d'un ciment composé. | 73 |
| Figure 4.11: Influence du dosage en SP1 sur le dégagement de chaleur d'un ciment composé. | 73 |
| Figure 4.12: Evolution de la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment adjuvanté par différents dosages en SP2. | 74 |
| Figure 4.13: Influence du dosage en SP2 sur le comportement calorimétrique d'un ciment composé. | 75 |
| Figure 4.14: Influence du dosage en SP2 sur le dégagement de chaleur d'un ciment composé. | 75 |
| Figure 4.15: Evolution de la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment adjuvanté par différents dosages en SP3. | 76 |
| Figure 4.16: Influence du dosage en SP3 sur le comportement calorimétrique d'un ciment composé. | 77 |
| Figure 4.17: Influence du dosage en SP3 sur le dégagement de chaleur d'un ciment composé. | 77 |
| Figure 4.18: Influence du dosage en SP1 sur le flux thermique d'un ciment composé au calcaire. | 79 |
| Figure 4.19: Influence du dosage en SP2 sur le flux thermique d'un ciment composé au calcaire. | 80 |
| Figure 4.20: Influence du dosage en SP3 sur le flux exothermique d'un ciment composé. | 81 |
| Figure 4.21: Influence du type et du dosage en superplastifiant sur la chaleur exothermique d'un ciment composé au calcaire. | 82 |
| Figure 4.22: Influence du type et du dosage en superplastifiant sur le flux thermique d'un ciment composé au calcaire. | 83 |
| Figure 4.23: Influence du type et du dosage en superplastifiant sur le temps d'apparition du flux thermique d'un ciment composé au calcaire. | 84 |
| Figure 5.1 : Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par SP1 en fonction de celle d'un mortier non adjuvanté. | 92 |
| Figure 5.2 : Variation de la résistance retardée calculée en fonction du dosage en SP1. | 93 |
| Figure 5.3 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP1. | 93 |
| Figure 5.4 : Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par SP2 en fonction de celle d'un mortier non adjuvanté. | 94 |
| Figure 5.5 : Variation de la résistance retardée calculée en fonction du dosage en SP2. | 95 |
| Figure 5.6 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP2. | 95 |
| Figure 5.7 : Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par SP3 en fonction de celle d'un mortier non adjuvanté. | 96 |
| Figure 5.8 : Variation de la résistance retardée calculée en fonction du dosage en SP3. | 97 |
| Figure 5.9 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP3. | 97 |

| | |
|--|-----|
| Figure 5.10 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP1 à celle du mortier témoin. | 98 |
| Figure 5.11 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP1. | 99 |
| Figure 5.12 : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP1. | 99 |
| Figure 5.13 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP2 à celle du mortier témoin. | 100 |
| Figure 5.14 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP3 à celle du mortier témoin avant la prise. | 101 |
| Figure 5.15 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP3 (avant prise). | 102 |
| Figure 5.16 : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP3 (avant prise). | 102 |
| Figure 5.17 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP3 à celle du mortier témoin après la prise. | 103 |
| Figure 5.18 : Variation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté en SP1 en fonction de sa résistance à la compression. | 104 |
| Figure 5.19 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP1. | 105 |
| Figure 5.20 : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP1. | 105 |
| Figure 5.21 : Variation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté en SP2 en fonction de sa résistance à la compression. | 106 |
| Figure 5.22 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP2. | 106 |
| Figure 5.23 : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP2. | 106 |
| Figure 5.24 : Variation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté en SP3 en fonction de sa résistance à la compression. | 107 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1.1 : composition des ciments courants [2]. | 6 |
| Tableau 1.2: Composition minéralogique des ciments courant [7]. | 7 |
| Tableau 1.3: Classe des résistances de ciments à la compression en (Mpa) [8]. | 7 |
| Tableau 1.4 : Influence des additions minérales sur le temps de prise [23]. | 13 |
| Tableau 1.5 : le rapport E/C pour une consistance normale et le temps de prise [29]. | 17 |
| Tableau 1.6 : Variation du temps de prise, demande en eau et l'étalement d'un ciment en fonction du dosage en laitier [33]. | 20 |
| Tableau 2.1 : Flux de chaleur dégagée pour un ciment portland avec E/C Variable [59]. | 41 |
| Tableau 3.1 : Caractéristiques physicochimiques et minéralogiques du ciment. | 52 |
| Tableau 3.2 : Caractéristiques des superplastifiants. | 53 |
| Tableau 3.3 : Compositions des échantillons de mortier. | 55 |
| Tableau 3.4 : Description des opérations de malaxage. | 56 |
| Tableau 3.5 : Ouvrabilité du mortier. | 61 |
| Tableau 4.1 : Résistance à la compression d'un ciment adjuvanté par différents dosages de SP2. | 69 |
| Tableau 4.2: Variation des paramètres de la chaleur dégagée en fonction du dosage en SP1. | 79 |
| Tableau 4.3: Variation du flux et quantité de chaleur dégagée en fonction du dosage en SP2. | 80 |
| Tableau 4.4: Variation du flux et quantité de chaleur dégagée en fonction du dosage en SP3. | 81 |
| Tableau 5.1 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation du mortier avec SP1. | 99 |
| Tableau 5.2 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation du mortier avec SP2. | 100 |
| Tableau 5.3 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation du mortier avec SP3 (avant prise). | 102 |
| Tableau 5.4 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation en fonction de la résistance avec différents dosages de SP1. | 102 |
| Tableau 5.5 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation en fonction de la résistance avec différents dosages de SP2. | 105 |

Introduction générale

Introduction générale

Le ciment est un produit industriel fabriqué sous différents types (ciment ordinaire, ciment composé, ciment adjuvanté...) pour répondre aux exigences des multiples emplois. Cependant, il est loin d'avoir livré tous ses secrets où le mécanisme de la cohésion des hydrates et les processus par lesquels un ciment adjuvanté développe ses propriétés mécaniques reste toujours mal compris.

L'incorporation des superplastifiants aux ciments est devenue une nécessité pour l'obtention des performances désirées et répondre aux soucis industriels. Cependant la modification des propriétés de la pâte fraîche causée par les interactions physico-chimiques et leur complexité nécessite d'étendre la recherche scientifique pour pallier le manque d'information et sélectionner le produit requis.

L'apport bénéfique des superplastifiants au béton frais est souvent accompagné par des modifications importantes de certaines propriétés mécaniques, thermiques et de durabilité du béton. Le bétonnage en conditions sévères de température et d'humidité entraîne des effets néfastes de la microstructure et une dégradation des propriétés du béton. Dans ces conditions, le choix d'un superplastifiant adéquat devient une préoccupation majeure des promoteurs de la construction qui visent à trouver le produit donnant plus d'ouvrabilité au béton avec moins d'effet indésirables.

Le but de cette étude est d'évaluer le comportement calorifique d'un ciment portland composé au calcaire en présence de différent type de superplastifiant. L'étude consiste à suivre le comportement mécanique et calorimétrique d'un mortier à base d'un ciment au calcaire. Ce mortier a été adjuvanté par différents dosages de superplastifiant qui témoignent de trois différentes générations.

Le premier chapitre permet d'illuminer les différents types du ciment et de présenter les caractéristiques des additions minérales 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 l'influence de la quantité de gypse, surface spécifique, température et rapport E/C sur le développement calorifique du ciment, seront détaillés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre consiste à expliquer 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 l'influence des adjuvants chimiques sur l'ouvrabilité, résistance mécanique, chaleur d'hydratation et flux de chaleur d'un ciment portland à base de calcaire.

Une synthèse d'analyse des résultats obtenus pendant notre travail expérimental est discutée dans le chapitre cinq. Elle tend de mieux comprendre le rôle jouer de chaque type de superplastifiant dans la modification des propriétés de la pâte fraîche du ciment testé et pour mieux cerner l'intervalle d'efficacité de chaque adjuvant.

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

Chapitre 01

Industrie du ciment

1.1. Introduction

Pour satisfaire les besoins des utilisateurs et répondre aux exigences des emplois usuels, la fabrication des ciments a nécessité le recours à des ciments présentant une caractéristique particulière du fait de leur composition. Le ciment est un mélange approprié de calcaire et d'argile qui donne après cuisson à 1450 °C des nodules durs appelées clinker. La fabrication du ciment portland passe par trois opérations principales :

- Préparation du cru
- Cuisson
- Broyage et conditionnement.

La chaux vive CaO obtenue par décarbonatation du calcaire CaCO_3 qui s'effectue entre 700°C et 900 °C dans la partie médiane du four, se combine avec la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de fer FeO_3 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 énergétique, il est refroidi de 1200 °C à 60°C. Le clinker finement broyé et additionné au gypse pour former le ciment portland [1,2], la figure 1.1. illustre les différentes étapes de la fabrication d'un ciment portland.

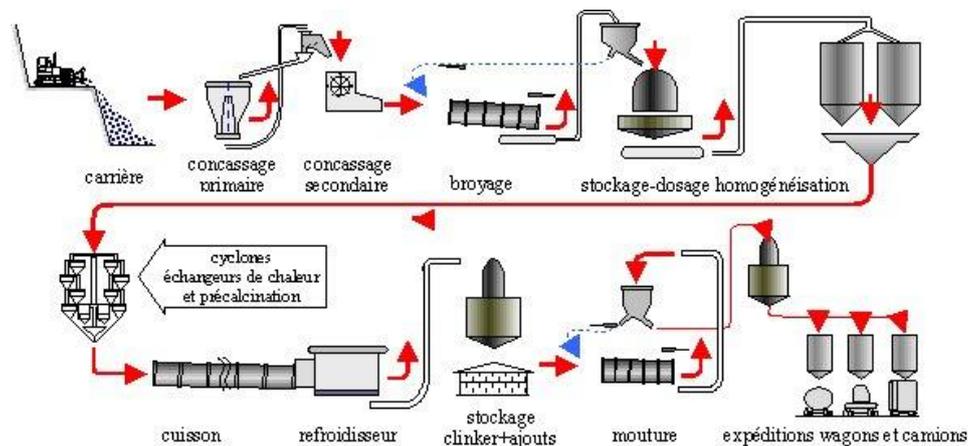


Figure 1.1 : Procédure de fabrication d'un ciment [3].

1.2. Composition du ciment ordinaire

Le ciment ordinaire est constitué de quatre minéraux principaux :

- Le silicate tricalcique $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ou par abréviation C_3S (45%-65% du clinker).
- Le silicate bicalcique $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ou C_2S (10-30% du clinker).
- L'aluminate tricalcique $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A (5%-12% du clinker).

- L'alumino-ferrite tetracalcique $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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 [1,2].

Les conditions de cuisson (temps de chauffage, vitesse de refroidissement), influent sur la morphologie des cristaux et leur aptitude d'hydratation [1]. 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 [4].

C_3S : alite (phase cristallisée), se présente en gros cristaux pseudo hexagonaux [4], des grains anguleux foncés de l'ordre de 50μ [1].

C_2S : bélite, se trouve sous forme de cristaux arrondis lisses ou striés [4,5].

C_3A , C_4AF : céliste (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 [1,4].

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'il est cubique 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 [4]. La figure 1.2 illustre la composition d'une section transversale d'un grain de ciment où ils sont représentés les différents composants.

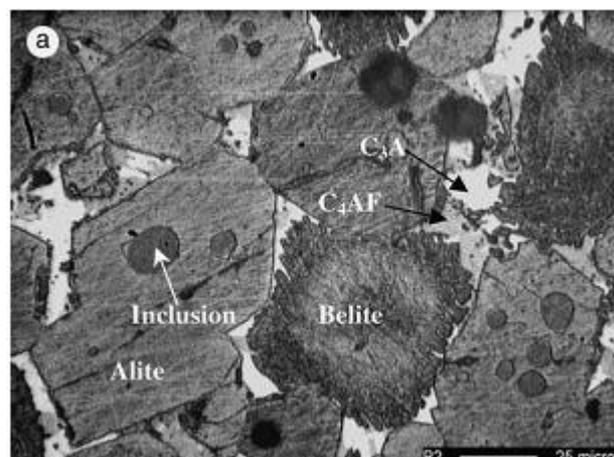


Figure 1.2: Section transversale d'un grain de ciment [5].

1.3. Types de ciments fabriqués

Différents types de ciment peuvent être obtenus en mélangeant le clinker broyé avec d'autres constituants broyés également, qui présentent des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques.

1.3.1. Classification selon la composition minéralogique

La norme européenne NF EN 197-1 [6], 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 1.1.

Tableau 1.1 : Composition des ciments courants [2].

| 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 fumé 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 |
| | | CEM II /A-LL | 80-94 | 6-20 |
| CEM II /B-LL | | 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 |

Tous les ciments courants peuvent contenir jusqu'à 5% de constituants secondaires. Le CEM V/A contient entre 18%-30 % de laitier de haut fourneau tandis que le CEM V/B contient entre 31%-50 % de laitier de haut fourneau. La

composition minéralogique des différents type de ciments est donnée dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2: Composition minéralogique des ciments courants [7].

| TYPE | Finesse Blaine m ² /Kg | Valeurs des composants en % | | | |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| 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 |

1.3.2. Classification selon la résistance à la compression

La norme européenne NF EN 197-1 [6] classe les ciments selon leurs résistances normales à la compression à 28 jours en MPa, conformément a la norme NF EN 196-1 [8], en trois classes notées, classe 32,5, classe 42,5, classe 52,5. Deux sous classes de résistance au jeune âge sont associées à ces trois classes principales, définies par ordinaire "N" ou rapide "R".comme c'est indiqué dans le tableau 1.3 [8].

Tableau 1.3: Classe des résistances de ciments à la compression en (MPa) [8].

| La classe de résistance | Résistance à la compression | | Résistance à 28 jours | |
|-------------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------|--------|
| | à 2 jours | à 7 jours | | |
| 32,5 N | – | ≥16 | ≥ 32,5 | ≤ 52,5 |
| 32,5 R | ≥ 10 | – | | |
| 42,5 N | ≥ 10 | – | ≥ 42,5 | ≤ 62,5 |
| 42,5 R | ≥ 20 | – | | |
| 52,5 N | ≥ 20 | – | ≥ 52,5 | |
| 52,5 R | ≥ 30 | – | | |

1.3.3. Classification selon le type d'environnement

D'après la NF EN 206 Partie 1 [9], mise en vigueur le 20 avril 2004, les ciments conformes à la norme NF EN 197-1 [6] ont des caractéristiques particulières , leur confèrent une aptitude à l'emploi dans des environnements agressifs, respectivement en eau de mer NF P 15-317 [10] et eaux sulfatées XP P 15-319 [11], et NF P 15-314 [12] pour le ciment prompt naturel, NF P 15-315 [13] 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, en présence d'ions chlorure, au cours de la prise et ultérieurement car ils possèdent des teneurs limitées en C_3A . Ces ciments sont : CEM I, CEM II qui possèdent des caractéristiques complémentaires, 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 ciments résistants aux sulfates ayant des teneurs limitées en aluminates tricalciques (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 [14]. Les CEM III /A, B ou C, 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 [14] a développé le ciment alumineux au début du vingtième siècle (1908) pour résoudre le problème de l'attaque des structures de 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 le fabriquer 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 [14].

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

La norme européenne 206-1 [9] définit une addition minérale comme étant un matériau minéral finement divisé utilisé dans le béton afin d'améliorer certaines propriétés ou pour lui conférer des propriétés particulières. Cette norme traite deux types d'additions minérales.

a) Les additions quasiment inertes (de Type I)

L'aptitude générale à l'emploi comme addition de Type I est établie pour :

- les fillers.
- les pigments.

b) Les additions à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent (de Type II).

L'aptitude générale à l'emploi comme addition de Type II est établie pour :

- Les cendres volantes.
- Les fumées de silice.

En se basant sur la norme citée ci dessus, l'industrie cimentière a connu d'énormes efforts dans l'emploi des additions minérales en substitution du clinker. Selon leurs sources et leurs modes d'emploi, on cite quelques additions largement utilisées en cimenterie et employées sur chantier comme ajouts.

1.4.1. Pouzzolane naturelle (P) ou naturelles calcinées (Q)

La pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux, d'origine naturelle ou artificielle, finement broyé en présence d'humidité et à des températures ordinaires réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium pour former des composés 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 [14].

a) *Pouzzolanes naturelles* : Elles sont d'origine volcanique ou bien des roches sédimentaires ayant une composition chimique et minéralogique appropriée.

b) *Pouzzolanes naturelles calcinées* : Ce sont des matériaux d'origine volcanique, des argiles ou schistes ou des roches sédimentaires activées thermiquement.

1.4.2. Cendres volantes siliceuse (V) ou calcique (W)

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

a) Les cendres volantes de classe F :

Elles sont principalement siliceuses et 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 [14].

1.4.3. 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.

1.4.4. Fumée de silice (D)

La fumée de silice est un sous-produit de l'industrie d'alliage de silicium et de ferrosilicium obtenue à partir de quartz de grande pureté et de charbon par calcination dans des fours, elle est formée de particules sphériques de très faible diamètre (entre $0,03\mu\text{m}$ et $0,3\mu\text{m}$) et une surface spécifique d'environ $20000\text{ m}^2/\text{kg}$. 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 combleront l'espace entre les grains de ciments et remplissent les vides de la matrice cimentaire [14].

1.4.5. Fillers calcaires (L, LL)

Ce sont des substances minérales d'origine organique, obtenues par broyage fin de roches naturelles, qui agissent par leur granulométrie sur les propriétés physiques des liants (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau). Ils ont une forte teneur de CaCO_3 . Au cours de l'hydratation le CaCO_3 réagit avec C_3A et C_4AF pour donner le monocarboaluminate de calcium ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

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 bleu méthylène n'excède pas 1,20 g/100 g [15].

1.4.6. Schistes calcinés (T)

Ce sont des schistes que l'on porte à une température d'environ 800 °C dans un four spécial. Finement broyés, ils présentent de fortes propriétés hydrauliques et pouzzolaniques.

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

Généralement du gypse qu'on ajoute au ciment au cours de sa fabrication, en petite quantité pour régulariser la prise.

1.5. Propriétés des ciments composés

De nos jours, l'industrie cimentaire est connue responsable pour le rejet de 5 % d'émissions de CO_2 dans l'atmosphère lié à l'activité humaine. Il est relativement important que l'augmentation de la production du ciment mène à plusieurs recherches associées à des projets nationaux universels et internationaux. Pour étudier le matériau de construction qui contribue le plus à la diminution des émissions de CO_2 , l'idée principale de ces recherches est de remplacer le clincker par des additions minérales [16]. Ces additions supplémentaires contribuent à l'amélioration des performances de béton à long terme (contrainte mécanique et durabilité). Cependant, le remplacement du ciment par l'addition minérale, spécialement à des dosages élevés généralement diminue le taux du développement de la résistance du béton au jeune âge [16].

1.5.1. Propriétés des ciments composés au calcaire

L'addition calcaire au ciment portland peut produire plusieurs modifications au sein du squelette solide du mélange. La petite taille des particules du filler calcaire comble les vides interstitiels et augmente la densité de la matière. Par conséquent, l'eau attrapée dans les pores granulaires est libérée ce qui augmente la compacité de la pâte, améliore l'ouvrabilité et diminue la demande en eau [17,18, 19].

Pour des dosages élevés en filler calcaire une augmentation de la viscosité de la pâte est observée [17]. D'après Bonavetti et al. [18], l'augmentation du dosage en filler calcaire réduit la capacité de la pâte fraîche au ressuage. Cette réduction est due à la grande surface spécifique du mélange et à la fermeture des pores capillaires par les fillers qui bloquent le mouvement de l'eau dans la pâte. La figure 1.3 montre la distribution des tailles des particules en fonction du dosage en calcaire.

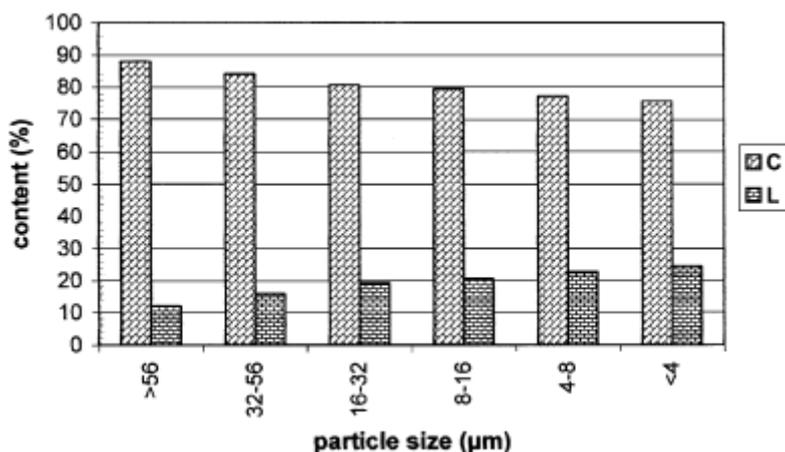


Figure 1.3 : Dosage du calcaire (L) et de clincker (C) dans les fractions de différentes tailles après leur broyage (finesse e du mélange : $3890 \text{ cm}^2/\text{g}$, dosage en calcaire 20%)[20].

De la figure 1.3, il est claire que le contenu en calcaire est de 24.8% pour les fractions de taille inférieure à $4 \mu\text{m}$ et celui du clincker est de 75.2%, d'autre part les particules de taille supérieure à $56 \mu\text{m}$ ne contiennent que 12% du calcaire [20]. Tsivilis et al.[20], 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 clincker adhère mieux au calcaire et la demande en eau diminue par rapport à celle du ciment portland [21]. Kastis et al. [22] 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.

1.5.1.1. Temps de prise

Le temps de prise d'un ciment résulte de la combinaison de plusieurs effets physico-chimiques et microstructures. Les particules fines du filler calcaire montrent un temps de prise court [16]. Tsivilis et al. [21] déclarent que le temps de prise du ciment au calcaire est similaire à celui du ciment portland. Par contre Voglis et al. [23] 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, le résultat est porté sur le tableau 1.4 [23].

Pour d'autres chercheurs [24], 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.

Tableau 1.4 : Influence des additions minérales sur le temps de prise [23].

| échantillon | Demande en eau (%) | Temps de prise (min) | | Expansion (mm) |
|-------------|--------------------|----------------------|-----|----------------|
| | | début | fin | |
| PC | 24.3 | 125 | 170 | 1 |
| PLC | 24.5 | 90 | 170 | 2 |
| PPC | 26.2 | 95 | 140 | 3 |
| PFC | 26.4 | 100 | 160 | 10 |

1.5.1.2. Hydratation

Il est évident que les principaux produits d'hydratation d'un ciment composé sont identiques à ceux d'un ciment portland, par contre la quantité du $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ est faible à cause de l'effet de dilution du clincker et de la réaction pouzzolanique [23]. L'utilisation des fillers augmente le taux d'hydratation [25]. La figure 1.4 montre les produits d'hydratation d'un ciment portland sans addition et un ciment portland avec addition de 4% en calcaire.

Plusieurs recherches indiquent que le calcaire favorise la cristallisation des monocarbonates plus que les monosulfates et stabilise indirectement l'ettringite [26]. Le calcaire intervient lors de l'hydratation des C_3A pour former carboaluminate et retarde la transformation d'ettringite en monosulfoaluminate, il constitue des sites de nucléation pour les cristaux de l'hydroxyde de calcium au jeune âge de l'hydratation [16,19].

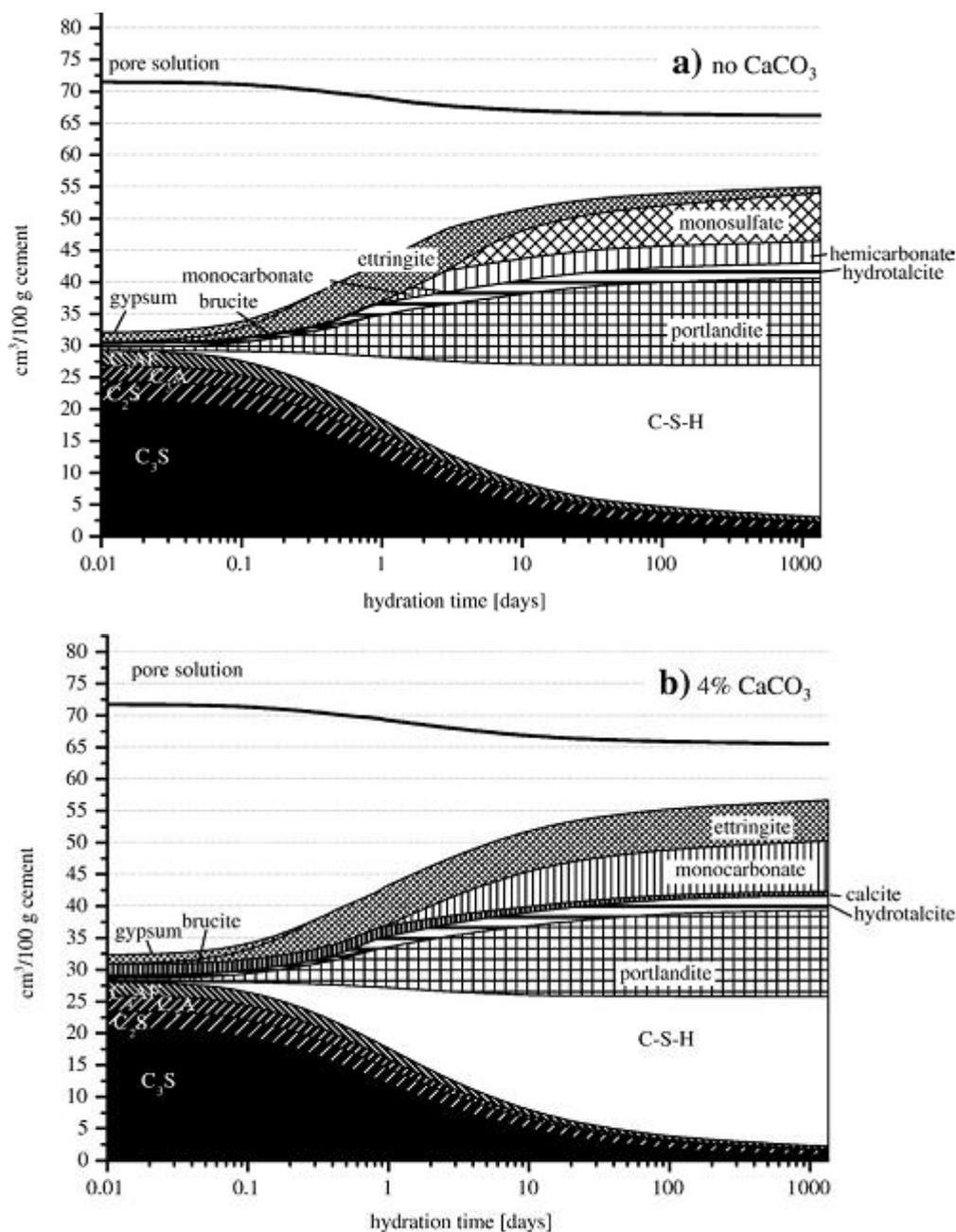


Figure 1.4 : Model de l'échange ionique pendant l'hydratation: a) pour ciment portland sans addition, b) pour ciment portland avec addition 4% en calcaire [26].

Pendant le processus de l'hydratation, l'hydroxyde de calcium se libère et les sulfates d'alcalins se dissolvent donnant Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} . Les produits initialement formés sont les C-S-H et l'ettringite qui forment une couche protectrice autour des grains et diminuent le mouvement des ions.

La présence des CO_3^{2-} augmente la formation des hydrates CSH autour des C_3S et favorise leur hydratation. Les résultats trouvés [24] indiquent que les ions CO_3^{2-} sont un facteur très important pour l'hydratation de C_3A en présence de

Ca [OH]₂ et CaSO₄ [sulfate de calcium]. Ainsi les ions (CO₃⁻²) empêchent la réaction de l'étringite formé au début de l'hydratation avec le C₃A pour former le monosulfate à la fin de la période dormante [24]. Ces hydrates sont formés après 24h d'hydratation et leur quantité continue à s'augmenter au delà de 28 jours [23]. Tsvilis et al. [20], affirment que l'addition calcaire améliore la réactivité du clincker et exploite son potentiel hydraulique. Lothenbach et al. [26] ajoutent que les sulfates de calcium peuvent être remplacés au delà de 25 % par les carbonates de calcium sans aucune modification des propriétés du système.

Le filler calcaire accélère l'apparition du pic de flux de chaleur ce qui montre l'effet d'activation de l'hydratation du ciment au jeune âge en présence du calcaire [16].

Un flux de chaleur élevé est observé pour les ciments au calcaire après 10h d'hydratation mais le flux de chaleur total après 72h d'hydratation est similaire à celui du ciment portland due à l'effet de dilution [26].

La figure 1.5 montre l'influence de l'ajout de 4% calcaire sur le flux de chaleur d'un ciment portland.

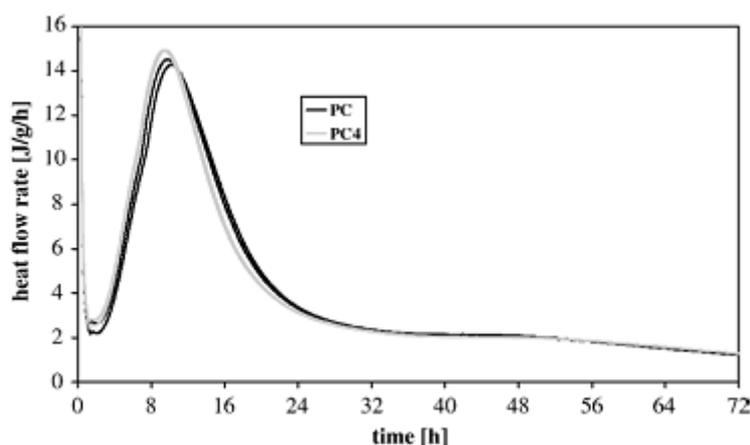


Figure 1.5 : Influence de l'addition calcaire sur le flux de chaleur du ciment portland (CP : ciment portland ; PC4 : ciment portland avec 4% de calcaire)[26].

1.5.1.3. Résistance à la compression

La présence des ajouts minéraux influence l'évolution des propriétés mécaniques du système cimentaire des leur jeune âge. 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 compression du mortier de référence [16]. 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 % 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. [16].

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 [16]. Au jeune âge, l'addition calcaire augmente la résistance à la compression [21] mais après 28 jours, une réduction de la résistance est observée par rapport à celle du ciment portland due à l'effet dilution [23] comme le montre la figure 1.6.

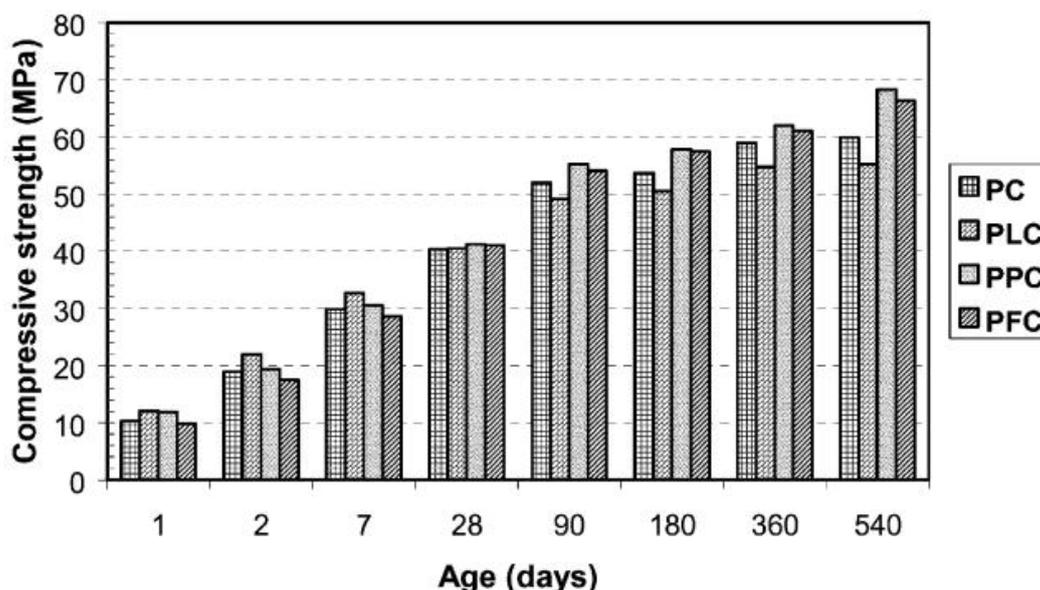


Figure 1.6 : Influence des additions minérales sur le développement de la résistance des ciments (PC : ciment portland, PLC : ciment portland au calcaire, PPC : ciment portland à la pouzzolane, PFC : ciment portland au cendre volante) [23].

Le développement de la résistance au jeune âge est accéléré par la formation des carboaluminates de calcium [25]. Menendez et al. [19] affirment que l'accélération de l'hydratation des particules du clincker surtout les C_3S contribuent au développement de la résistance au jeune âge. D'après Bonavetti et al. [18] 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. 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 finesses élevées, le clincker adhère mieux au calcaire [21].

1.5.2. Propriétés des ciments composés à la pouzzolane

L'incorporation de la pouzzolane naturelle au ciment a des avantages sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. La pouzzolane participe à l'obtention d'une ouvrabilité satisfaisante, réduit le flux de chaleur d'hydratation, diminue la perméabilité, augmente la résistance et empêche l'expansion aux alcalines silices. D'autre part, la plupart des matériaux pouzzolaniques augmentent la demande en eau et diminuent le taux de développement de la résistance au jeune âge. L'addition de pouzzolane augmente la demande en eau par 50 % pour une consistance normale, comparée au ciment portland [27]. L'augmentation du dosage en pouzzolane fait augmenter la demande en eau [28]. Une augmentation de 35 % à 55 % de pouzzolane fait augmenter la demande en eau de 14% [29].

1.5.2.1. Temps de prise

Uzal et Turanli [27] ont trouvé que l'effet de l'ajout pouzzolane sur le temps de prise varie selon le type de l'addition choisie. Le tableau 1.5 montre la variation du temps de début et de fin de prise en fonction du dosage en pouzzolane naturelle et du rapport E/C.

Tableau 1.5 : le rapport E/C pour une consistance normale et le temps de prise [29].

| L'échantillon | E/C pour consistance normale | Temps de prise (min) | |
|---------------|------------------------------|----------------------|-----|
| | | début | fin |
| PC | 0.22 | 175 | 215 |
| BC35 | 0.28 | 190 | 315 |
| BC45 | 0.30 | 172 | 276 |
| BC55 | 0.32 | 105 | 157 |

Turanli et al. [29] ont trouvé que pour une addition de 35% de pouzzolane naturelle, le temps de prise est prolongé mais un dosage de 55% présente un début et une fin de prise courte par rapport au ciment portland. Cependant pour un dosage de 45 % en pouzzolane, le début de prise est similaire à celui du CP mais la fin de prise est prolongée. D'autres études ont révélé que lorsque le dosage en addition augmente,

le temps de prise se réduit, cette accélération de prise est expliquée par le grand contact entre les particules lié à leurs surfaces spécifique qui accélère la prise [28].

1.5.2.2. Hydratation

Les ciments composés aux pouzzolanes dégagent une faible chaleur d'hydratation par rapport aux ciments portland. La figure 1.7 montre l'influence du dosage en pouzzolane naturelle sur la chaleur d'hydratation des ciments composés.

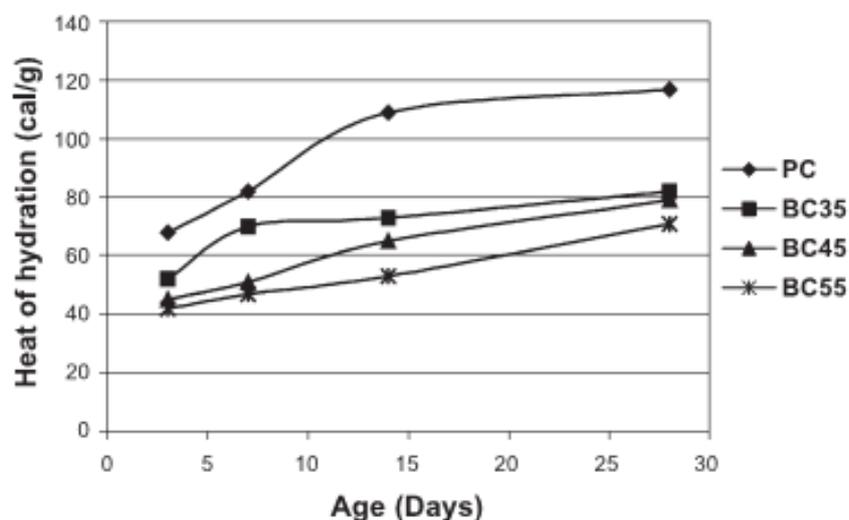


Figure 1.7 : Chaleur d'hydratation des ciments composés aux pouzzolanes [29].

PC : ciment portland,

BC35 : ciment composé avec 35% de pouzzolane naturelle.

BC45 : ciment composé avec 45% de pouzzolane naturelle.

BC55 : ciment composé avec 55% de pouzzolane naturelle.

Lorsque le dosage en pouzzolane augmente, la chaleur d'hydratation diminue et la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminue, due à la réaction pouzzolanique qui consomme la portlandite [29]. Turanli et al. [28] déclarent que les échantillons de ciment composé contenant la pouzzolane naturelle testés à 7 et 28 jours, ont une faible chaleur d'hydratation mais pour des dosages élevés en pouzzolane cette chaleur augmente. Ce comportement peut être attribué à une participation large de la réaction pouzzolanique due à l'activité pouzzolanique de l'addition [28].

L'activité pouzzolanique dépend principalement de la structure amorphe ou vitreuse de l'ajout. D'un autre côté, les composants cristallins de l'ajout présents à sa classification minéralogique exercent une petite influence sur ses propriétés. Pour les ciments ayant une quantité de C_3A élevée, l'incorporation de l'addition accélère la

réaction d'hydratation et augmente le taux de chaleur. Pour les ciments ayant une faible quantité en C_3A , le comportement dépend de la nature de l'addition [30].

1.5.2.3. Résistance à la compression

Généralement, la substitution d'un ciment ordinaire par la pouzzolane naturelle engendre une diminution de la résistance au jeune âge suivi d'une amélioration à long terme. La figure 1.8 montre les résultats obtenus par Uzal et Turanlı. [27] pour deux types de pouzzolanes.

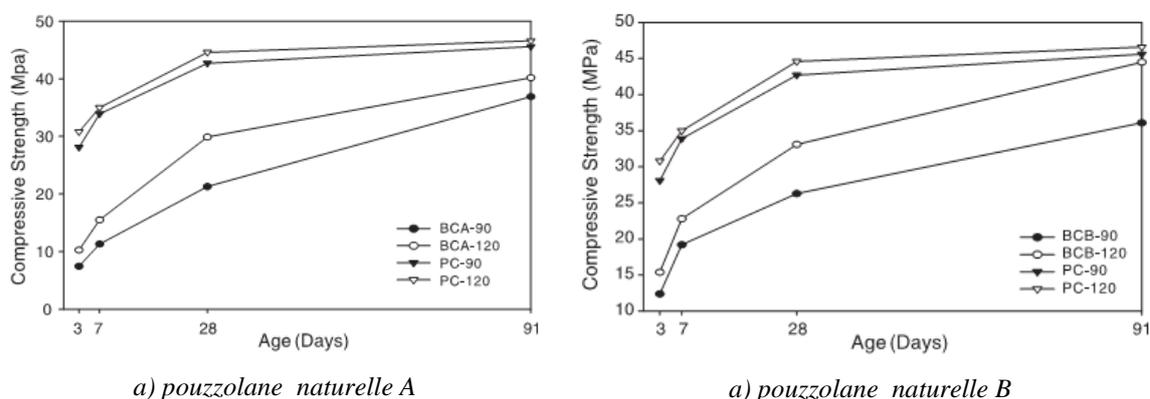


Figure 1.8 : Résistance à la compression du ciment portland (PC) et des ciments composés pour deux type de pouzzolane A(BCA) et B(BCB) broyées pendant 90min et 120min [27].

La résistance à la compression du ciment composé diminue lorsque le dosage en pouzzolane augmente ; Cette diminution de résistance est attribuée au rapport E/C qui augmente en augmentant le dosage en pouzzolane [29]. L'addition de pouzzolane au delà de 15% diminue significativement la résistance à la compression à 28 jours [31]. Le développement de la résistance des ciments composés n'est pas seulement affecté par l'activité pouzzolanique de la pouzzolane et la composition du clincker, mais aussi par la distribution des tailles des particules et de leur interaction.

1.5.3. Propriétés des ciments composés au laitier

Plusieurs recherches ont été conduites pour modifier les propriétés rhéologiques et mécaniques en utilisant les particules fines du laitier, cet ajout augmente l'étalement de la pâte fraîche et densifie la microstructure due à son activité hydraulique latente [32]. La demande en eau des ciments au laitier est plus faible que celle des ciments purs due au retardement de l'hydratation du laitier. L'addition du

laitier moins réactif que le ciment pur réduit la quantité d'ettringite formée au jeune âge d'hydratation causant une amélioration de l'ouvrabilité du mortier [33].

1.5.3.1. Temps de prise

Le temps de prise des ciments au laitier est plus long que celui des ciments purs, dû au ralentissement de l'hydratation des laitiers [33], pour d'autres [16] 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% raccourcit le temps de prise comparé aux ciments purs. Le tableau 1.6 montre la variation du temps de prise et la demande en eau en fonction du dosage en laitier [33].

Tableau 1.6 : Variation du temps de prise, demande en eau et l'étalement d'un ciment en fonction du dosage en laitier [33].

| L'échantillon | Dosage en laitier (%) | Demande en eau (%) | Temps de prise (min) | | L'étalement d'un mortier normal (%) |
|---------------|-----------------------|--------------------|----------------------|-------|-------------------------------------|
| | | | initial | final | |
| C1 | 0 | 27 | 155 | 185 | 103 |
| C2 | 15 | 26 | 170 | 210 | 108.5 |
| C3 | 30 | 25 | 210 | 240 | 111.5 |
| C4 | 45 | 23.5 | 220 | 260 | 113.5 |

1.5.3.2. Hydratation

Le laitier a des propriétés d'hydraulicité donc il peut faire prise avec l'eau. Cette réaction est très lente d'où la nécessité de le broyer finement et de l'activer par ajout d'une base forte ; on obtient ainsi des CSH et C_4AH_{13} . Lorsque le laitier est incorporé au ciment, il réagit avec le gypse et forme l'ettringite [34]. Le taux d'hydratation des ciments au laitier est faible au jeune âge comparé au ciment pur, il en résulte une baisse de la résistance à cet âge [19].

La diffraction aux rayons X d'un ciment portland avec 15% de laitier hydraté à 1, 2, 7, 28 et 90 jours a montré la présence des principaux produits d'hydratation suivants : CSH, CH et l'ettringite. Pour tous les ciments hydratés à 28 jours même

ceux contenant 30% et 45% de laitier, il est détecté la formation de nouveau composé d'étringite contenant du fer à la place d'alumine dans sa structure cristalline [33]. Selon Ashraf et al. [35], l'analyse au rayons X a montré qu'après l'ajout de 50% du laitier granulé au ciment pur, l'intensité du pic de CH a diminué dû probablement à la réaction du laitier avec la chaux hydratée du ciment qui forme un composé de silicate de calcium secondaire. Il est connu que ce produit à une surface spécifique plus grande que celle du ciment portland et peut réagir comme sites de nucléation.

Bouguerra et al. [36] ont observé après la substitution d'un ciment par 30%, 50% et 70% du laitier que le second pic (pic II) du flux exothermique diminue en augmentant le dosage en addition suivi de l'apparition d'un troisième pic (pic S) lié à l'hydratation du laitier. Ils ont enregistré une diminution de 2,9 w/kg pour un ciment pur à 1w/kg pour un ciment avec 70% de laitier, ainsi la chaleur d'hydratation totale dégagée après 72 heures a diminué de 282 kJ/ kg pour un ciment pur jusqu'à 95 kJ/kg pour un ciment avec 70% de laitier comme le montre la figure 1.9. Ils ajoutent que le temps pour atteindre le pic II diminue pour les ciments au laitier lorsque le dosage en addition augmente du à l'élévation du rapport E/C lié au remplacement du ciment par le laitier.

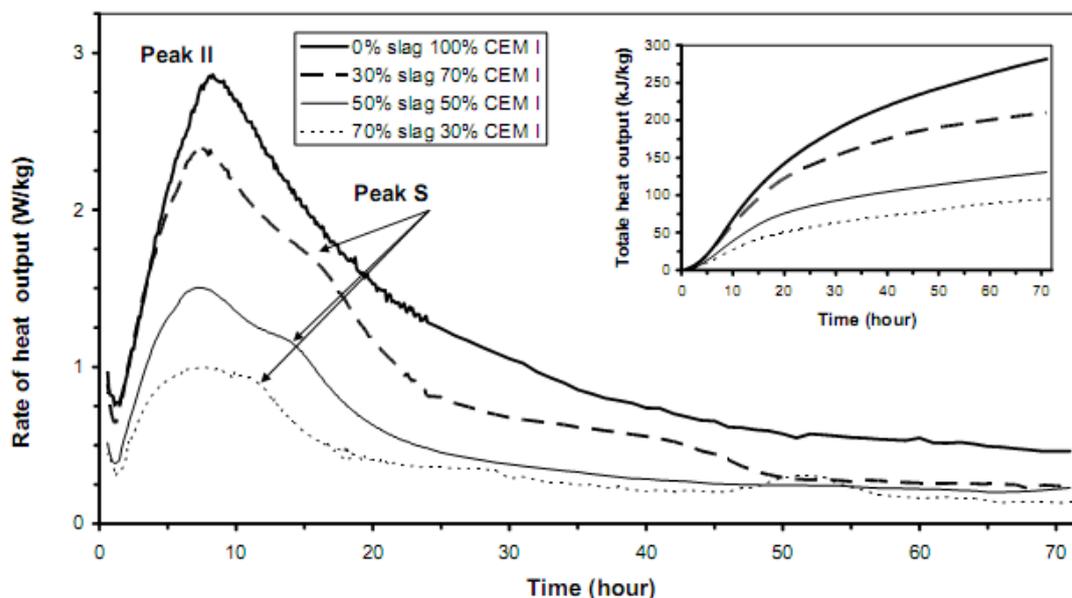


Figure 1.9 : Evolution du flux et de la chaleur d'hydratation d'un ciment en fonction du taux de substitution du laitier [36].

1.5.3.3. Résistance à la compression

Au jeune age, les ciments au laitier présentent des résistances faibles comparées au ciment portland du au taux d'hydratation faible à cet age [19, 35]. A long terme (entre 56 et 91) jours, le ciment avec 50% de laitier présente des résistances élevées. A 91 jours la résistance du ciment au laitier est 112% plus élevée que celle du ciment portland ordinaire. Ceci est dû à la compacité de la pâte et à la réactivité du laitier. En outre le développement de la résistance à la compression est lié à la finesse du mélange, l'indice d'activité du laitier, le dosage et le type de laitier utilisé [35].

Pour Khokhar et al. [37] les mortiers de ciments aux laitiers présentent des résistances faibles au jeune âge dû au faible degré d'hydratation du laitier à cet âge comparé à celui du ciment portland et du taux de substitution des mélanges du béton en laitier. Ces résistances s'améliorent à long terme pour atteindre des valeurs égales ou supérieures à celle du ciment de référence. La figure 1.10 montre l'évolution de la résistance à la compression relative d'un mortier de ciment en fonction du dosage en laitier.

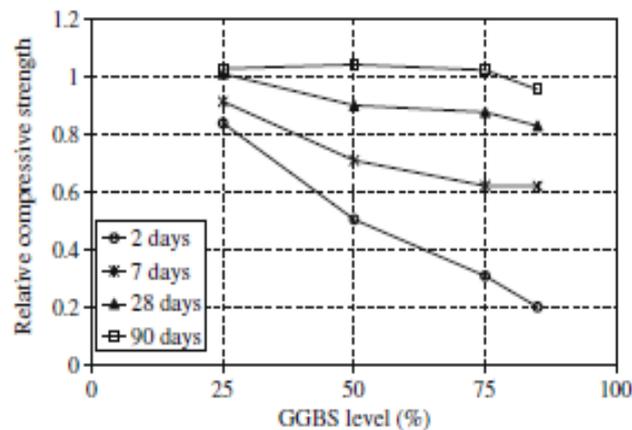


Figure 1.10 : Evolution de la résistance relative à la compression d'un mortier de ciment en fonction du dosage en laitier [37].

Mounanga et al. [16] déclarent que la substitution du ciment ordinaire par 25% du laitier réduit la résistance à la compression au jeune age, mais à 28 jours le mortier au laitier montre une résistance égale à la résistance du mortier de référence.

1.6. Conclusion

L'industrie cimentaire a connu une importante utilisation des additions minérales dans la fabrication du ciment ces dernières années. Le recours aux ciments composés permet de réduire les émissions du CO₂ lors de la fabrication du ciment d'améliorer les propriétés du béton à l'état frais ou durci et de lui conférer d'autres propriétés. La contribution des additions minérales sur les propriétés du matériau nécessite le respect du dosage approprié et d'ajuster les formulations selon les critères requis pour la construction.

Chapitre 02

Hydratation du ciment

2.1. Introduction

L'hydratation du ciment est une réaction exothermique qui se traduit par une élévation de la température suivie d'un dégagement de la chaleur. Elle est illustrée par trois théories :

Théorie de Le Chatelier (1887) : La prise des ciments s'effectue par solubilité des corps anhydres et cristallisation des phases hydratées [4].

Théorie de Michaelis (1893) : La formation colloïdale d'hydrosilicate de chaux est le seul phénomène important de durcissement de tout les liants hydrauliques calcaires [4].

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. [4].

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 sulfate. 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 [38]. Les dégagements de chaleur qui accompagnent les phénomènes d'hydratation des ciments peuvent être évolués dans le temps. La figure 2.1 schématise l'évolution de flux de chaleur d'un ciment ordinaire dans le temps.

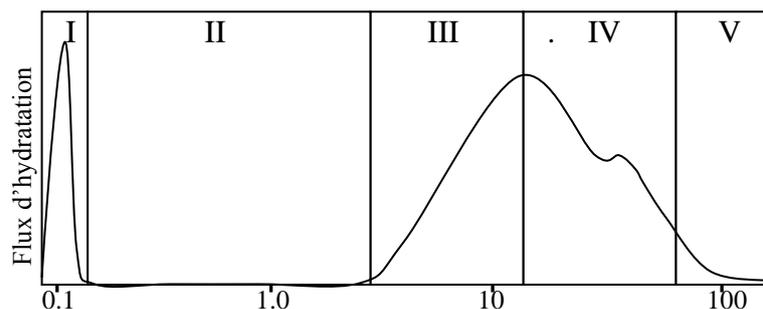


Figure 2.1 : Courbe calorimétrique de l'hydratation d'une pâte de ciment.

Le flux de chaleur dégagée est illustré par cinq phases :

Phase I: désignée par le premier pic qui est le plus haut, 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) [38], et de grande vitesse d'hydratation, ne peut être mesurée que si le gâchage se fait dans un calorimètre.

Dès les premiers instants du mélange ciment eau, une partie des composants facilement solubles (Na, KSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 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 [38]

Phase II: Ce premier pic est suivi d'une "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) [38], 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 [39, 40].

Phase III: Ensuite une période d'accélération est déclenchée 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 [4]. 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, cette période dure entre 4h à 8h.

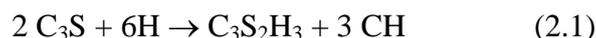
Phase IV: Cette phase est caractérisée par une décélération de la vitesse et un durcissement de la pâte. Après le deuxième pic, la diffusion à travers les pores dans les produits d'hydratation devient le facteur déterminant.

Phase V: 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 C₃A suivant l'épuisement du gypse ou à l'hydratation du laitier pour les ciments composés [14, 40].

2.2. Hydratation des différents constituants du clinker

2.2.1. Hydratation des C₃S

La réactivité des C₃S 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 [4]. 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 [34], suivant la réaction ci-après:



Les silicates représentent en moyenne 50 à 70 % d'une pâte de ciment durci ordinaire et de la portlandite 25 à 27% [34]. La majeure partie de cette hydratation se passe dans les 28 premiers jours, la réaction complète peut durer une année.

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 0,1µm) entre les grains de ciment [4, 39]. Cet hydrate Ca (OH)₂ influence peu la résistance mécanique mais il est essentiel pour la durabilité du béton [39]. Mais les cristaux de silicate monocalcique hydraté C-S-H, en se fixant entre eux et aux granulats, confèrent au béton sa résistance [4].

2.2.2. Hydratation des C_2S

Entre la température ambiante et 1500°C, le C_2S se cristallise sous cinq formes polymorphiques (γ , α , $\acute{\alpha}_i$, $\acute{\alpha}_h$, β) construites de tétraèdre SiO_4 indépendant relié par des atomes de calcium Ca. La forme γ est peu hydraulique mais la forme β à une bonne réactivité [4]. Par hydratation, les silicates bicalciques donnent les mêmes produits d'hydratation que les C_3S [4,34].



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 [4]. Le β - C_2S participe surtout au développement des résistances après 28 jours [41].

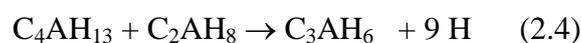
2.2.3. Hydratation des aluminates tricalciques C_3A

Le C_3A est un composé défini qui ne présente aucune transformation polymorphique, sa structure est cubique. La grande réactivité de C_3A peut être liée à l'irrégularité des liaisons Ca-O et à la présence de huit sites vacants approximativement sphériques dans la structure cubique [4]. La réaction des C_3A avec l'eau est très violente et provoque un raidissement de la pâte, connu sous le nom de « prise éclair » ou « fausse prise » [4, 40, 34]. 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 [14]. La précipitation des aluminates bloque l'hydratation des autres constituants du clinker et du C_3S en particulier, si on n'ajoute pas le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [4].

Cette hydratation entraîne d'abord la formation d'un gel puis la cristallisation de C_2AH_8 et C_4AH_{13} 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 C_3A en hydrate cubique C_3AH_6 , plus stable suivant la réaction:



Il est évident que l'hydratation des C_3A est retardée par la $Ca(OH)_2$ libérée par l'hydrolyse du C_3S , car la $Ca(OH)_2$ réagit avec le C_3A et l'eau pour donner

C_4AH_{19} , ce dernier forme une couche protectrice sur la surface des grains de C_3A 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 C_3A [14].

L'aluminate tricalcique forme avec les ions SO_4^{2-} provenant du gypse, le trisulfo-aluminate $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ou bien $C_3A \cdot 3\check{C}SH_{32}$ (ettringite) très finement cristallisé qui forme une couche protectrice (barrière de diffusion) autour des grains anhydres du C_3A , en diminuant l'hydratation de ce dernier ("période dormante") [4].

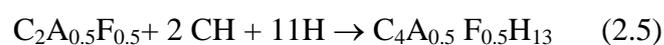
Lorsque le gypse est consommé et que le C_3A n'est pas complètement hydraté, alors cette ettringite se dissout et recristallise en monosulfoaluminate tétracalcique $C_4A\check{S}H_{12}$ (Afm) [4, 34,42] en forme d'aiguilles à base hexagonale persemées dans les fibres de CSH [4].

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 C_3A . La formation de la phase Afm indique que l'hydratation des C_3A est insuffisamment retardée [43].

Si la quantité des C_3A 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 C_4AH_{13} . Le C_3A 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 C_3A a aussi la capacité de lier les chlorures [14].

2.2.4. Hydratation des aluminoferrites C_4AF

La fractographie d'un granule de clinker montre que le C_4AF a une forme de cornets creux ou de plaquettes [4]. Le C_4AF s'hydrate de la même manière que le C_3A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites, mais il réagit moins vite et dégage une chaleur plus faible que le C_3A [4, 34]. En présence de chaux, la phase ferrite s'hydrate pour former du $C_4(AF)H_{13}$.



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



Quand le gypse est consommé et que le $C_2A_{0,5}F_{0,5}$ n'est pas complètement hydraté, alors l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate tétracalcique contenant du fer dans sa structure $C_3A_{0,5}F_{0,5} \cdot CS \cdot H_{12}$. Le gypse réagit aussi avec le C_4AF pour donner un sulfoferrite de calcium qui peut accélérer l'hydratation des silicates [14].

2.3. Cinétique de l'hydratation

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 :

$$Q = 136 (C_3S) + 62 (C_2S) + 200 (C_3A) + 30 (C_4AF) \quad (2.7)$$

Les termes entre parenthèse représentent le pourcentage en masse des composés [14]. Les mesures calorimétriques montrent que le C_3S et C_3A dégagent plus de chaleur que le C_4AF et le C_2S [4,14]. La réactivité relative des phases minérales du ciment est toujours donnée comme suit : [38, 42]

$$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S. \quad (2.8)$$

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. La figure 2.2 montre la variation du taux de chaleur d'hydratation des différentes phases minérales [42].

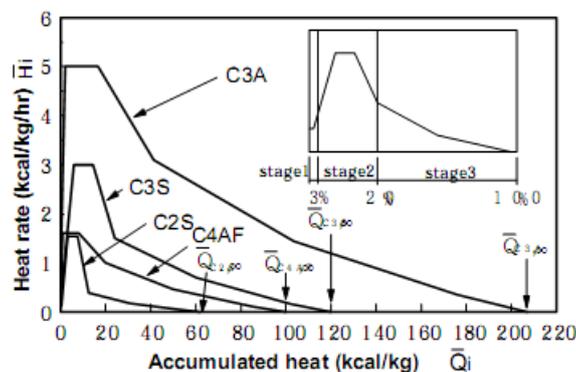


Figure 2.2 : Taux de chaleur d'hydratation des différentes phases minérales du ciment [42].

2.4. Relation entre la chaleur et le 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 :

$$\alpha(t) = Q(t)/Q_{\max} \quad [44]. \quad (2.9)$$

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.

Les travaux de Ukrainczyk [45] ont pu aboutir à une relation linéaire donnant la chaleur dégagée pour 30 heures d'hydratation d'un ciment alumineux avec plusieurs rapports E/C. On doit noter qu'à long terme et à des températures élevées ($T > 20^\circ\text{C}$) 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 température et spécialement due à la sensibilité de la réactivité du ciment alumineux. La figure 2.3 illustre la régression linéaire obtenue avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0.955.

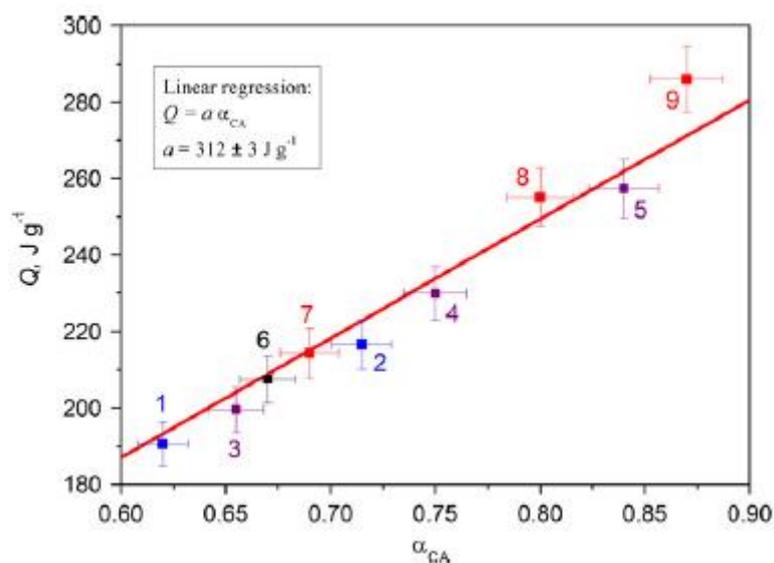


Figure 2.3 : Evolution de la chaleur pour 30 heures d'hydratation en fonction du degré d'hydratation d'un ciment alumineux (CA) [45].

2.5. Facteurs influençant la chaleur d'hydratation

2.5.1. Type de ciment

Le type de ciment est caractérisé par la résistance du ciment à la compression à 28 jours. Cette dernière dépend de la cinétique de l'hydratation et de la microstructure de la pâte du ciment [1]. La composition chimique d'un ciment est le facteur le plus important qui influence l'hydratation [46].

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 [14]. Ballim et Graham [5] ont trouvé qu'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 . De même, Rahhal et Talero[30] ont observé qu'un ciment portland riche en C_3A (14%), offre une chaleur d'hydratation supérieure à celle d'un ciment portland pauvre en C_3A (0%). En fonction de leurs compositions chimiques et minéralogiques, les ciments sont classés en trois catégories selon leurs chaleurs d'hydratation ; chaleur élevée (K), chaleur moyenne (F) et faible chaleur (D) [5]. La figure 2.4 illustre le flux de chaleur d'hydratation de trois différents ciments.

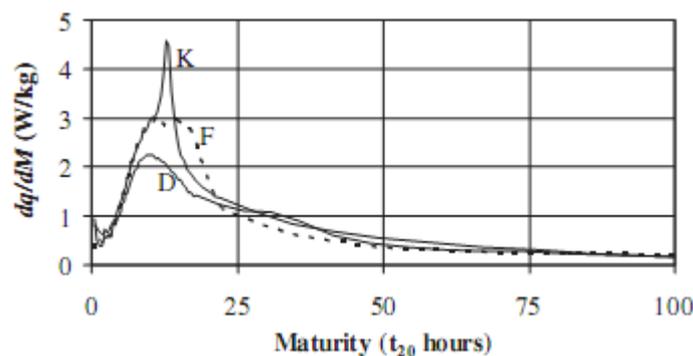


Figure 2.4 : Flux de chaleur d'hydratation de trois ciments différents (K, F, D) [5].

2.5.2. Type d'addition

Plusieurs études ont été menées pour étudier l'influence des fillers calcaire et siliceux sur les propriétés mécaniques du béton. L'incorporation du filler calcaire au ciment portland augmente son degré d'hydratation au jeune âge, par contre à long terme, la contrainte mécanique sera plus élevée pour la pâte contenant les fillers siliceux [30]. Pour un ciment portland riche en C_3A (PC1), l'addition de 20% de filler quartz (Q) ou calcaire (C) accélère l'apparition du second pic du flux de chaleur comparé au ciment ordinaire. Pour un dosage élevé en addition (40%) ce pic est

diminué par rapport à celui du ciment témoin (PC1) suivi toujours d'un troisième pic dû à la transformation de l'étringite en monosulfoaluminate. Par contre pour un ciment pauvre en C_3A (PC2), une addition de 20% en quartz ou en calcaire diminue le second pic qui s'accélère lorsque le dosage en quartz passe à 40%. Une élévation du dosage en calcaire (40%) diminue et retarde le flux de chaleur comme le montre la figure 2.5.

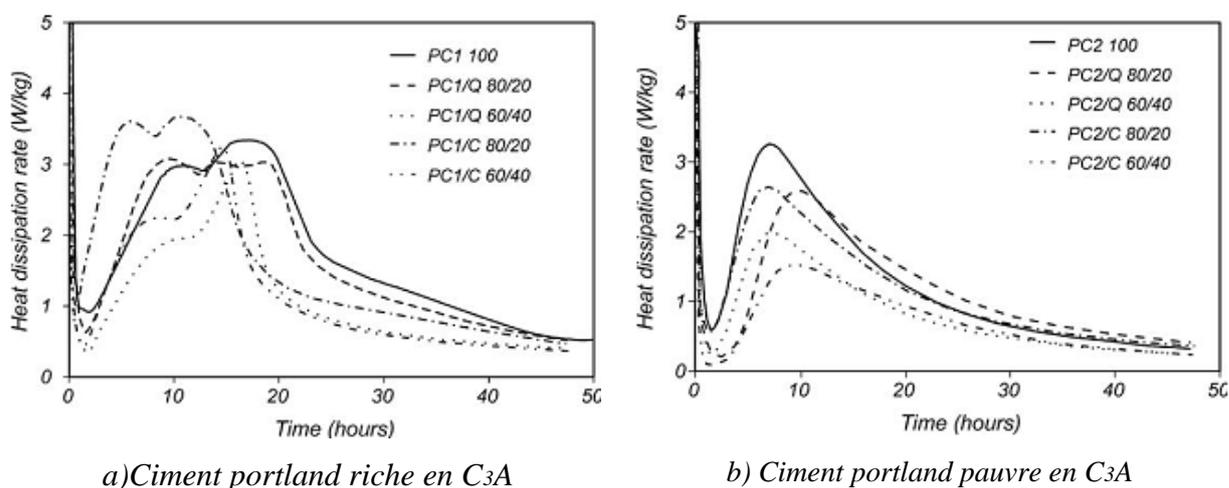


Figure 2.5 : Influence des fillers de quartz (Q) et de calcaire (C) sur le flux de chaleur d'un ciment. PC1 riche en C_3A et un ciment PC2 pauvre en C_3A [30].

Pour un ciment portland ordinaire (OPC), l'addition des fines de calcaire d'alumine, de quartz et de fumé de silice modifie le taux et la quantité de chaleur d'hydratation initiale [47]. L'addition de fines de quartz n'engendre aucune accélération du processus d'hydratation. 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.

D'après des résultats obtenus par Kadri et al. [47], il est clair que la nature chimique et la finesse de l'addition jouent un rôle important sur le processus d'hydratation. En augmentant la finesse de l'addition, une accélération de l'hydratation est enclenchée. Pour des additions de même finesse, le calcaire possède un effet accélérateur plus significatif que celui de la fumée de silice et de la poudre d'alumine. La figure 2.6 illustre l'influence des additions minérales sur le flux et la chaleur d'hydratation d'un ciment ordinaire.

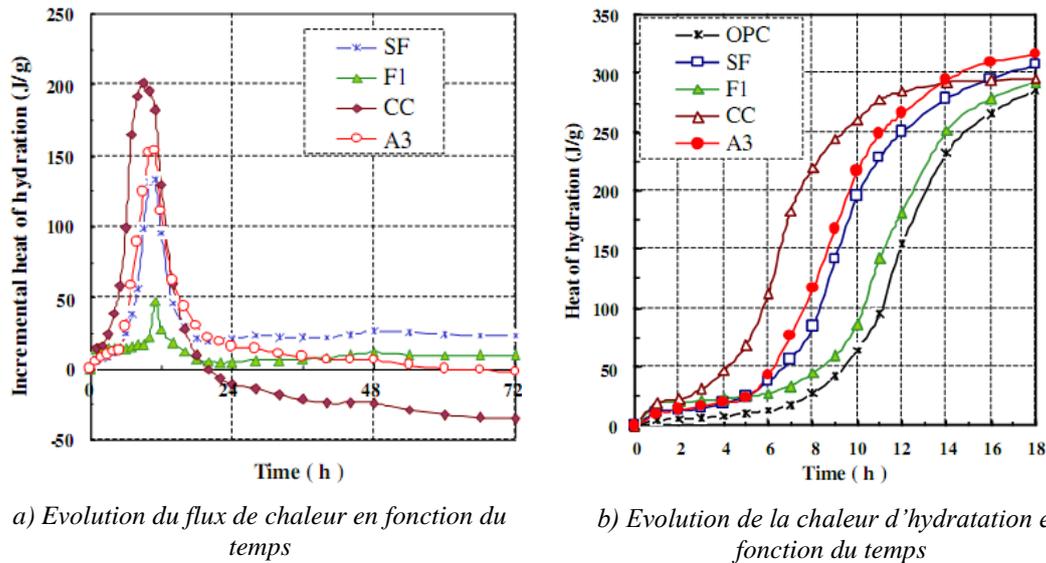


Figure 2.6 : Chaleur d'hydratation des mortiers composés contenant différentes additions minérales, pour une surface spécifique comparable.
(CC : Calcaire, A : poudre d'alumine, SF : fumée de silice, F : quartz) [47].

D'après Sanchez et Frias [48], la substitution du ciment par 5% de fumée de silice n'a pas d'effet significatif sur la chaleur d'hydratation où la fumée de silice agit comme un filler. Pour un dosage de 10%, la fumée de silice réagit avec l'hydroxyde de calcium produit par l'hydratation du ciment et augmente la chaleur d'hydratation particulièrement au très jeune âge. Par contre pour une proportion élevée en fumée de silice de 30% cette chaleur diminue au dessous de celle de l'échantillon témoin après 10 heures d'hydratation car à cet âge l'effet de dilution prédomine l'activité pouzzolanique.

Les Résultats de Sanchez et Frias [48] montrent que l'ajout de(30%) des cendres volantes classe F (de faible quantité de CaO) diminue la chaleur d'hydratation dégagée à cause de leur faible activité qui ne peut pas compenser le ciment substitué. L'addition de l'argile opaline (30%) accélère l'hydratation mais après cinq heures, cette chaleur diminue par rapport à celle du ciment ordinaire et suit le comportement des cendres volantes.

Zhang et al. [49] remarquent que la substitution du ciment ordinaire par des substances minérales (cendre volante type F et laitier) réduit la chaleur totale dégagée à 3 jours et le flux thermique en diminuant la valeur du deuxième pic

proportionnellement au taux de substitution. Ce deuxième pic sera retardé pour les faibles taux et accéléré pour des taux supérieurs à 10%. Cependant le laitier joue un rôle de retardateur même pour un dosage de 30%. La figure 2.7 montre l'influence des cendres volantes et le laitier sur le flux thermique d'un ciment ordinaire. En travaillant sur plusieurs poudres fines, Kadri et Duval [50] enregistrent l'apparition du second pic à 6h pour la poudre de calcite, à 7h pour la poudre d'aluminium, à 9h pour la fumée de silice et à 11h pour le quartz par contre il apparaît après 12h pour le ciment ordinaire.

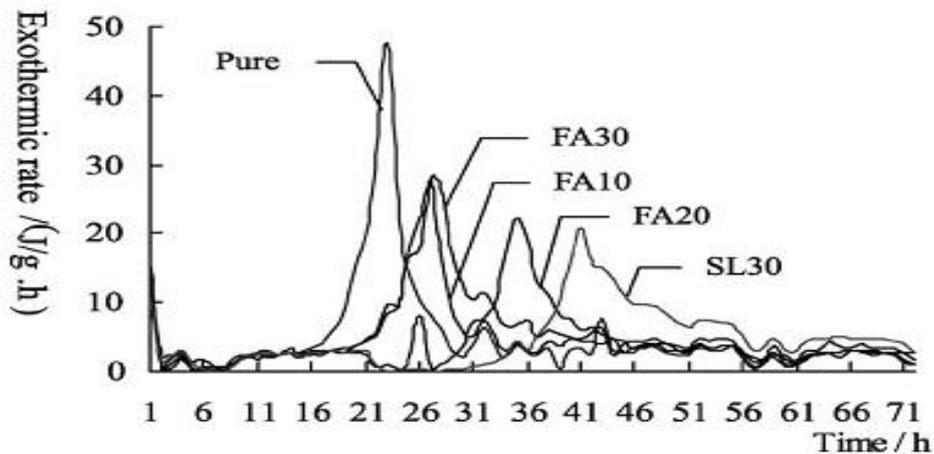


Figure 2.7 : Influence des cendres volantes et le laitier sur le flux thermique d'un ciment ordinaire (FA30, FA20%, FA10% :30%,20%,10% de CV et SL30 :30% de laitier) [49].

Les travaux de Mounanga et al. [16] montrent que la substitution du ciment ordinaire de faible dosage en C₃A par des dosages élevés en additions minérales (calcaire, laitier, cendre volante) réduit le flux de chaleur du à l'effet de dilution lié aux ajouts cimentaires. Une addition de 25% de laitier, cendre volante ou filler calcaire diminue respectivement le pic principal du flux thermique de 21, 23 et 24%, cette réduction augmente à 53, 50 et 39% lorsque le dosage des ajouts passe à 50%. La figure 2.8 illustre l'influence de la substitution d'un ciment ordinaire par le 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. De même, Brandstetr et al. [51] ont confirmé que 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.

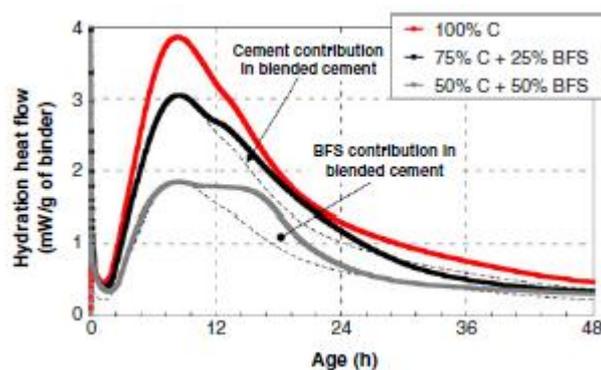


Figure 2.8 : Influence de l'addition de laitier sur le flux de la chaleur d'hydratation du ciment [16].

La réactivité des additions pouzzolaniques avec la portlandite définit leur grande ou faible pouzzolanicité et hydraulicité, qui est essentiellement associée à la nature amorphe ou vitreuse de leur structure. Lorsque la pouzzolane réagit avec la portlandite libérée lors de l'hydratation initiale du ciment portland, elle génère des quantités proportionnelles d'hydrate d'aluminates de calcium et des sulfoaluminates [52].

Rahhal et Talero [52] ont conclu que l'ajout de pouzzolane au ciment de faible C_3A diminue toujours le taux de chaleur dû à l'effet de dilution des pouzzolanes utilisées. Par contre pour un ciment portland riche en C_3A l'ajout de pouzzolane riche en Al_2O_3 augmente la magnitude du troisième pic du flux de chaleur et la courbe thermique du ciment portland enregistre l'apparition d'un troisième pic dû à la transformation de l'ettringite en monosulfoaluminates. La figure 2.9 montre l'évolution du flux de chaleur d'un ciment portland après l'addition de trois pouzzolanes naturelles (O: composée de 45.12% SiO_2 et 13.84% Al_2O_3 , A: composée de 41.38% SiO_2 et 19.36% Al_2O_3 , C :54.18% SiO_2 et 20.10 % Al_2O_3).

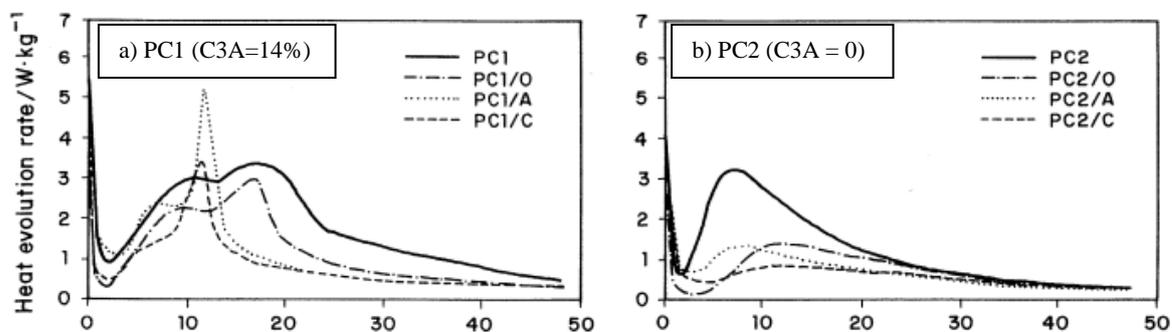


Figure 2.9: Courbes calorimétriques de deux ciments (PC1 et PC2) substitués par 40% de trois pouzzolanes différentes (O, A, C) sans gypse ajouté [52].

2.5.3. Effet du gypse

Des études ont révélé que l'addition du gypse au ciment peut accélérer ou retarder l'évolution thermique. En ajoutant 7% de gypse à un ciment portland riche en C_3A ; Rahhal et Talero [52] ont constaté que le taux de chaleur a diminué et l'apparition du second pic est retardée ainsi le troisième pic a disparu du à l'élévation du rapport SiO_2/Al_2O_3 comparé au ciment sans gypse. La figure 2.10 montre l'influence de gypse sur la courbe calorimétrique d'un ciment riche en C_3A (14%) substitué par 40% de trois pouzzolanes différentes (O, A, C) [52].

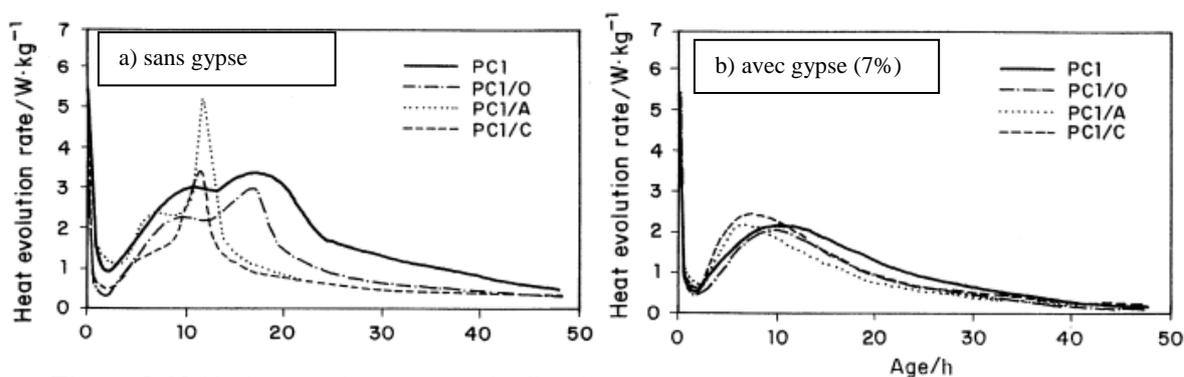


Figure 2.10: l'influence de gypse sur la Courbes calorimétrique d'un ciment riche en C_3A (14%) [52].

Le gypse ajouté au clinker modifie l'hydratation au jeune âge en fonction de la composition et de la finesse du clinker. Il participe au processus de dissolution en augmentant le pH de la solution et finalement il réagit avec l'alumine pour former l'ettringite (AFt, AFm) [53].

L'effet de gypse aux premiers instants favorise le taux de dissolution, causant une chute de température. Les travaux de Rahhal et al. [53] présentés sur la figure 2.11, ont révélé une chute de température au premier pic de 4.7 à 3.7 °C lorsque le ciment est composé de 2.5 et 5 % de gypse. Le gypse contribue positivement au dégagement de chaleur durant les premières 48 h. Il a un effet moins de 5% sur la chaleur dégagée jusqu'à 30 h, après 36h son rôle est plus significatif car il participe à la formation de la phase AF et ses transformations où il contribue à la formation des CSH. La figure 2.11 montre la variation de la chaleur dégagée en fonction de différentes additions en gypse. La chaleur d'hydratation dégagée, à 48 heures, augmente de 212 à 238 J/g lorsque la teneur en gypse passe de 2.5 (P1) à 5% (P2).

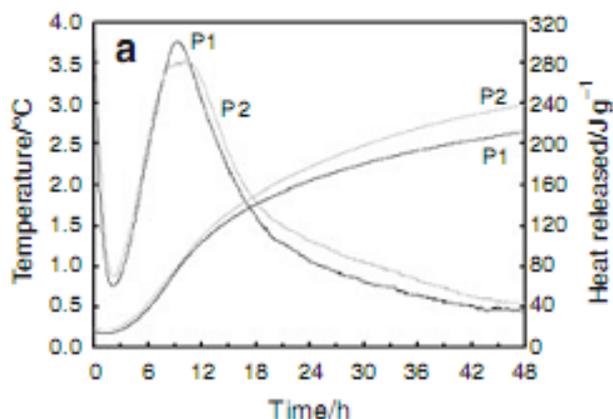


Figure 2.11: Variation de la chaleur dégagée des ciments purs en fonction de différentes additions en gypse (P1, 2.5% et P2, 5%) [53].

D'autres travaux [54] ont montré que certaines formes de sulfate de calcium présentent une solubilité et un taux de dissolution très particulier qui peut influencer l'hydratation d'un ciment. Les résultats de Xu et al. [54] ont montré qu'un ciment sans sulfate de calcium (S0) révèle deux pics distants, l'un au début de l'hydratation l'autre au-delà de 24 h. Tandis que la courbe calorimétrique de la pâte de ciment portland (PC) ne semble pas avoir de tels deux pics distincts. Dans l'hydratation du ciment sans sulfate de calcium (S0), l'aluminate de calcium (CAC) s'hydrate rapidement et forme une couche mince sur la surface des grains non hydratés du ciment, après une longue période dormante, cette couche se rompt, et la deuxième étape commence pour l'hydratation des C_3S et C_2S dans le ciment. Les courbes de dégagement de chaleur totale pour les deux ciments (PC) et (S0) sont illustrées par la figure 2.12.

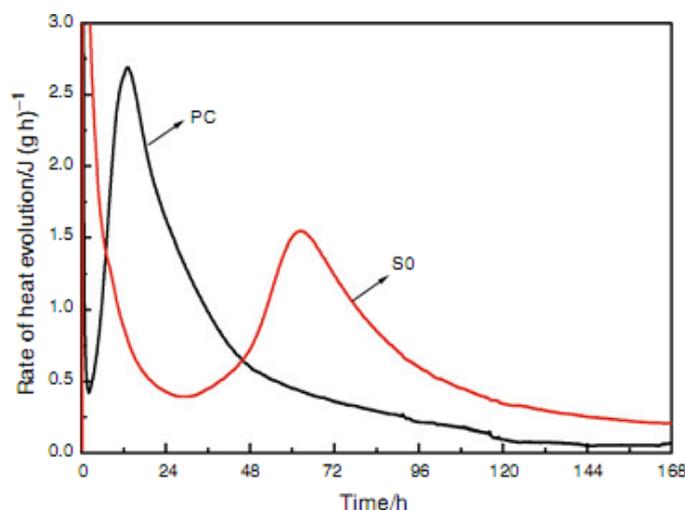


Figure 2.12 : Evolution du taux de chaleur d'hydratation d'un ciment sans sulfate de calcium (S0) et un ciment portland (PC) [54].

2.5.4. Surface spécifique

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 [46]. Rahhal et Talero [53] déclarent que les ciments les plus fins s'hydratent rapidement et génèrent une grande quantité de chaleur dans un temps court.

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 C_3A disponible à réagir avec l'eau de gâchage [43]. Mccurdy et Erno [55] 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. [56] ont conclu que la chaleur d'hydratation des ciments fins est plus élevée que celle des ciments à gros gains. Un ciment broyé à $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ s'hydrate plus rapidement qu'un ciment broyé à $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$, parce qu'il présente une plus grande surface libre à l'action de l'eau [4]. La figure 2.13 illustre l'influence de la surface spécifique sur le degré d'hydratation [46].

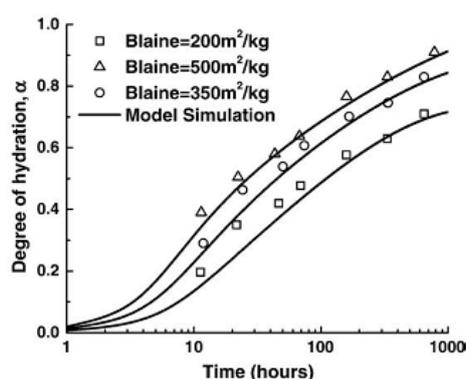


Figure 2.13 : Variation du degré d'hydratation en fonction de la surface spécifique [46].

2.5.5. Température

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. Mais pendant la période qui suit, le taux et le degré d'hydratation diminuent [46].

D'autres études [45] ont 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. [57] 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.

Kaszynska [44] 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 dépendant de la température. La figure 2.14 montre l'influence de la température sur le flux et la chaleur d'hydratation d'un ciment contenant 9% de fumé de silice et 2% de superplastifiant.

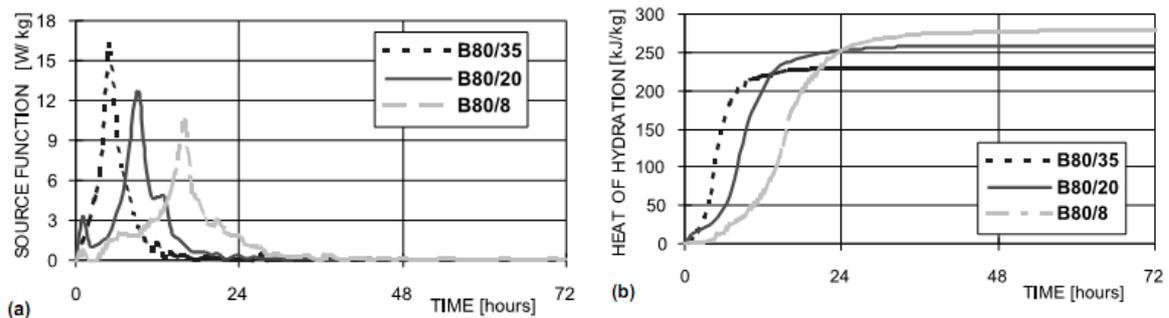


Figure 2.14 : Influence de la température sur le flux (a) et la chaleur d'hydratation (b) d'un ciment composé. (B80: ciment composé exposé à des températures de 8°, 20°, 35°) [44].

2.5.6. Rapport E/C

La cinétique d'hydratation est influencée par le rapport E/C. Il est montré qu'une élévation du rapport E/C augmente le taux d'hydratation après la période dormante. Cet effet est minimisé au jeune âge. D'après Shi et al. [58] une augmentation du rapport E/C de 0.45 à 0.6 n'a pas d'effet significatif sur la période d'induction et l'évolution globale de la chaleur d'un ciment portland. L'élévation du

rapport E/C diminue légèrement le pic de chaleur d'hydratation sans amélioration majeure de la chaleur dégagée. Comme le montre la figure 2.15. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Langan et al. [59] lorsque le rapport E/C varie de 0.35 à 0.4 où le taux de chaleur dégagée reste constant. Les résultats du test sont portés sur le tableau 2.1 [59].

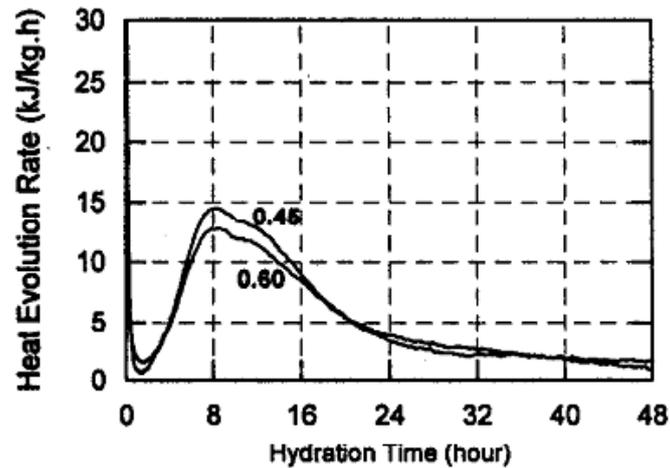


Figure 2.15 : l'évolution du taux de chaleur d'hydratation en fonction de la variation du rapport E/C [58].

Tableau 2.1 : Flux de chaleur dégagée pour un ciment portland avec E/C variable [59].

| E/C | Temps du second pic (h) | Taux de chaleur (Kcal/h, kg) |
|------|-------------------------|------------------------------|
| 0.35 | 7.3 | 3.3 |
| 0.40 | 8 | 3.3 |
| 0.5 | 8.2 | 3.2 |

Par contre Kadri et duval [60] ont observé que la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment mesurée pendant 10 jours, varie en fonction du rapport E/C. La chaleur libérée diminue de 40% lorsque le E/C passe de 0.45 à 0.25, due à la réduction de la quantité d'eau dans les pores, disponible pour l'hydratation. La figure 2.16 montre l'influence du rapport E/C sur le développement de la chaleur d'hydratation.

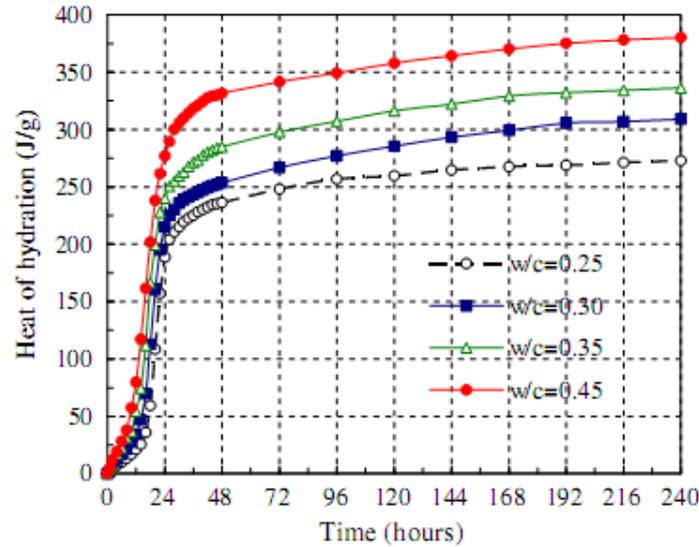


Figure 2.16 : Variation de chaleur d'hydratation en fonction du rapport E/C [60].

Il est connu qu'un $E/C=0.4$ est suffisant pour l'hydratation complète du ciment [46]. kaszynska [44] affirme qu'un faible rapport E/C est insuffisant pour l'hydratation complète. En pratique, le rapport E/C d'un ciment est de l'ordre de 0.38, et pour les bétons à haute performance, il varie de 0.2 à 0.35 [49]. Zhang et al. [49] ont trouvé qu'un béton à haute performance avec un faible rapport E/C libère moins de chaleur qu'un béton à résistance normale avec E/C élevé. Pour $E/C=0.3$, la chaleur d'hydratation du mélange à 3 jours est de 326.4, 366.7 et 393.2 j/g respectivement pour un rapport E/C de 0.3, 0.42 et 0.60 (figure 2.17). Donc il est clair qu'en augmentant le rapport E/C , la chaleur libérée augmente. De plus, Les résultats ont montré qu'entre 0 et 22 heures, le flux de chaleur est peu élevé pour un faible rapport E/C de 0.2 que pour un rapport élevé $E/C=0.3$. Après cette période (22-31 heure), le mélange avec $E/C=0.3$ libère plus de chaleur. À long terme le rapport E/C n'a pas d'effet significatif sur le dégagement de chaleur. La figure 2.17 montre l'évolution de la chaleur d'hydratation et le flux exothermique en fonction du rapport E/C [49].

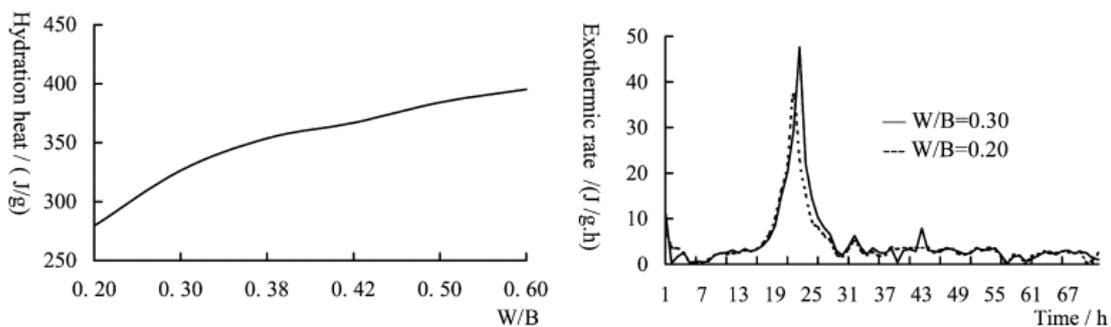


Figure 2.17 : Effet du E/C sur la chaleur d'hydratation et le flux de chaleur [49].

2.5.7. Effet des adjuvants

L'adjuvant est un corps organique ajouté au béton selon un dosage n'excédant pas 5% de la masse totale du ciment, soit au cours du malaxage, soit pendant un remalaxage complémentaire avant la mise en œuvre du béton, pour modifier les propriétés du mélange à l'état frais et/ou durci [14].

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 [61]. Les premiers adjuvants dispersifs datent de 1930, mais il a fallu attendre les années 1960 pour voir le développement des formaldéhydes mélamine sulfonés en Allemagne et les dérivés analogues de naphthalène au Japon. Ensuite, les superplastifiants ont commencé à être utilisés plus abondamment et dans des conditions plus contrôlées. Dans la fin du XXe siècle, de nouveaux adjuvants à base de polycarboxylates ont été développés, et introduits dans le ciment remplaçant les adjuvants à base de mélamine et de naphthalène [61]. Les polymères affectent l'interface entre la surface des particules et la solution interstitielle et influencent les propriétés physiques telles que la viscosité, la limite d'élasticité de la pâte. L'effet de dispersion des superplastifiants est lié à l'adsorption qui dépend de plusieurs facteurs : la quantité des C₃A et les alcalins dans le clinker, finesse du ciment, type et dosage de sulfate de calcium utilisé pour régulariser la prise [61,62]. 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 [63].

Les résultats de Zingg et al. [64] ont montré que la présence du polycarboxylate dans la pâte de ciment de différents dosages en C₃A, prolonge le temps de prise et retarde la période d'accélération d'hydratation. Les résultats présentés sur la figure 2.18 [64] montrent que pour des dosages élevés en C₃A l'effet de retardement du polycarboxylate diminue indépendamment de son architecture et de son dosage. En plus, un polycarboxylate à longue chaîne moléculaire (102) et à faible densité (2) 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. De même, le flux de chaleur est plus retardé et la période dormante est plus prolongée en présence d'un superplastifiant de courte chaîne moléculaire et de densité élevée (PCE 23-6). Ce retard est minimisé pour un superplastifiant à longue chaîne moléculaire de densité élevée (PCE 102-6). Pour un ciment riche en C_3A (H-OPC), l'addition d'un superplastifiant de densité élevée augmente l'intensité du flux de chaleur et change sa forme, même à des faibles concentrations. La figure 2.18 montre l'influence de superplastifiant PCE de différentes architectures sur le flux de chaleur d'un ciment de différents dosages en C_3A [64].

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. [64] ont observé qu'après l'ajout de 0.2% d'un polycarboxylate (PCE 23-6), 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. Ce résultat a été appuyé par d'autres chercheurs [65].

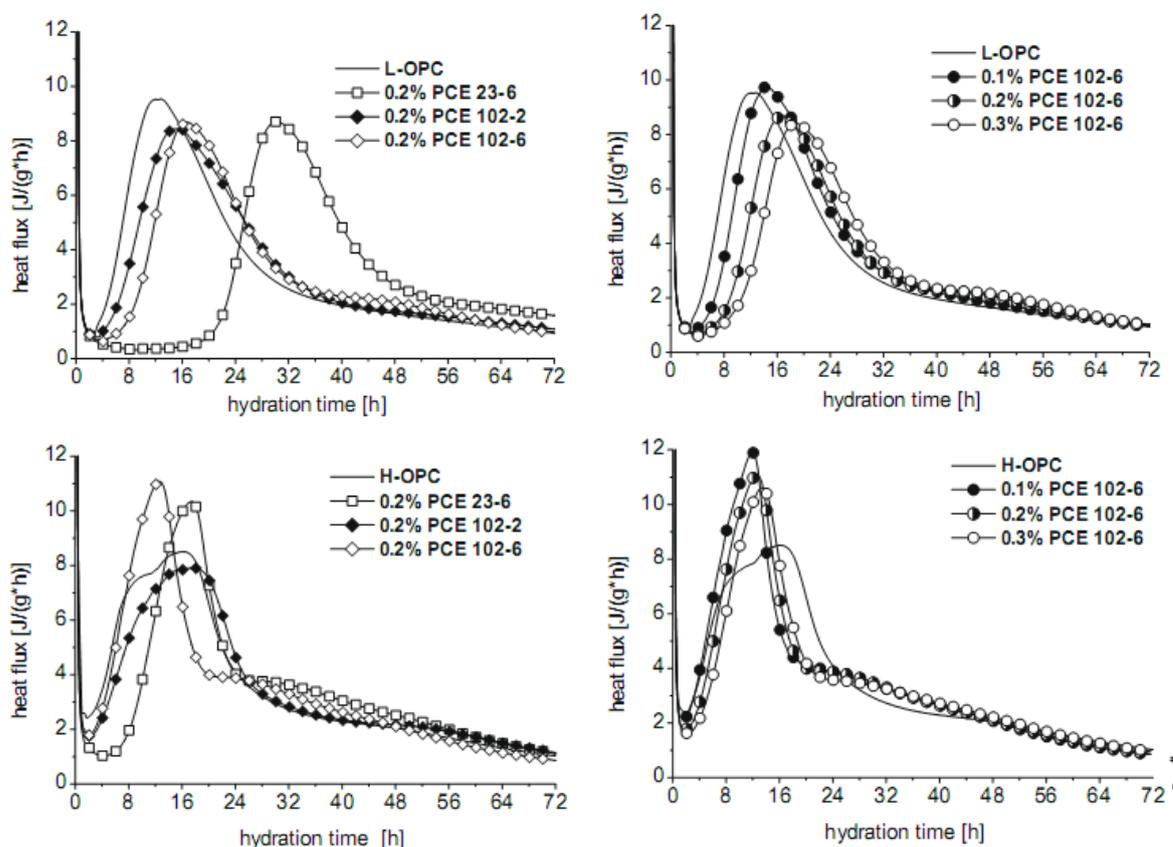


Figure 2.18: Influence de polycarboxylate (PCE) sur le flux de chaleur d'un ciment portland (L-OPC : ciment portland ordinaire pauvre en C_3A , H-OPC : ciment portland riche en C_3A) [64].

Shin et al. [65] ont prouvé que 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} saturant la surface, la croissance de CH élimine la couche doublée et diffuse les silicates à la surface de la solution. Ils ont conclu que la réaction d'hydratation est retardée lorsque la longueur de chaîne diminue et la masse moléculaire augmente.

Puertas et al. [61] affirment 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, Puertas et al. [61] ont remarqué que l'apparition des pics est retardée avec une magnitude qui augmente avec le dosage. La chaleur totale dégagée augmente de 296.4 pour un ciment non adjuvanté à 339 et 408.2 J/g lorsque le ciment est dosé respectivement de 0.5 et 1% de superplastifiant. La figure 2.19 illustre l'évolution du flux de chaleur d'un ciment pour différents dosages en superplastifiant [61].

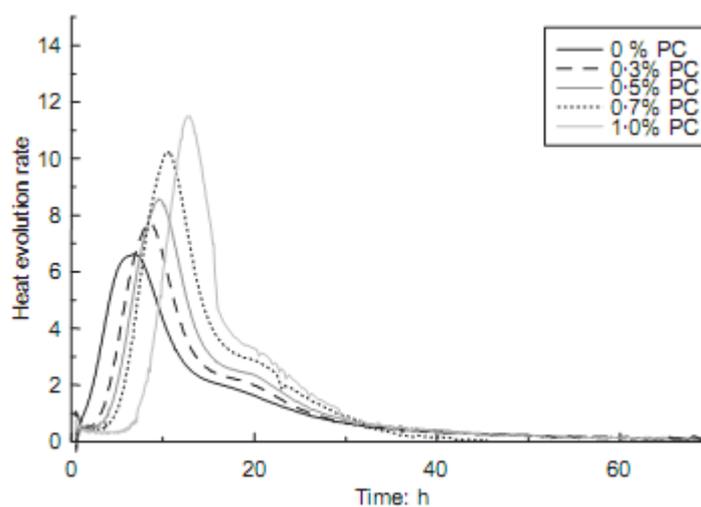


Figure 2.19: Influence de polycarboxylate (PC) sur le flux de chaleur d'un ciment portland [61].

Juvas et al. [66] ont conclu que l'ajout de 2.14% de mélamine et 0.77% de polycarboxylate au ciment portland ordinaire affecte la chaleur d'hydratation. Ils ont enregistré une élévation de température jusqu'à 57° à 9heures pour le ciment témoin, après l'addition de mélamine elle atteint 63 à 9 heures. Par contre, en ajoutant du carboxylate, l'élévation maximale de température obtenue après 12 heures est de 60°. Le pic du flux de chaleur est à 9.5 heures pour l'échantillon témoin, à 11.5 heures

pour l'échantillon avec superplastifiant mélamine et à 13 heures pour l'échantillon avec superplastifiant carboxylate. La figure 2.20 montre l'influence des différents superplastifiants sur le flux de chaleur dégagée d'un mortier de ciment.

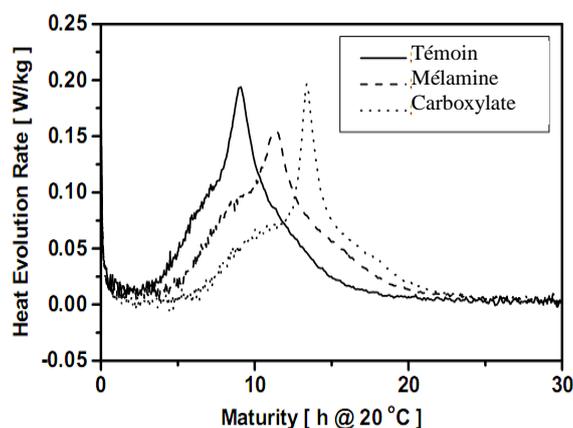


Figure 2.20 : Influence de superplastifiant sur la température et le flux de chaleur d'un mortier de ciment [66].

Ce résultat est compatible à celui trouvé par Brandstetr et al. [51], où l'augmentation du dosage de mélamine de 1% à 2% dans le ciment portland ordinaire fait augmenter la température et induit une extension graduelle de la période dormante sans retarder le pic exothermique.

En remplaçant le mélamine par les lignosulfonates, le pic exothermique a augmenté en augmentant le dosage en superplastifiant et son apparition est retardée. Pour des concentrations élevées (2% et 3%) la période dormante est beaucoup plus prolongée et l'hydratation peut être complètement empêchée ainsi l'amplitude du pic exothermique diminue. Même pour un ciment portland au laitier, le lignosulfonate a gardé le même comportement. La figure 2.21 montre l'influence de lignosulfonate sur l'évolution de la chaleur d'hydratation d'un ciment portland ordinaire et un ciment portland au laitier.

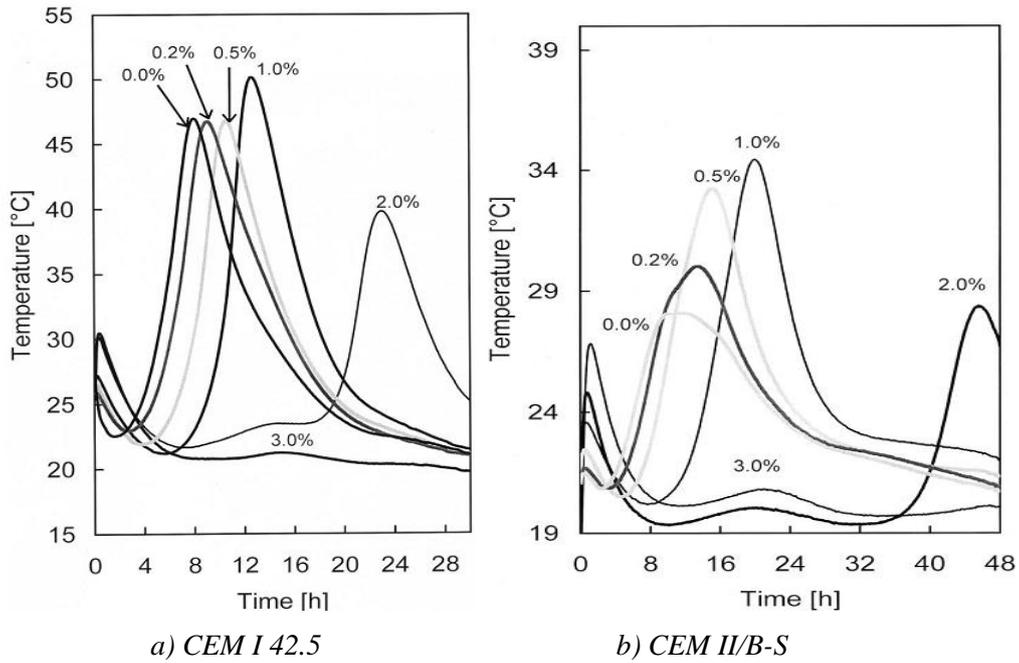


Figure 2.21 : L'influence du lignosulfonate sur la chaleur d'hydratation d'un ciment : a) CEM I 42.5, b) CEM II/B-S. [51].

En incorporant 1.2% de naphthalène sulfonate à un ciment portland, Zhang et al. [49] ont observé que le temps pour atteindre la période d'accélération et le pic de chaleur sont retardés, malgré que les valeurs de la chaleur exothermique des deux pâtes sont similaires à trois jours. Ils ont noté que la chaleur du mortier témoin est égale à 332.5 j/g et celle de la pâte avec superplastifiant est de 326.4 j/g. La figure 2.22 illustre la variation de température et du flux thermique après l'addition du superplastifiant [49].

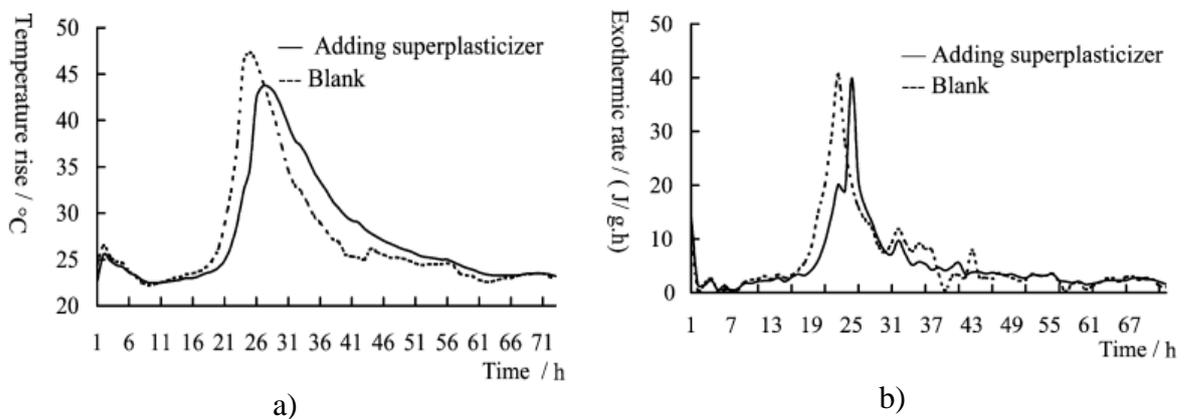


Figure 2.22: Effet du naphthalène sulphonate sur la température (a) et le flux exothermique (b)[49].

D'un autre côté, les travaux de Bassioni [67] ne mentionnent aucune différence de cinétique d'hydratation entre quatre type de ciments portland lorsque on ajoute deux types de superplastifiant l'un à base de mélamine formaldéhyde sulfite (PMS) et l'autre à base de β -naphtalène formaldéhyde sulfonic (PNS). Mais, le pic de chaleur dégagée est plus significatif dans le cas des ciments plus fins et riches en C_3A .

Kadri et Duval [60] 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 2h à 14 heures suivi d'une réduction du pic exothermique comme il est montré sur la figure 2.23 .

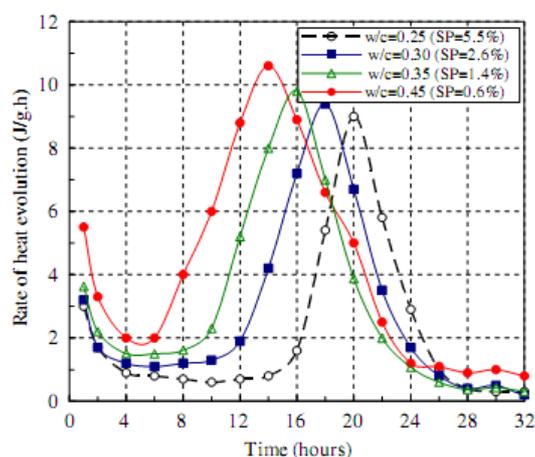


Figure 2.23 : Influence du dosage en superplastifiant sur la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment [60].

Pei et al. [68] ont testé l'influence de 0.4% d'une addition de deux type de superplastifiants à base aminosulfonate-phenol-formaldehyde condensate sur le comportement calorifique d'un ciment portland ordinaire. Le premier superplastifiant est un sodium p-aminobenzensulfonate (AS) et le second est un sodium p-N,N-diméthylaminobenzenesulfonate (SDMAS), Ils ont remarqué que la période dormante d'un ciment adjuvanté est prolongée et la valeur du flux thermique a diminué comparé au ciment normal, mais ce changement est plus significatif pour le superplastifiant SDMAS que le superplastifiant AS. Ceci est dû au groupe moléculaire diméthylamino présent dans le SDMAS qui produit un effet stérique conduisant à une bonne dispersion des molécules. Par contre le groupe amino (NH_2) de l'adjuvant AS forme des liaisons d'hydrogène avec les particules du ciment (figure 2.24).

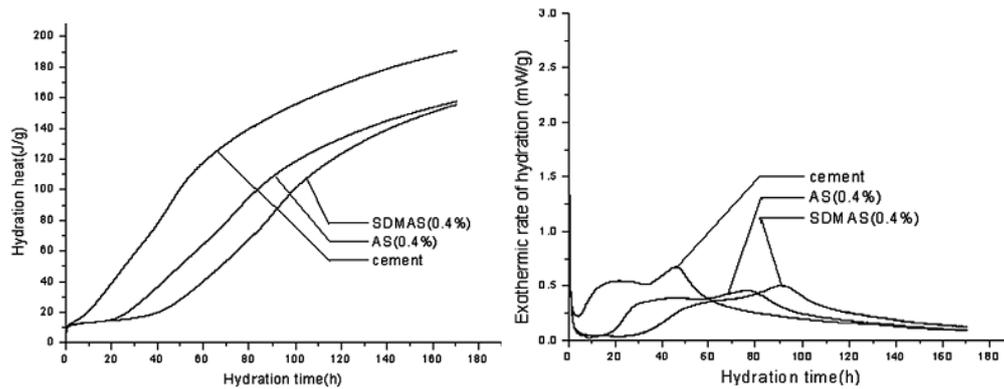


Figure 2.24 : Influence du superplastifiant aminosulfonate–phenol–formaldehyde sur le flux exothermique et la chaleur d’hydratation d’un ciment portland [68].

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 [63] 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 comme le montre la figure 2.25.

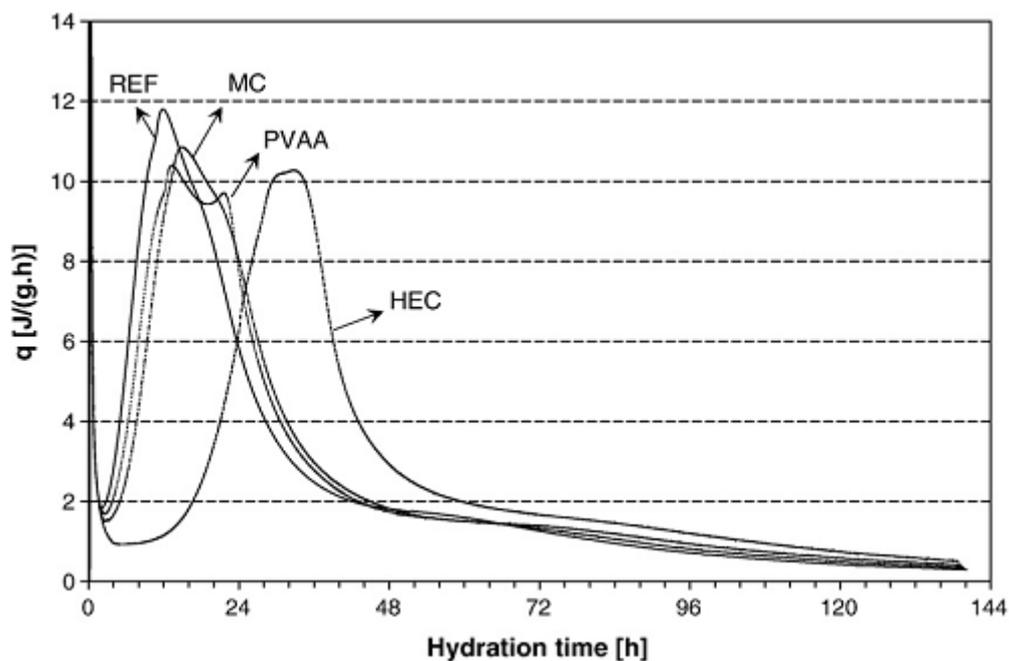


Figure 2.25 : Evolution du flux de chaleur en fonction des adjuvants (PVAA, MC, HEC) [63].

2.6. Conclusion

Le développement de la chaleur d'hydratation dans le béton au jeune âge joue un rôle très important sur les valeurs de certaines propriétés du matériau notamment la résistance mécanique. Le recours aux ciments composés par les industriels, nécessite de connaître les facteurs qui influencent cette chaleur d'hydratation dont on peut citer : le type de ciment, type d'addition minérale et type d'adjuvant ainsi que le milieu de cure. Pour l'obtention des propriétés mécaniques recherchées, et assurer une bonne mise en œuvre du béton, il est indispensable de respecter les dosages appropriés en additions minérales et organiques.

Chapitre 03

Présentation des 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 l'effet du dosage de trois superplastifiants de différentes générations sur le comportement rhéologique, mécanique et calorimétrique d'un mortier à base d'un ciment au calcaire.

3.2. Matériaux utilisés

3.2.1. Ciment

Le ciment utilisé dans ce travail est un ciment portland composé (CEM II/42.5) contenant 13% 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 | | 3600 | | | |

3.2.2. Superplastifiant

Les trois types de superplastifiants utilisés, nous ont été fournis par l'entreprise GRANITEX ; le premier commercialisé sous le nom MEDAFLUID 40 noté SP1 à base de polynaphtalène sulfonâtes, le deuxième est un MEDAPLAST 40 noté SP2 composé d'un polymère à base de résine mélamine. Le troisième est un polymère à base de polycarboxylate noté SP3 et commercialisé sous le nom de MEDAFLOW 30. Les caractéristiques de ces trois produits sont portées sur le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Caractéristiques des superplastifiants.

| Superplastifiant | MEDAFLUID 40 SP1 | MEDAPLAST 40 SP2 | MEDAFLOW 30 SP3 |
|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Forme | Liquide | liquide | liquide |
| Couleur | marron | marron | marron |
| Densité | 1.19±0.01 | 1.20±0.01 | 1.07±0.01 |
| PH | 8-9 | 8.2 | 6-6.5 |
| Teneur en chlore | <1 g/l | <1 g/l | <1 g/l |
| Extrait sec | 39% | 39% | 29% |

L'extrait sec des différents superplastifiants a été mesuré au laboratoire en prenant une quantité de chaque type de superplastifiant pour remplir deux boîtes à pétri. Les boîtes sont mesurées à vide, avec superplastifiant avant et après étuvage à 105° pendant 24 heures. Le pourcentage en extrait sec est la moyenne des deux mesures effectuées sur deux échantillons à pétri de mesure :

$$\text{extrait sec} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (3.1)$$

Avec :

m_0 : masse de la boîte vide.

m_1 : masse de la boîte avec superplastifiant.

m_2 : masse de la boîte avec superplastifiant après étuvage.

3.2.3. Sable

Dans ce travail nous avons utilisé un sable normalisé conforme à la norme NF P 15-403 [69] 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), fourni par l'ENTEC de Blida 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.

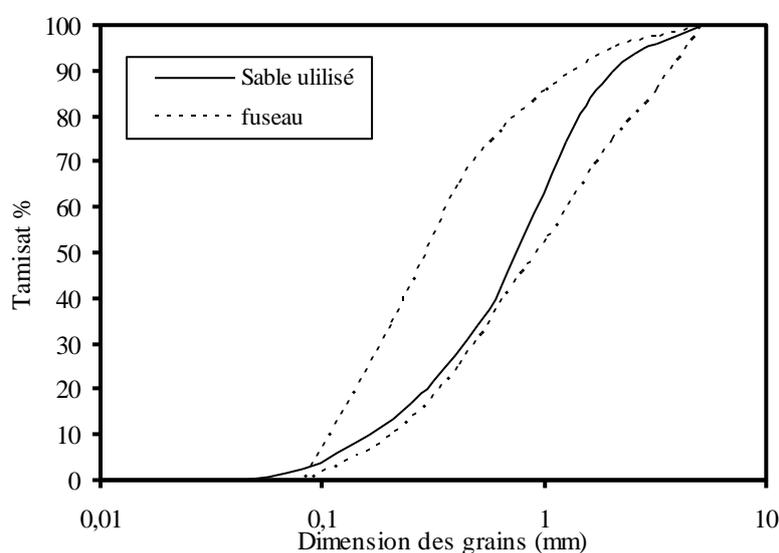


Figure 3.1 : Courbe granulométrique du sable normal utilisé.

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 [70].

3.3. Composition des mortiers

Le mortier de contrôle est préparé avec une partie de ciment, trois parties de sable et une demi-partie d'eau. Les mélanges sont adjuvants par différents dosages et types de superplastifiants. Pour tenir compte de la quantité d'eau contenue dans le

superplastifiant on a déduit cette dernière de la quantité d'eau de gâchage pour chaque dosage utilisé.

Les mélanges destinés à mesurer la chaleur d'hydratation sont confectionnés avec différentes teneurs en superplastifiants, 0.6, 0.8, 1, 1.2 et 1.5%. Par contre, pour les résistances mécanique et l'ouvrabilité on a choisi trois dosages de chaque superplastifiant ; 0.6, 1, 1.5% du poids de ciment. Le tableau 3.3 récapitule les compositions pour chaque type d'essai.

Tableau 3.3 : Compositions des échantillons de mortier.

| L'essai | E/C | Ciment (g) | Sable (g) | Eau (g) | Superplastifiant (%) | | |
|--------------------------|-----|---------------|--------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | | | | SP1 (g) | SP2 (g) | SP3 (g) |
| Chaleur d'hydratation | 0.5 | 360 | 1080 | 180 | 0, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.5 | 0, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.5 | 0, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.5 |
| Résistance mécanique | 0.5 | 450 | 1350 | 225 | 0, 0.6, 1, 1.5% | 0, 0.6, 1, 1.5% | 0, 0.6, 1, 1.5% |
| Ouvrabilité | 0.5 | 450 | 1350 | 225 | 0, 0.6, 1, 1.5% | 0, 0.6, 1, 1.5% | 0, 0.6, 1, 1.5% |

3.4. Confection du mortier

Les différents constituants du mélange (ciment, sable, eau, superplastifiant) ont été pesés en utilisant une balance numérique de précision ± 1 gramme illustrée sur la figure 3.2. Le mortier a été confectionné dans un malaxeur automatique d'une capacité de 5 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 3.4.

1. Introduire en premier le ciment et le sable dans la cuve du malaxeur et mélanger à sec pendant 1 min 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.
4. Mélanger le tout à grande vitesse pendant 1 min.



Figure 3.2 : Balance numérique



Figure 3.3 : malaxeur automatique

Tableau 3.4 : Description des opérations de malaxage

| Opération | Introduction du sable | Introduction du ciment | Malaxage | Introduction du 2/3 Eau | Malaxage | Introduction du 1/3 eau +SP | Malaxage |
|----------------------|-----------------------|------------------------|---------------|-------------------------|---------------|-----------------------------|----------------|
| Durée des opérations | 5 à 10 s | 5 à 10 s | 60 s | 5 à 10 s | 60 s | 5 à 10 s | 60 s |
| Etat du malaxeur | Arrêt | Arrêt | Vitesse lente | Arrêt | Vitesse lente | Arrêt | Vitesse Rapide |

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 (figure 3.4) 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 3.5). Ensuite, ils sont démoulés et conservés sous l'eau jusqu'au jour de l'écrasement désigné par 1, 3, 7, 28, 90 jours.



Figure 3.4: Table à secousses pour le compactage des éprouvettes.



Figure 3.5 : Bac pour conservation des éprouvettes.

3.6. Description des essais

3.6.1. Table à chocs

Un essai d'étalement à la table à choc a été choisi pour déterminer l'étalement des échantillons de mortiers destiné à la confection des éprouvettes de compression. L'essai est réalisé sur une table mobile comportant un plateau plan relié par charnières à une base rigide. Un moule en forme de tronc de cône de diamètre à la base $D_0=10$ cm posé au centre du plateau (figure 3.6) [9].

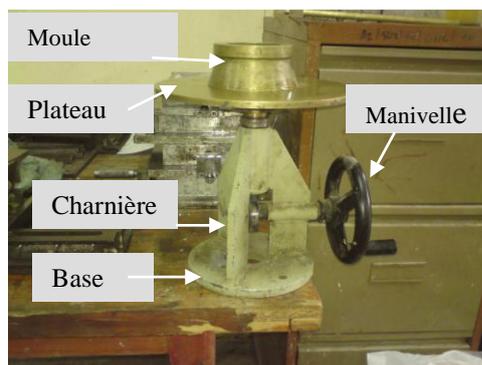


Figure 3.6 : Table à choc

3.6.2. Appareil de compression

Un appareil de flexion a été utilisé pour diviser l'éprouvette prismatique en deux demi-prismes afin de faciliter son écrasement en compression. Un appareil de

compression de type Seidner, a été utilisé avec une capacité de 200 KN et une précision de 0.2 KN pour l'écrasement des éprouvettes.

Il permet d'appliquer des charges jusqu'à 200 KN, avec 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 après le retour à zéro de la charge. Elle est équipée de trois vannes ; une vanne pour régler la vitesse, une autre pour l'arrêt et la troisième pour la décompression (figure 3.7).



a) Plateaux de charge



b) Table de commande

Figure 3.7 : Dispositif d'une presse de compression.

3.6.3. Calorimètre Languavant

Un calorimètre semi-adiabatique appelé aussi calorimètre de langavant a été choisi pour mesurer la chaleur d'hydratation des échantillons du mortier confectionnés. Ce calorimètre est dit semi-adiabatique si la perte de chaleur est inférieure à 100 j/(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 destiné à recevoir la gâchée du mortier. La figure 3.8 schématise les constituants principaux d'un calorimètre semi-adiabatique.

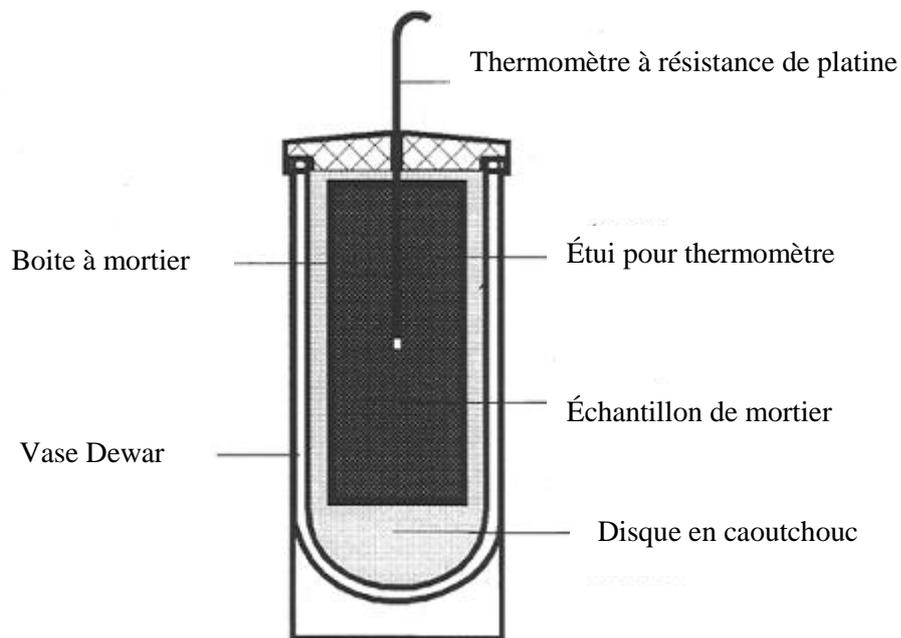


Figure 3.8 : Schéma d'un calorimètre semi-adiabatique.

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. La figure 3.9 montre le dispositif d'essai et l'ordinateur de contrôle.

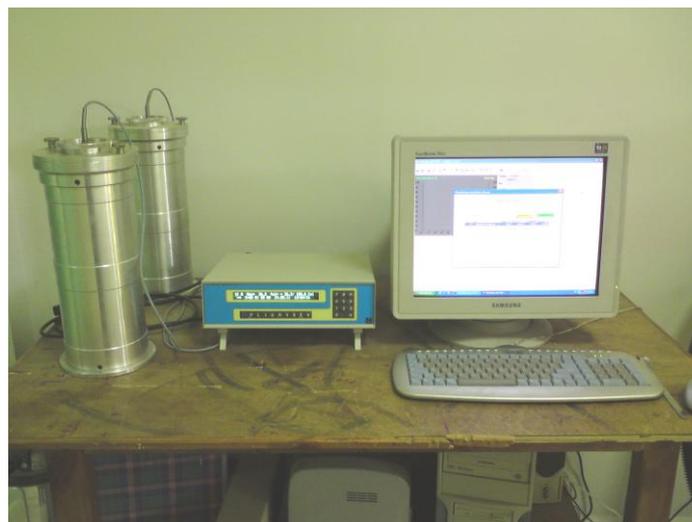


Figure 3.9 : Dispositif utilisé pour mesurer la chaleur d'hydratation.

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 Langavant sont :

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

$\mu = 640$ ($\text{j} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

3.7. Déroulement des essais

3.7.1. Mesure de l'ouvrabilité du mortier

Le moule et le plateau sont préalablement huilés. Le 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. En utilisant la manivelle, on applique 15 cycles de chute. Chaque cycle dure entre 1 et 3 secondes. La hauteur de chute du plateau mobile est de 15 mm (figure 3.10). On mesure différents diamètres D_i qu'occupe le mortier étalé sur la table, et on calcule l'étalement comme suit :

$$\text{étalement} = \frac{D_m - D_0}{D_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Avec :

D_m : le diamètre moyen du mortier étalé.

D_0 : le diamètre de la base du moule tronconique.



a) Remplissage du moule b) application des coups et étalement c) mesure des diamètres

Figure 3.10 : Etape suivie pour calculer l'étalement d'un mortier.

Le tableau 3.5 montre l'ouvrabilité du mortier en fonction des résultats d'étalement trouvés à l'aide de la table à chocs [71].

Tableau 3.5 : 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 |

3.7.2. Mesure de la résistance à la compression

Pour effectuer l'écrasement des éprouvettes en compression conformément à la norme EN 196-1 [8], 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 comme l'illustre la (figure 3.11). On met la machine en marche jusqu'à écrasement du demi-prisme, et on note la valeur de la force de rupture Fr . La figure 3.12 schématise la rupture d'un demi-prisme en compression.



a) Eprouvette avant écrasement b) Eprouvette après écrasement c) forme des prismes écrasés

Figure 3.11: Rupture d'un demi-prisme.

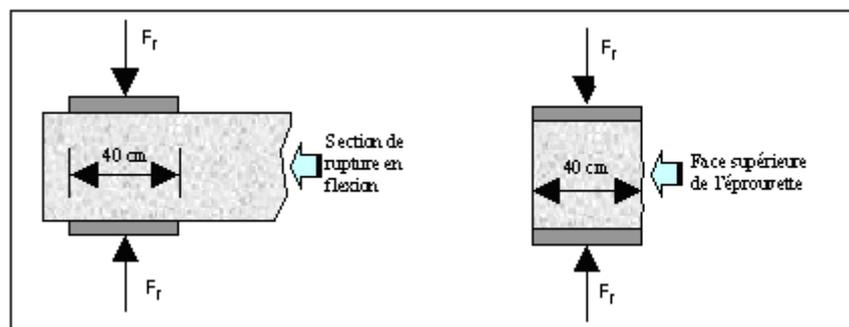


Figure 3.12: Schéma de l'écrasement d'un demi-prisme.

Après avoir enregistré la valeur de la force de rupture F_r , on peut calculer la valeur de la contrainte de compression donnée par la formule ci-dessous.

$$R_c = \frac{F_r}{b^2} \quad (3.4)$$

Où :

R_c : Résistance à la compression exprimée en mégapascal.

F_r : Force de rupture exprimée en Newton.

b^2 : section du prisme donnée par $40 \times 40 = 1600 \text{ mm}^2$.

3.7.3. Mesure de la chaleur d'hydratation

Pour effectuer l'essai de mesure de la chaleur d'hydratation sur la boîte de Languavant conforme à la norme NF 15-436 [72], on suit les démarches suivantes :

1. peser la boîte cylindrique à vide.

2. verser le mortier dans la boîte et relever la température du mortier avant de fermer la boîte.
3. peser la boîte pleine et déduire le poids de l'échantillon.
4. Relever la température de la salle de préparation.
5. introduire les données (masse du ciment, sable, eau, mortier, température ambiante) en utilisant le clavier numérique de la chaîne de mesure.

La figure 3.13 montre la mise en place de la boîte à mortier dans le calorimètre et la figure 3.14 présente la chaîne d'acquisition des températures. En fonction des données relatives à l'essai et des températures relevées, un logiciel permet de donner la chaleur dégagée en utilisant l'équation citée ci-dessus.



Figure 3.13 : Boite de langavant.



Figure 3.14 : Chaîne d'acquisition des températures.

3.8. Conclusion

Ces trois dispositifs nous ont permis de mesurer l'ouvrabilité, la résistance à la compression et la chaleur dégagée d'un mortier contenant différents dosages et types de superplastifiants. Toutes ces manipulations sont conformes aux normes en vigueur et que les essais se sont déroulés dans de meilleures conditions. Les résultats de ces essais seront présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 04

Présentation des résultats

4.1. Introduction

Le développement de l'incorporation des superplastifiants aux matériaux cimentaires a nécessité d'étendre la recherche scientifique afin de mieux évaluer les effets physico-chimiques et microstructurels des pâtes cimentaires adjuvantées. Le présent travail consiste d'étudier la variation de l'ouvrabilité, l'évolution des résistances mécaniques et la chaleur dégagée d'un mortier de ciment composé au calcaire adjuvanté par trois différents superplastifiants à des dosages variés.

4.2. Ouvrabilité

L'effet du dosage en superplastifiants sur l'ouvrabilité des mortiers a été évalué par la table à choc juste après le malaxage. L'incorporation d'un superplastifiant au mortier a entraîné une modification de la fluidité, chacun selon son dosage et sa nature chimique. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.1.

Il est clair que l'ajout d'un superplastifiant augmente la fluidité du mortier à tous les dosages utilisés. Pour le superplastifiant SP1, 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 entraîne une dégradation de l'ouvrabilité tout en restant meilleure à celle du mortier non adjuvanté. Pour le SP2, une valeur optimale de la fluidité est constatée pour un dosage de 1% et qui diminue une fois ce dosage est dépassé. Un mortier adjuvanté par le SP3, possède une très grande ouvrabilité qui atteint 146% juste avec un dosage de 0.6%. Pour des dosages supérieurs, l'ouvrabilité reste significative et non mesurable par la table à choc avec un étalement qui dépasse 150%.

De ceci, on peut conclure l'effet néfaste d'un dosage excessif du PNS (SP1) en présence du ciment utilisé. D'autre part, un maximum d'étalement est obtenu pour un dosage de 1% de SP2, au-delà de ce dosage on remarque une diminution d'ouvrabilité de 148% à 138%. Ce résultat montre une légère perte d'efficacité du PMS à des teneurs élevées. Par contre, l'étalement du mortier avec SP3 qui augmente de 146% à 150% lorsque le dosage passe de 0.6% à 1.5% indique la compatibilité du polycarboxylate avec ce type de ciment.

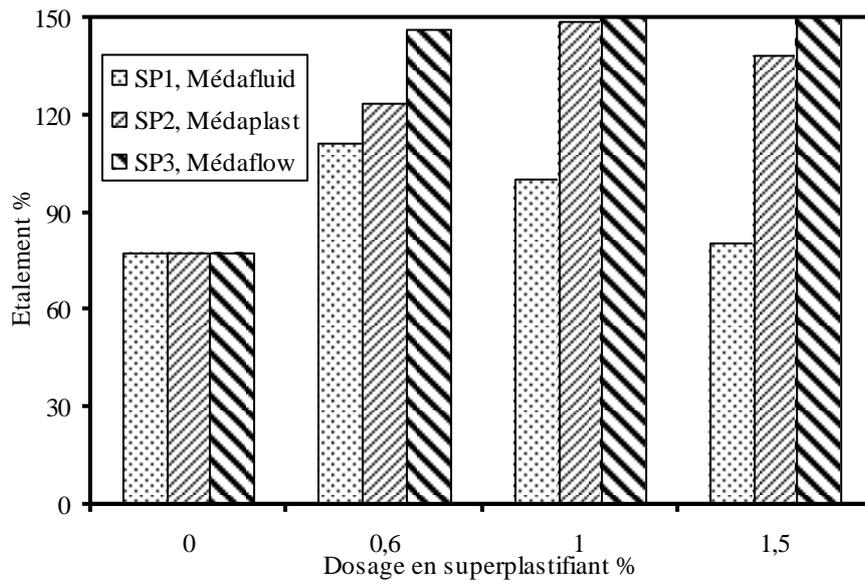


Figure 4.1 : Influence du dosage et du type de superplastifiant sur l'étalement d'un mortier.

4.3. Résistance mécanique

4.3.1 Médaf fluid (SP1)

Les résultats d'essai à la compression avec le SP1 n'étaient pas concluants avec des valeurs très faibles. Pour cela, l'essai a été repris trois fois pour éliminer toutes erreurs expérimentales possibles. Les figures 4.2 et 4.3 montrent la variation de la résistance à la compression en fonction du dosage en PNS (SP1). On observe que la valeur de la résistance à la compression du mortier témoin est beaucoup plus élevée que celle des échantillons avec superplastifiant pour tous les âges. D'autre part une augmentation du dosage en Médaf fluid de 0.6% à 1.5% diminue la résistance à la compression de 35 MPa à 21 MPa mesurée à 90 jours. Cette valeur maximale reste inférieure de 10 MPa à celle du mortier de référence à 90 jours. Le résultat obtenu pour ce type de superplastifiant affirme l'incompatibilité du PNS avec le ciment portland au calcaire qui a engendré une baisse d'ouvrabilité lorsque le dosage a dépassé 0.6%.

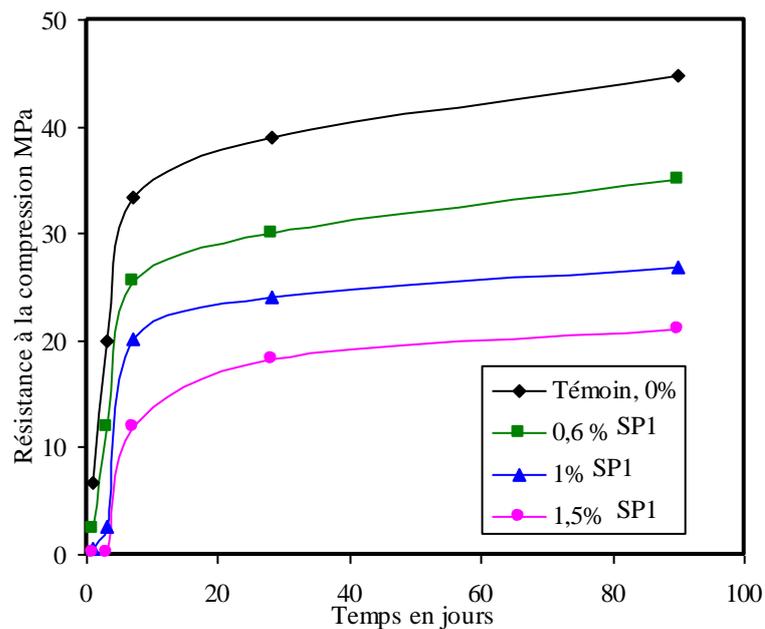


Figure 4.2 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du dosage en PNS (SP1).

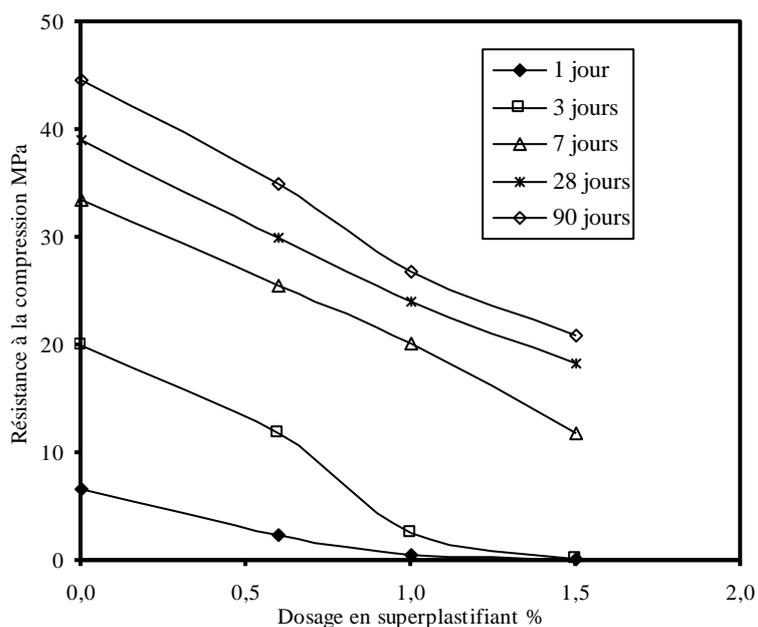


Figure 4.3 : Influence du dosage en SP1 sur la résistance à la compression d'un mortier de ciment.

Pour confirmer l'incompatibilité du PNS (SP1) avec ce type de ciment, des éprouvettes ont été soumises au test d'absorption. Le poids des éprouvettes immergées sous l'eau a été mesuré pendant 90 jours. Les résultats sont illustrés par les courbes de la figure 4.4. La présence de 1% et 1.5% de SP1 entraîne une forte absorption du

mortier causée par une microstructure assez faible et qui peut justifier les baisses de résistance observées.

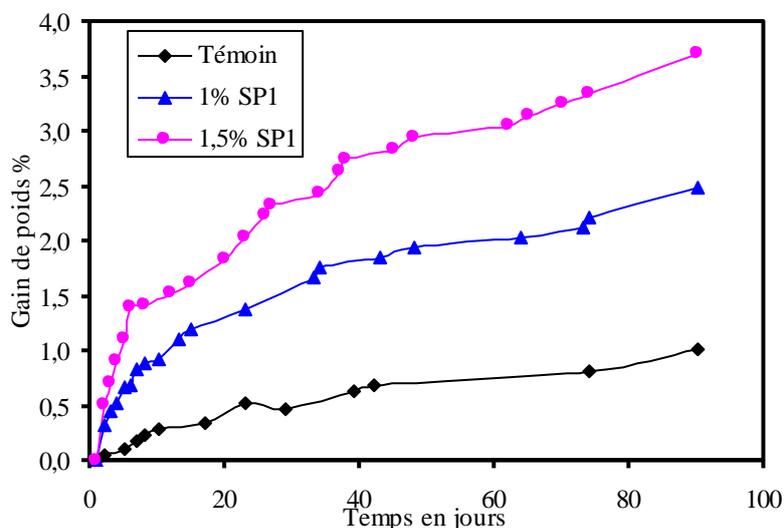


Figure 4.4 : Variation du poids des éprouvettes dans le temps.

De la figure 4.4 il est clair que le gain de poids des éprouvettes de mortier adjuvanté est beaucoup plus élevé que celui du mortier témoin. Cette absorption est aussi importante quand le dosage en SP1 est élevé, ce qui peut expliquer la chute de résistance obtenue après l'ajout du PNS. Ce résultat est similaire à celui trouvé par Khatib [73], qui a déclaré qu'une augmentation de 1% à 2% de l'absorption diminue beaucoup la résistance à la compression. De même, Ramli et Akhavan Tabassi [74] et Baghabra Al-Amoudi et al. [75] ont conclu après avoir testé un mortier adjuvanté que lorsque la perméabilité augmente le pourcentage d'absorption d'eau augmente, par conséquent la résistance à la compression diminue.

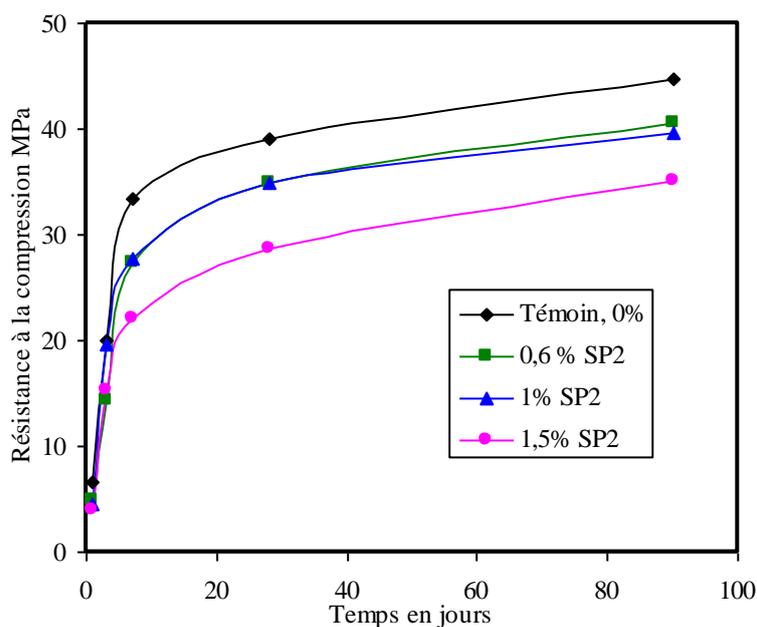
4.3.2 Médaplast (SP2)

Les résultats de la résistance à la compression obtenus après l'incorporation du PMS connu sous le nom du médaplast (SP2), sont regroupés sur le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Résistance à la compression d'un ciment adjuvanté par différents dosages de SP2.

| Age (jours) | Résistance à la compression (MPa) | | | |
|-------------|-----------------------------------|----------|--------|----------|
| | Témoin | 0.6% SP2 | 1% SP2 | 1.5% SP2 |
| 1 | 6,69 | 5,00 | 4,59 | 3,94 |
| 3 | 19,94 | 17,25 | 19,53 | 15,28 |
| 7 | 32,50 | 28,56 | 27,78 | 22 |
| 28 | 39,06 | 36,88 | 35,00 | 28,75 |
| 90 | 44,69 | 43,13 | 41,88 | 35,16 |

On remarque que les valeurs des résistances à la compression enregistrées pour les deux dosages 0.6% et 1% s'approchent de celles données par le ciment témoin à tous les âges et tendent à s'améliorer à long terme (90jours). Pour un dosage élevé (1.5%) l'échantillon adjuvanté présente une chute de résistance considérable comme le montre la figure 4.5.

**Figure 4.5** : Evolution de la résistance à la compression d'un mortier de ciment en fonction du dosage en SP2.

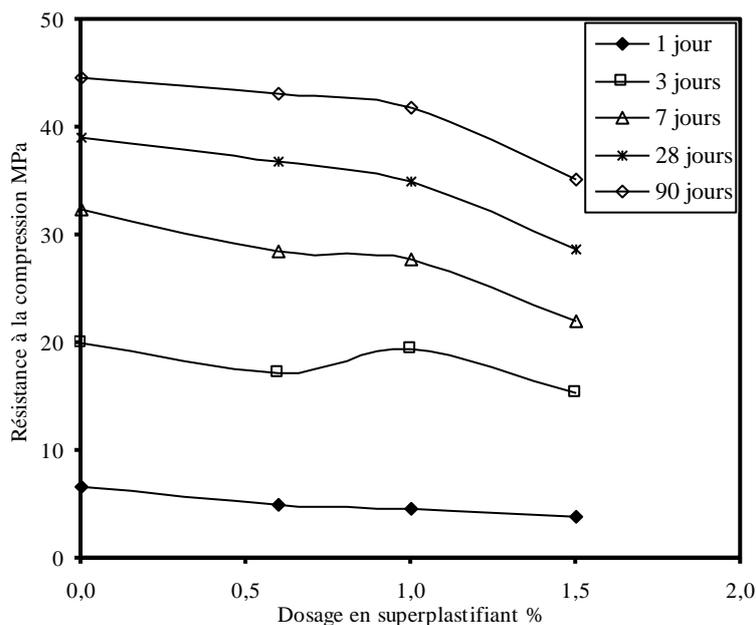


Figure 4.6 : Influence du dosage en PMS (SP2) sur la résistance à la compression.

La figure 4.6, montre que pour de faible dosage en SP2, les valeurs de la résistance à la compression des échantillons adjuvés sont similaires à la résistance du mortier non adjuvé pour tous les âges. D'autre part, une chute de résistance remarquable est observée pour des dosages supérieurs à 1%. Ceci peut avoir une relation directe avec l'ouvrabilité maximale obtenue pour 1% de SP2.

4.3.3 Médaflow (SP3)

L'incorporation du polycarboxylate désigné par SP3 au mortier de ciment a amélioré l'ouvrabilité de ce dernier tout en améliorant sa résistance à la compression. La figure 4.7 illustre la variation de la résistance à la compression en fonction de la teneur en superplastifiant. Après l'ajout du polycarboxylate, on remarque une nette amélioration de la résistance à la compression au jeune âge et à long terme. A 90 jours, la résistance du mortier passe de 44.7 à 47.3, 48.7 et 53.1 MPa en ajoutant respectivement 0.6, 1 et 1.5 % de SP3. La résistance enregistrée pour le mortier de référence reste toujours inférieure à celle donnée par le ciment adjuvé pour tous les âges. Ce qui montre une meilleure compatibilité du médaflow (SP3) avec ce type de ciment.

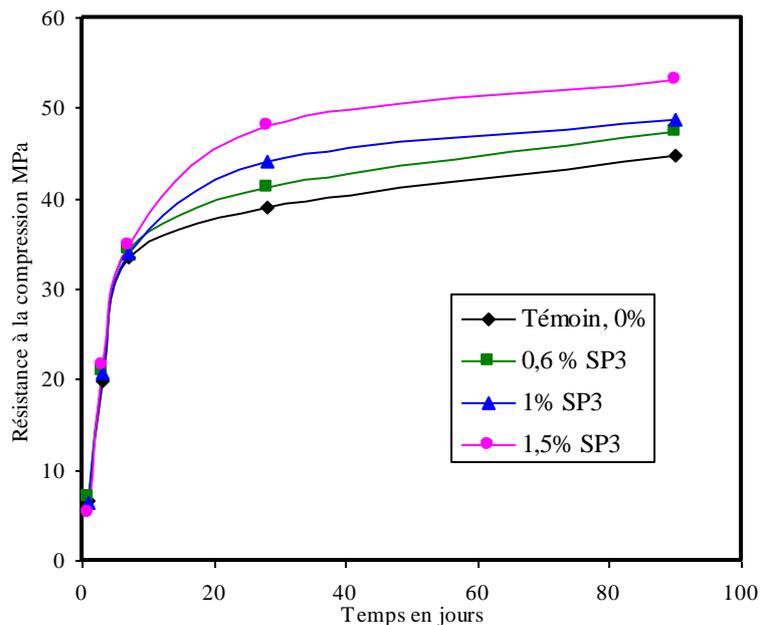


Figure 4.7 : Evolution de la résistance à la compression d'un mortier de ciment en fonction du dosage en SP3.

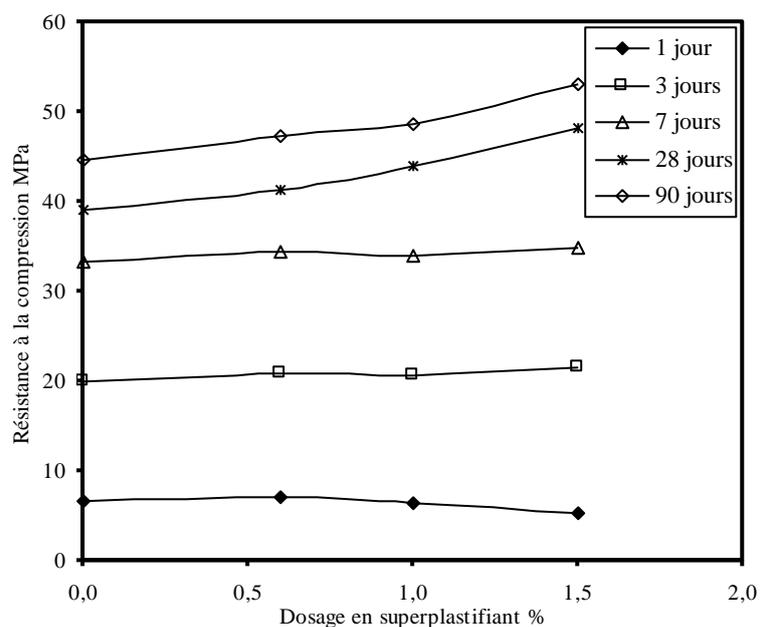


Figure 4.8 : Influence du dosage en SP3 sur la résistance à la compression d'un mortier de ciment.

De la figure 4.8, on remarque que les valeurs de la résistance à la compression des échantillons adjuvantés sont similaires à celles du mortier témoin pour 1,3 et 7 jours. Au delà du 7^{ème} jours, une augmentation considérable de la résistance est constatée en augmentant le dosage en superplastifiant de 0.6% à 1.5%.

4.4. Chaleur d'hydratation

4.4.1 Médafluid (SP1)

La figure 4.9 montre la chaleur d'hydratation dégagée d'un mortier de ciment adjuvanté par différents dosages de SP1. Il est observé qu'aux premières heures et jusqu'à un jour d'hydratation, le mortier témoin dégage plus de chaleur que les échantillons adjuvantés. Au delà de cet âge, les mortiers à faible dosage en SP1 (0.6% et 0.8%) donnent plus de chaleur que le mortier témoin, cependant pour des dosages élevés (>1%) la quantité de chaleur dégagée diminue. Pour 0.6%, 0.8% et 1% SP1, la chaleur passe respectivement de 242.46 à 263.73, 262.38 et 243 J/g. Cette valeur diminue à 223.67 et 194.18 J/g pour 1.2 et 1.5% de SP1. Cette chute remarquable montre la perte d'efficacité de ce polymère à des substitutions élevées.

Ceci justifie la perte d'ouvrabilité enregistrée pour 1% et 1.5% de SP1. La chaleur dégagée se stabilise au-delà de trois jours pour tous les échantillons testés.

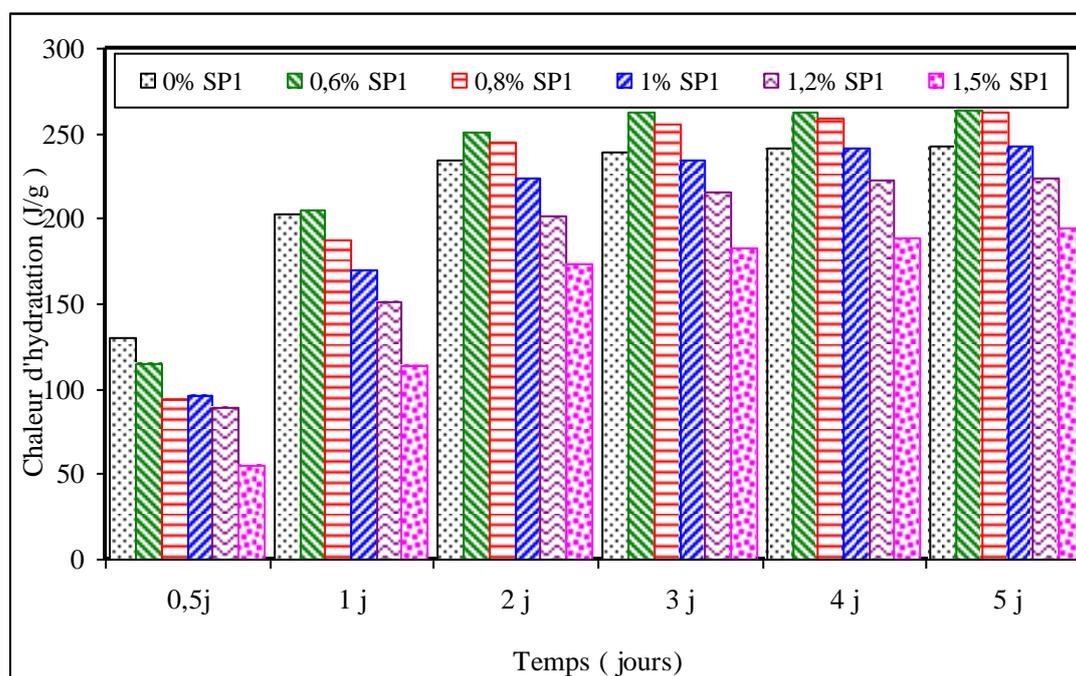


Figure 4.9: Evolution de la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment adjuvanté par différents dosages en SP1

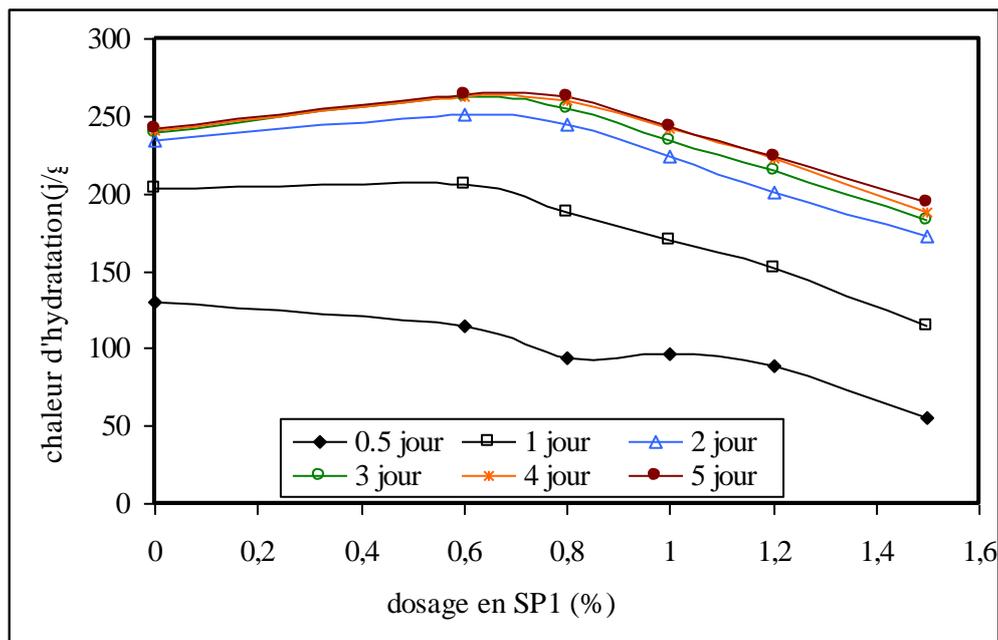


Figure 4.10: Influence du dosage en SP1 sur le comportement calorimétrique d'un ciment composé.

De la figure 4.10, il est observé que la quantité de chaleur dégagée aux premières heures d'hydratation d'un mortier adjuvanté est inférieure à celle du mortier témoin. Après un jour d'hydratation, les faibles dosages de superplastifiant libèrent plus d'eau, 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 et engendrent une diminution de la chaleur finale.

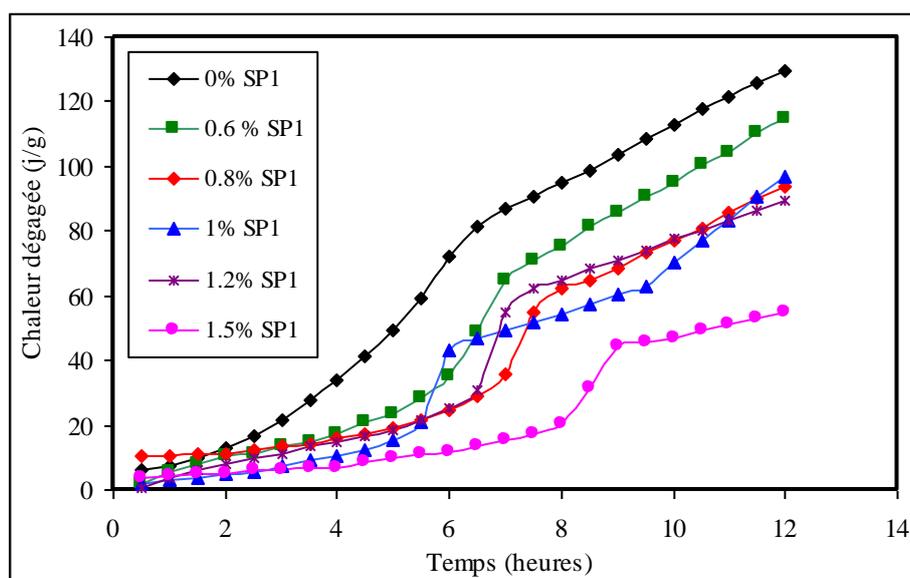


Figure 4.11: Influence du dosage en SP1 sur le dégagement de chaleur d'un ciment composé.

De la figure 4.11, on constate que la quantité de chaleur dégagée durant les 12 premières heures de tous les mortiers adjuvantés est inférieure à celle fournie par le mortier témoin. Cette diminution est proportionnelle au dosage en superplastifiant tel qu'on obtient à 12h une chaleur de 130 J/g pour le mortier non adjuvanté et qui diminue à 115, 96, 55 j/g respectivement pour des dosages de 0.6, 1 et 1.5 % en SP1. En plus, cette chute de chaleur est responsable du retard de la prise constaté lors de l'emploi des superplastifiants.

4.4.2 Médaplast (SP2)

De la figure 4.12, il est clair que l'ajout du médaplast (SP2) avec différents dosages au mortier de ciment fait augmenter la quantité de chaleur dégagée à tous les âges comparée au ciment témoin. Cette chaleur est plus significative pour les faibles concentrations (0.6% et 0.8%). Ce gain de chaleur reste observé jusqu'à un dosage de 1%. Pour un dosage de 1.5%, la chaleur dégagée est similaire à celle du mortier témoin, ce qui signifie l'efficacité de cet adjuvant à des dosages excessifs contrairement au superplastifiant SP1 qui conduit à une baisse de chaleur dès qu'on dépasse le seuil de 0.8%.

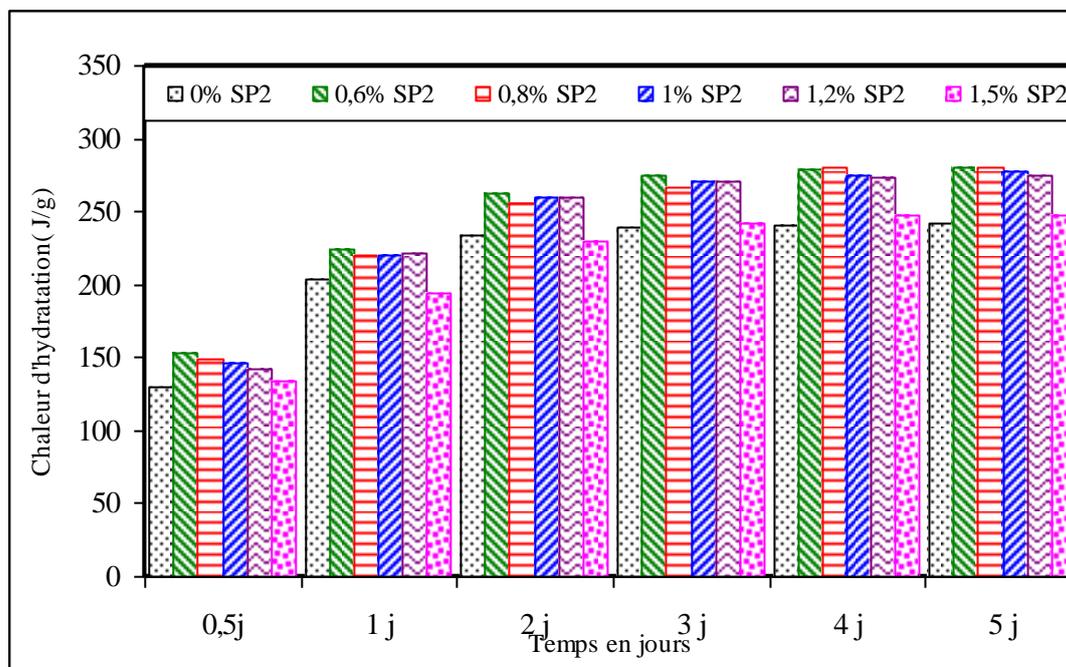


Figure 4.12: Evolution de la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment adjuvanté par différents dosages en SP2.

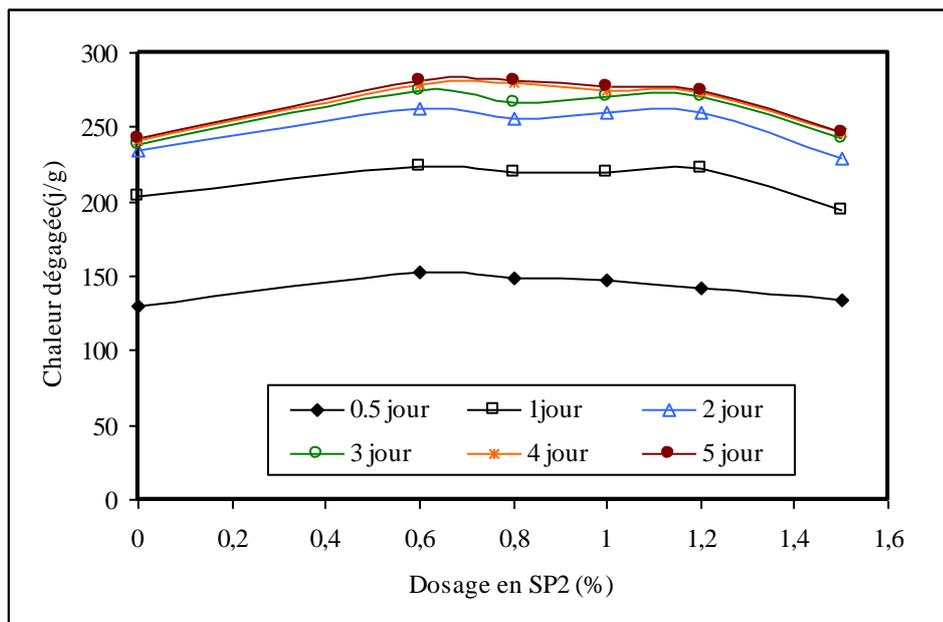


Figure 4.13: Influence du dosage en SP2 sur le comportement calorimétrique d'un ciment composé.

De la figure 4.13, on peut constater une augmentation de la chaleur dégagée avec les premiers dosages en superplastifiant SP2. Cette élévation de chaleur reste constatée pour tous les dosages et dès le début d'hydratation. Après cinq jours d'hydratation, la chaleur enregistrée est de 242, 281, 280, 277, 274 et 247 J/g respectivement pour le mortier témoin et ceux contenant 0.6, 0.8, 1, 1.2 et 1.5% de SP2. Même aux premières heures d'hydratation (0—12 heures), le mortier témoin produit moins de chaleur que les mortiers adjuvantés, cependant cette chaleur est plus significative pour les faibles dosages en SP2 (figure 4.14).

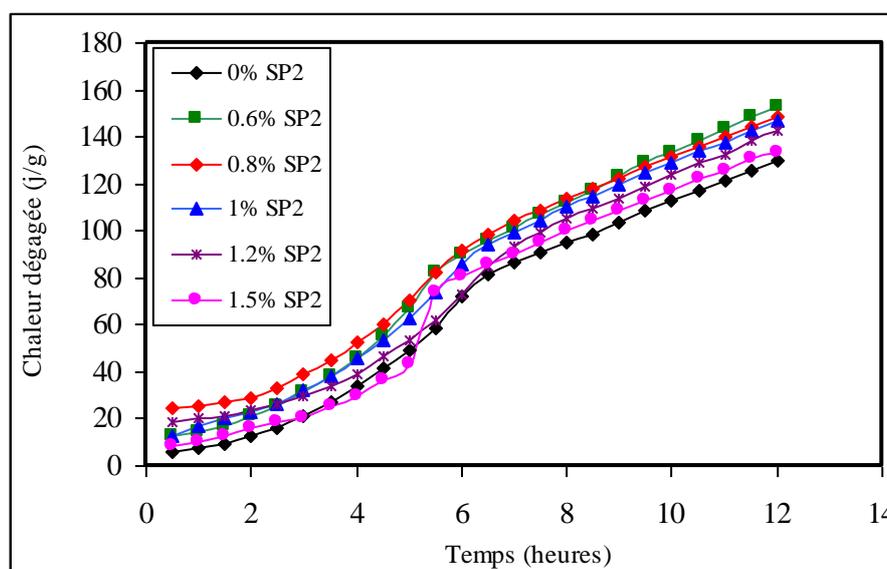


Figure 4.14: Influence du dosage en SP2 sur le dégagement de chaleur d'un ciment composé.

4.4.3 Médaflow (SP3)

Le suivi de la chaleur d'hydratation dégagée d'un mortier contenant différents dosages de SP3 est illustré sur la figure 4.15. De cette figure, il est clair que la chaleur dégagée de tous les mortiers adjuvantés par le polycarboxylate (SP3) est supérieure à celle donnée par le mortier témoin à tous les âges. Par contre un dosage élevé de SP3 diminue la quantité de chaleur fournie aux premières heures d'hydratation comparée au mortier de référence (figure 4.15). Les valeurs des chaleurs enregistrées atteignent 265.4, 259.02, 251.09, 250.27, 250.15 j/g pour 0.6, 0.8, 1, 1.2 et 1.5 % en SP3 tout en restant supérieure à celle du mortier témoin qui est de 242.46 j/g.

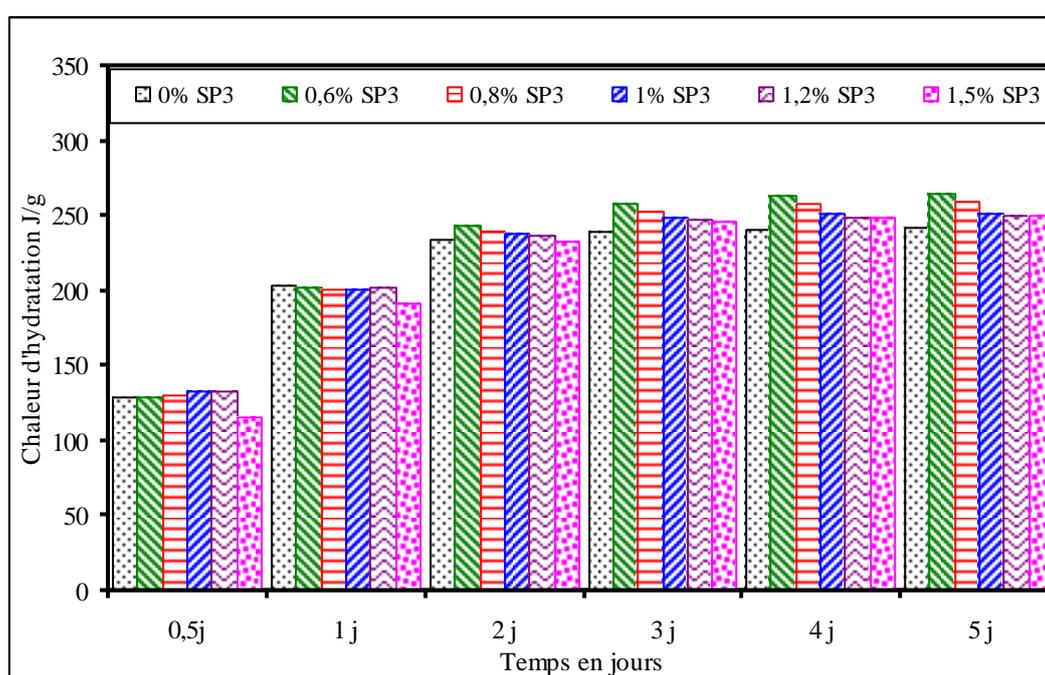


Figure 4.15: Evolution de la chaleur d'hydratation d'un mortier de ciment adjuvanté par différents dosages en SP3.

La représentation de la chaleur dégagée en fonction du dosage en SP3 sur la figure 4.16 met en évidence l'efficacité de ce produit lorsqu'il est utilisé à de faible proportion dans le ciment. Aux premières heures d'hydratation et jusqu'à un jour, les mortiers aux faibles dosages en SP3 donne plus de chaleurs que le ciment témoin, par contre un dosage de 1.5% en SP3 donne moins de chaleur. Après un jour d'hydratation tous les échantillons adjuvantés produisent une chaleur supérieure à celle de l'échantillon de référence.

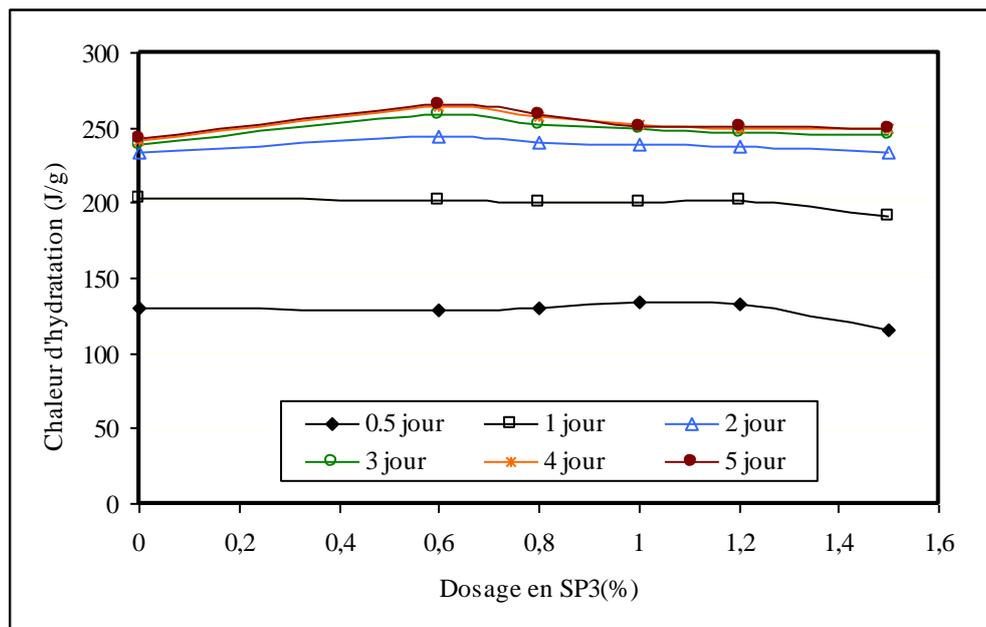


Figure 4.16: Influence du dosage en SP3 sur le comportement calorimétrique d'un ciment composé.

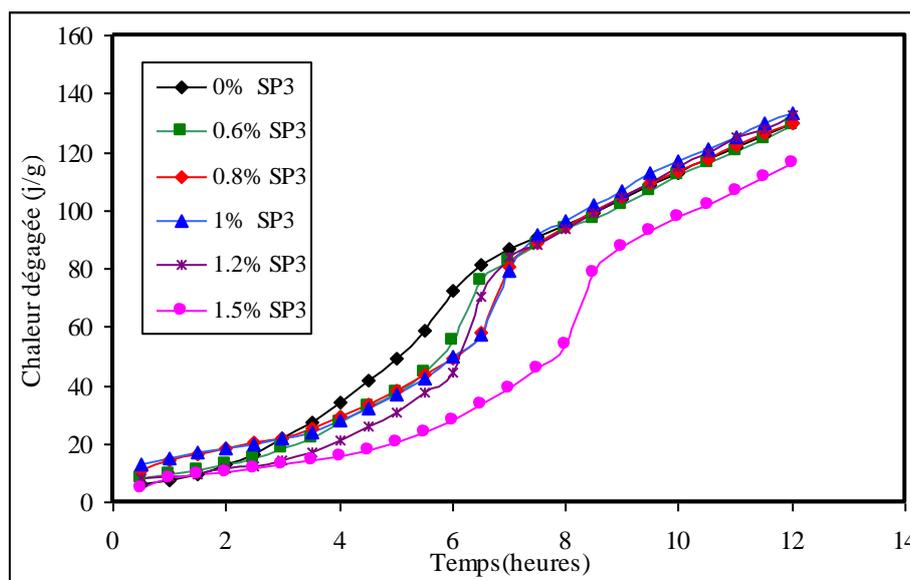


Figure 4.17: Influence du dosage en SP3 sur le dégagement de chaleur d'un ciment composé.

De la figure 4.17, on peut observer que dès le contact avec l'eau de gâchage, les mortiers adjuvantés par un faible dosage en SP3 génèrent plus de chaleur. Après 4 heures d'hydratation, tous les mortiers adjuvantés présentent un ralentissement de l'hydratation accompagnée par une diminution de la chaleur d'hydratation. Au delà de 8 heures, les échantillons testés produisent des chaleurs semblables sauf pour une concentration de 1.5% en SP3 où la quantité de chaleur dégagée reste largement inférieure.

4.5. Flux de chaleur

Le flux de chaleur est d'une importance capitale pour évaluer l'efficacité d'un superplastifiant et son effet sur l'hydratation du ciment. Il est calculé comme la vitesse de dégagement de chaleur par unité de temps à partir des résultats de chaleurs cumulées.

4.5.1 Médafluid (SP1)

Les résultats obtenus du flux de chaleur et de la quantité de chaleur cumule, après l'incorporation de différents dosages de PNS (SP1) sont récapitulés sur le tableau 4.2.

Il est constaté que les faibles dosages en SP1 fournissent un flux de chaleur élevé que le mortier témoin accompagné d'un prolongement de la période dormante en fonction du dosage en SP1. La période dormante représentée par des courbes horizontales avant l'apparition du pic est beaucoup plus prolongée pour des mortiers adjuvants surtout pour les dosages élevés et ceci en les comparant avec le flux d'un mortier témoin. De ceci, on peut constater que le superplastifiant SP1 à base de naphthalènes sulfonates joue un rôle important comme retardateur de prise. La valeur du flux maximal augmente progressivement de 26.68 J/g/h pour le ciment témoin à 48.04 J/g/h lorsque le mortier est adjuvanté par 1.2% de SP1. En dépassant cette valeur une chute de la valeur du flux maximal est bien constatée. En plus, pour un dosage de 1%, le temps d'apparition du flux de chaleur est identique à celui du mortier témoin, mais avec un dosage excessif de 1.5% le flux diminue au dessous de celui du ciment témoin et la période d'accélération est beaucoup plus prolongée (figure 4.18). Ce résultat est en conformité avec les résultats trouvés par Kadri et Duval [60] qui ont déduit que l'ajout de 0.6% à 5.5% d'un naphthalène sulfonates au mortier de ciment prolonge la période dormante de 2 à 14 heures suivie d'une réduction du pic exothermique. De même, Pirrazoli et al. [76] ont observé que l'ajout d'un PNS à la pâte du C₃S augmente la période dormante et réduit la longueur de la période d'accélération. Le retard enregistré de la période d'accélération pour un dosage de 1.5 % est conforme à celui trouvé par Zhang et al. [49] où 1.2% de naphthalène sulfonates

ajoutée au ciment portland conduit à un retard de la période d'accélération et du pic de chaleur.

Tableau 4.2: Variation des paramètres de la chaleur dégagée en fonction du dosage en SP1.

| Superplastifiant SP1 | Dosage en superplastifiant (%) | | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | 0 | 0.6 | 0.8 | 1 | 1.2 | 1.5 |
| Flux de chaleur J/g/h | 26,68 | 31,86 | 38,56 | 44,74 | 48,04 | 25,74 |
| Temps de pic (h) | 5.75 | 6.75 | 7.25 | 5.75 | 6.75 | 8.75 |
| Chaleur finale (J/g) | 242,46 | 263,73 | 262,38 | 243 | 223,67 | 194,18 |

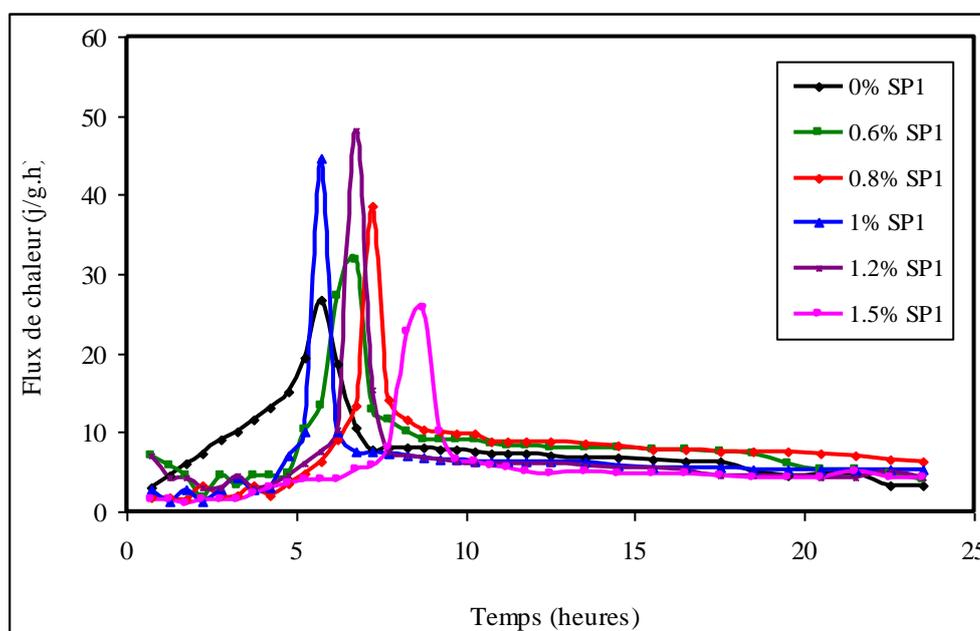


Figure 4.18: Influence du dosage en SP1 sur le flux thermique d'un ciment composé au calcaire.

4.5.2 Médaplast (SP2)

Le tableau 4.3 récapitule les résultats des flux de chaleurs et les quantités de chaleurs enregistrées pour tous les échantillons testés. De la figure 4.19, il est observé que pour un dosage de 0.6% en SP2, le flux thermique est plus élevé et son apparition est accélérée comparé à celui du mortier témoin. Sa valeur augmente de 26.68 à 29.8 J/g et son apparition est accélérée de 30 minutes pour un mortier dosé de 0.6% de SP1. En dépassant ce dosage, la valeur du pic de chaleur diminue progressivement

vers 23.5 J/g lorsque le dosage atteint 1.5% tout en gardant la même cinétique que celle d'un mortier non adjuvanté.

De la figure 4.19, il paraît que le SP2 n'a pas d'effet sur la prise ni sur la cinétique d'hydratation, les courbes de flux sont presque superposées et qui ne diffèrent que par l'amplitude du flux enregistré. Ce qui s'aligne aux travaux de Brandstetr et al. [51], où l'augmentation du dosage de mélamine de 1% à 2% dans le ciment portland ordinaire induit une extension graduelle de la période dormante sans retarder le pic exothermique.

Tableau 4.3: Variation du flux et quantité de chaleur dégagée en fonction du dosage en SP2.

| Superplastifiant SP2 | Dosage en superplastifiant(%) | | | | | |
|-----------------------|-------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0.6 | 0.8 | 1 | 1.2 | 1.5 |
| Flux de chaleur J/g/h | 26,68 | 29,8 | 24,52 | 24,36 | 23,06 | 23,5 |
| Temps de pic (h) | 5,75 | 5,25 | 5,25 | 5,75 | 6,25 | 5,25 |
| Chaleur finale (J/g) | 242,46 | 280,95 | 280,6 | 277,34 | 274,41 | 246,55 |

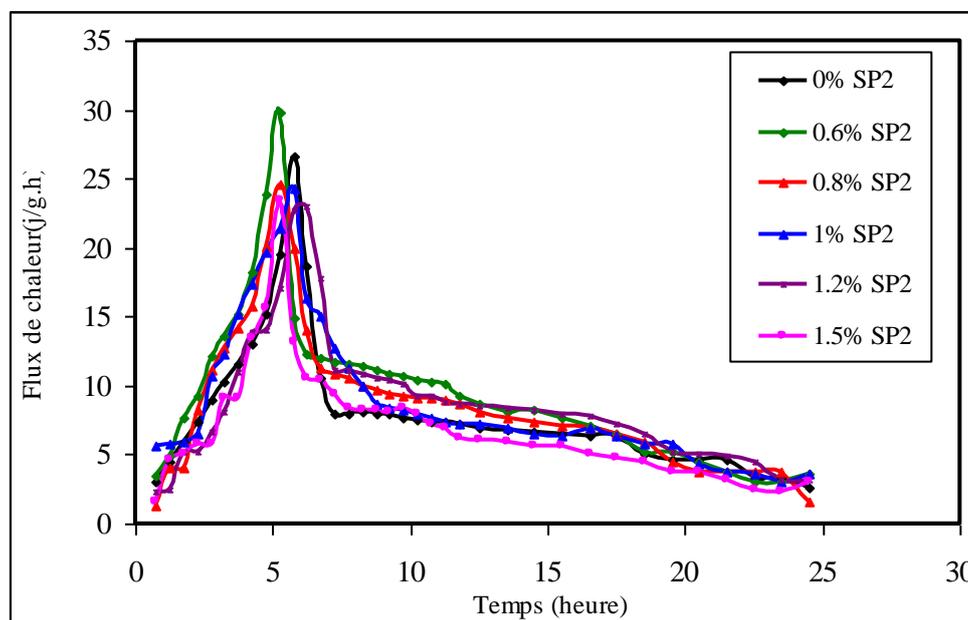


Figure 4.19: Influence du dosage en SP2 sur le flux thermique d'un ciment composé au calcaire.

4.5.3. Médaflow (SP3)

Les résultats des flux de chaleurs et les quantités de chaleurs enregistrés pour tous les échantillons testés sont portés sur le tableau 4.4. De la figure 4.20, on remarque clairement qu'en ajoutant du polycarboxylate (SP3) au ciment portland, l'apparition des pics est retardée avec une magnitude qui augmente avec le dosage. Par conséquent, la période dormante est nettement prolongée chaque fois que le dosage augmente. Le second pic exothermique est enregistré à 5.75h pour le mortier témoin avec une valeur de 26,68 j/g/h, tandis que pour les échantillons adjuvés, ce pic est signalé à 6.25h pour un dosage de 0.6%. Ce résultat est compatible avec les travaux de plusieurs chercheurs [61] qui ont remarqué que l'apparition des pics est retardée avec une magnitude qui croit avec le dosage en polycarboxylate. En plus, Shin et al. [65] ont affirmé que les polycarboxylates retardent l'hydratation initiale du ciment. De même, Zingg et al. [64] ont conclu que le flux de chaleur est plus retardé et que la période dormante est plus prolongée en présence d'un polycarboxylate de courte chaîne moléculaire et de densité élevée.

Tableau 4.4: Variation du flux et quantité de chaleur dégagée en fonction du dosage en SP3.

| Superplastifiant SP3 | Dosage en superplastifiant(%) | | | | | |
|-----------------------|-------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0.6 | 0.8 | 1 | 1.2 | 1.5 |
| Flux de chaleur J/g/h | 26,68 | 41,88 | 44,88 | 44,62 | 51,26 | 50 |
| Temps de pic (h) | 5,75 | 6,25 | 6,75 | 6,75 | 6,25 | 8,25 |
| Chaleur finale (J/g) | 242,46 | 265,4 | 259,02 | 251,09 | 250,27 | 250,15 |

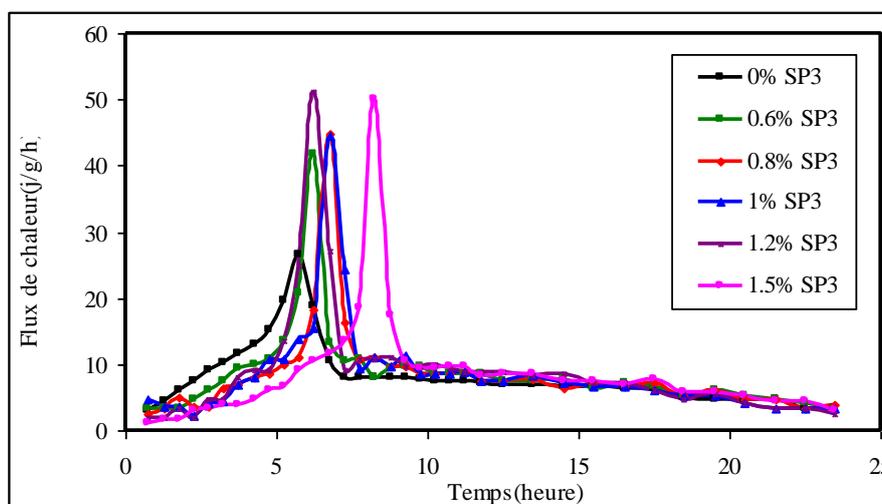


Figure 4.20: Influence du dosage en SP3 sur le flux exothermique d'un ciment composé au calcaire.

4.6. Effet du type de superplastifiant

4.6.1. Chaleur totale dégagée

La figure 4.21, illustre l'évolution de la chaleur exothermique totale fournie par différents dosages de chaque superplastifiant. En ajoutant du superplastifiant au mortier la chaleur finale augmente due à la dispersion des grains et à la disponibilité de l'eau libérée par leurs défloculation. Pour un dosage de 0.6%, la chaleur finale prend sa valeur optimale pour tous les superplastifiants utilisés. Elle augmente de 242.46 J/g pour un mortier témoin à 263.73, 280.95 et 265.4 respectivement pour 0.6% de SP1, SP2 et SP3. Le SP1 à base de naphtalène sulfonates devient très passif en dépassant le seuil de 0.6%, la chaleur dégagée chute considérablement au fur et à mesure que son dosage augmente. Le SP2 à base de résine mélamine parait le plus actif avec sa présence le ciment libère plus de chaleur. Le SP3 à base de polycarboxylate garde une chaleur presque constante au-delà de 0.6%, son effet sur la chaleur finale dégagée semble marginale dans cette plage de dosage.

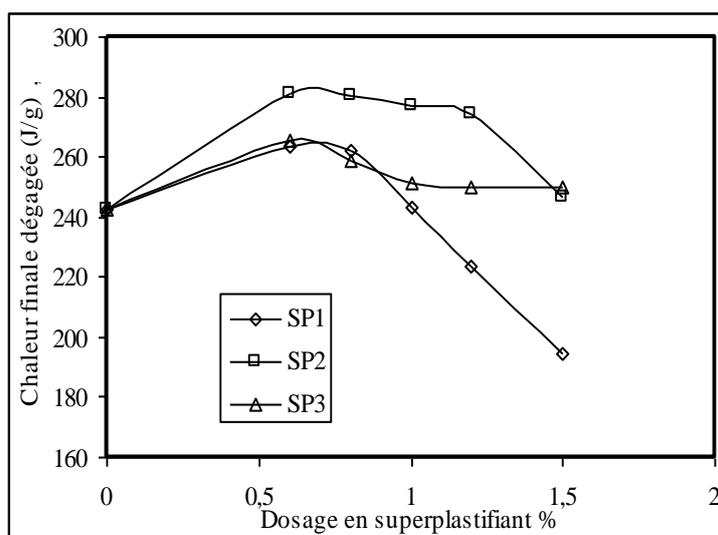


Figure 4.21: Influence du type et du dosage en superplastifiant sur la chaleur exothermique d'un ciment composé au calcaire.

4.6.2. Valeur du pic du flux de chaleur

De la figure 4.22, on observe une élévation linéaire progressive des pics du flux de chaleur en fonction du dosage en superplastifiant. Des dosages optimaux caractérisent chaque superplastifiant en fonction de sa nature et de son interaction avec ce type de ciment, ce dosage est de 1.2% pour le SP1 et SP3 alors qu'il n'est que de 0.6% pour le SP2. Au-delà de ce dosage, seul le SP1 enregistre une baisse

importante du pic thermique par contre les deux autres superplastifiants n'ont qu'une faible diminution ce qui justifie leur efficacité pour des dosages élevés.

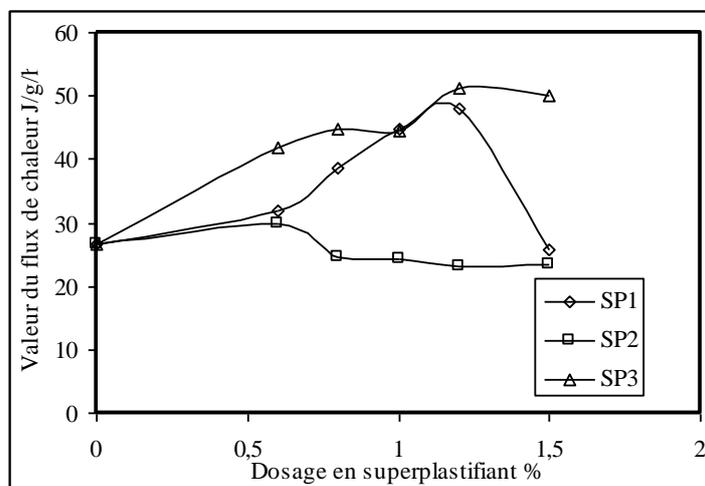


Figure 4.22: Influence du type et du dosage en superplastifiant sur le flux thermique d'un ciment composé au calcaire.

4.6.3. Temps d'apparition du flux

La figure 4.23 illustre la variation des temps d'apparition des pics de chaleur en fonction du dosage de chaque superplastifiant. A part le SP2, les deux autres superplastifiant engendrent une prolongation des temps d'apparition du second pic jusqu'au dosage de 0.8%. A 0.8% de superplastifiant, le second pic est retardé de 2h avec le SP1 et 1h avec le SP3 par contre il est avancé de 30 minutes avec le SP2. Au-delà du dosage de 0.8%, le superplastifiant SP2 perd son effet accélérateur et l'apparition de son pic de chaleur rejoint celle du mortier témoin. Les deux autres superplastifiants gardent leur effet retardateur pour les dosages élevés avec une fluctuation des temps d'apparition du second pic au voisinage du dosage de saturation de 1%.

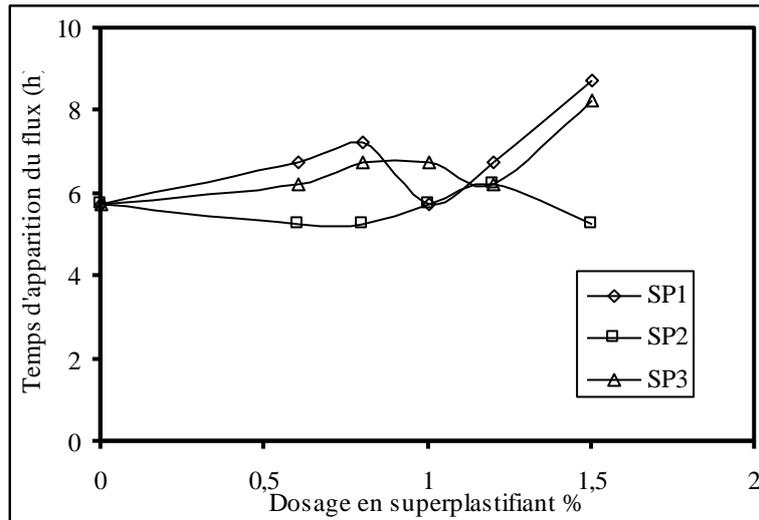


Figure 4.23: Influence du type et du dosage en superplastifiant sur le temps d'apparition du flux thermique d'un ciment composé au calcaire.

4.7. Conclusion

En incorporant trois superplastifiants au mortier de ciment composé au calcaire, les propriétés de la pâte fraîche ont été différemment influencées. Le médafluid (SP1) modifie l'ouvrabilité à des faibles dosages, au-delà de 0.6%, une chute d'ouvrabilité est constatée. De même le médaplast (SP2) améliore la fluidité de la matrice cimentaire jusqu'à un dosage approprié de 1%. Tandis que le médaflow (SP3) s'avère le mieux compatible avec ce type de ciment et le plus performant pour améliorer l'ouvrabilité et la maintenir le plus longtemps possible même à des faibles dosages.

L'ajout de SP1 à des dosages variés, provoque une chute de la résistance à la compression pour tous les échantillons et à tous les âges. Cette dégradation de résistance est minimisée pour les faibles dosages en SP2 à long terme. Par contre une élévation de la résistance est enregistrée pour les mortiers adjuvantés en SP3 à tous les âges.

La chaleur finale des mortiers adjuvantés augmente, pour atteindre son optimum à un dosage de 0.6% en SP1, SP2, SP3. Pour le médafluid (SP1), la chaleur dégagée chute considérablement en dépassant ce dosage. Le médplast (SP2) est le plus actif et libère plus de chaleur par contre le médaflow (SP3) a un effet marginale sur la chaleur finale dégagée au-delà de 0.6%.

En augmentant le dosage en médafluid (SP1), le flux thermique augmente comparé à celui du ciment témoin et la période d'accélération est beaucoup plus prolongée, par contre le flux fourni en utilisant le médaplast (SP2) diminue en augmentant le dosage sans aucun effet significatif sur le retardement de prise. D'autre part, l'incorporation du médaflow (SP3) au mortier fait augmenter son flux tout en retardant son apparition, cette croissance de magnitude est proportionnelle au dosage.

Chapitre 05

Analyse et discussion des résultats

5.1. Introduction

Dans ce chapitre on présente l'analyse et la discussion des résultats obtenus concernant l'effet des trois superplastifiants sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire. Selon le type et le dosage, le superplastifiant a tendance de modifier la défloculation des grains de ciment à l'état frais, favorise l'hydratation et abouti à une pâte plus dure et plus résistante. Les superplastifiants affectent l'interface entre la surface des particules et la solution interstitielle et influencent les propriétés physiques telles que la viscosité, la limite d'élasticité de la pâte, la résistance mécanique ainsi que la chaleur d'hydratation dégagée

5.2. Discussion des résultats

5.2.1. Ouvrabilité

Les superplastifiants sont ajoutés aux pâtes de ciment, aux mortiers et aux bétons pour augmenter leur maniabilité à E/C constant ou pour diminuer leur E/C à fluidité constante. En augmentant le dosage en superplastifiant, on atteint un point de saturation qui représente la quantité de superplastifiant au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet mesurable additionnel sur l'ouvrabilité. A partir de ce point, tout ajout complémentaire de superplastifiant n'a plus qu'un effet très faible sur l'ouvrabilité.

Les variations de l'ouvrabilité des mortiers en fonction du dosage en superplastifiant ont mis en évidence que l'augmentation du dosage d'un des superplastifiants n'a plus d'influence sur la fluidité du mortier à partir d'une certaine valeur. Cette caractéristique est maintenant bien connue et confirmée par plusieurs recherches [77]; il s'agit du dosage de saturation. Il est évident que le type et la composition de l'adjuvant, et même son mode d'action, influent fortement sur son efficacité et sur son dosage de saturation [77]. Comme on peut remarquer que la fluidité de SP3 est plus importante que celle de SP2 et SP1 quelque soit le dosage utilisé.

En effet, certains travaux [78] ont prouvé, à partir de l'analyse d'eau interstitielle, que les ciments riches en C₃A consomment un grand nombre des polymères supplémentaires de superplastifiant dans les premières minutes

d'hydratation. La demande élevée en SP1 constatée pour le ciment utilisé est due probablement à la forte teneur en C_3A (5.1%) qui le rend non compatible. Par contre la présence du calcaire (10%) dans le ciment contribue à l'accélération de l'hydratation de l'aluminate tricalcique ainsi que la formation de l'étringite accompagné par une baisse de fluidité. Ceci confirme les résultats d'autres études faites sur le calcaire où les ciments composés nécessitent plus de superplastifiant pour obtenir un étalement donné [79].

Contrairement aux autres types SP2 et SP3 qui confèrent une ouvrabilité acceptable au mortier à des dosages modérés. Leur efficacité peut être attribuée à leurs natures chimiques formées de longues chaînes moléculaires qui permettent de bien recouvrir les particules de ciment et d'assurer une bonne dispersion. Ceci est en conformité avec d'autres résultats [64] qui ont prouvé que des superplastifiants constitués de polymère avec des chaînes plus longues ont des possibilités de dispersion plus élevée. Shin et al. [65] ont prouvé que les polycarboxylates retardent la réaction d'hydratation lorsque la longueur de chaîne diminue et la masse moléculaire augmente.

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 clincker, finesse du ciment, type et dosage de sulfate de calcium utilisé pour régulariser la prise [61,62].

D'après Heikal et al. [80] 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. [61] ont trouvé qu'un dosage de 0.3% de PC réduit la contrainte tangentielle de la pâte de 70%, par conséquent la viscosité de la pâte diminue.

Felekoglu et Sarikahya [81] ont déclaré que l'adjuvant à base de carboxylate-polyoxyethylene-copolymer ajouté à un ciment portland composé aux cendres volantes de type C et au calcaire, est le type de superplastifiant le plus performant pour maintenir l'ouvrabilité d'un béton le plus longtemps possible.

5.2.2. 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.

L'incorporation de SP1 au ciment composé à base de calcaire a provoqué une chute de résistance significative, cette dégradation est constatée pour tous les échantillons et à tous les âges. Le taux d'absorption élevé observé sur les éprouvettes contenant ce polymère justifie cette chute de résistance où sa présence affecte les propriétés mécaniques du mortier. Ceci confirme les résultats trouvés par d'autres chercheurs [76] où les produits d'hydratation de la pâte (C_3S) adjuvantée par le sulfonate naphthalène formaldéhyde (PNS) ont un faible volume comparé aux produits d'hydratation d'un ciment avec l'eau.

Cette chute de résistance est minimisée lorsque le mortier est confectionné avec de faible dosage en SP2 et d'une façon plus significative à long terme. Ceci coïncide avec les conclusions de Brandstetr et al. [51] qui ont déclaré que l'efficacité du superplastifiant à base de résine mélamine est observée à des faibles concentrations (<1%) où une résistance maximale est obtenue juste avec un dosage de 0.5% pour un mortier de ciment adjuvanté testé à 1, 15 et 28 jours.

Par contre une meilleure résistance est obtenue pour les mortiers adjuvantés en SP3 à tous les ages ce qui permet de justifier l'activité de ce produit à favoriser l'hydratation du ciment et à améliorer la microstructure. Ceci concorde avec les résultats d'ouvrabilité qui ont abouti à un mortier très fluide conduisant ainsi à de meilleures résistances. Ceci est conforme aux résultats de Puertas et al. [61] qui 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.

5.2.3. Chaleur d'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. La chaleur dégagée par le mortier adjuvanté par le médafluid (SP1), chute considérablement en dépassant le dosage de 0.6%. Par contre le médplast (SP2) et le médaflow (SP3) libèrent plus de chaleur malgré que ce dernier a un effet peu significatif sur la chaleur finale dégagée au-delà d'un dosage de 0.6%.

En augmentant le dosage du médafluid (SP1), le flux thermique diminue comparé à celui du ciment témoin et la période d'accélération est beaucoup plus prolongée. Ce résultat est en conformité avec les résultats trouvés par Kadri et Duval [60] qui ont déduit que l'ajout de 0.6% à 5.5% d'un naphthalène sulfonates au mortier de ciment prolonge la période dormante de 2 à 14 heures suivie d'une réduction du pic exothermique. De même, Pirrazoli et al. [76] ont observé que l'ajout d'un PNS à la pâte du C₃S augmente la période dormante et réduit la longueur de la période d'accélération. Le retard enregistré sur cette période pour un dosage de 1.5 % en SP1, est conforme à celui trouvé par Zhang et al. [49] où 1.2% de naphthalène sulfonates ajoutée au ciment portland conduit à un retard de la période d'accélération et du pic de chaleur.

Par contre le flux, fourni en utilisant 0.6% de médplast (SP2), augmente sans aucun effet de retardement de prise. Ce résultat est similaire à celui de Brandstetr et al. [51], où l'augmentation du dosage de mélamine de 1% à 2% dans le ciment portland ordinaire induit une extension graduelle de la période dormante sans retarder le pic exothermique. D'autre part, Juvas et al. [66] ont conclu que l'ajout de 2.14% de mélamine au ciment portland ordinaire affecte la chaleur d'hydratation. Ils ont enregistré un pic du flux de chaleur à 9.5 heures pour l'échantillon témoin et à 11.5 heures pour l'échantillon avec superplastifiant (PMS).

D'autre part, en augmentant le dosage en médaflow (SP3) au mortier de ciment, son flux augmente et son apparition est retardée. Les résultats de Zingg et al. [64] ont montré que la présence du polycarboxylate dans la pâte de ciment de différents dosages en C₃A, prolonge le temps de prise et retarde la période

d'accélération d'hydratation. Ceci confirme les résultats trouvés où l'ajout de superplastifiant (SP3) prolonge la période de prise et retarde l'apparition du pic de chaleur. Il est connu que les molécules du polycarboxylate préfèrent s'attacher au C₃A et C₄AF et à leurs produits d'hydratation, et retardent l'hydratation des C₃S et la formation des CSH et CH. Zingg et al. [64] ont observé qu'après l'ajout de 0.2% d'un polycarboxylate (PCE 23-6), 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. Ce résultat a été appuyé par d'autres chercheurs [65].

5.3. Corrélation des résultats

5.3.1. Résistances Mécaniques

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la relation entre les résistances d'un mortier adjuvanté et non adjuvanté est linéaire avec des coefficients de corrélation encourageants. Cette relation est donnée par :

$$R_c(\text{SP}) = a (R_c(\text{témoin}) - R_{co}) \quad (5.1)$$

Avec

$R_c(\text{témoin})$: résistance d'un mortier témoin non adjuvant

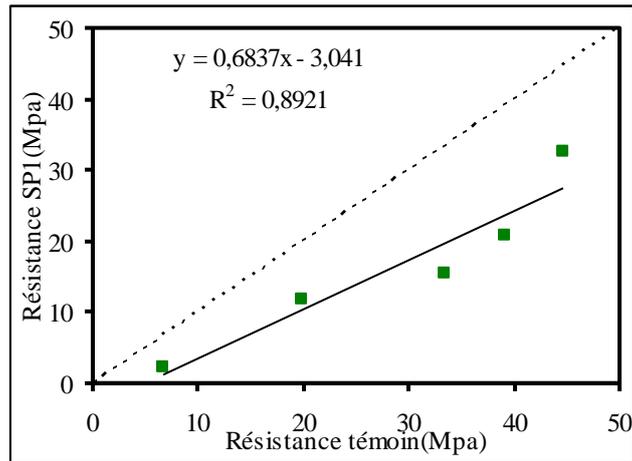
$R_c(\text{SP})$: résistance d'un mortier adjuvanté

a : coefficient définissant la vitesse d'accroissement des résistances d'un mortier adjuvanté par rapport à un mortier non adjuvanté.

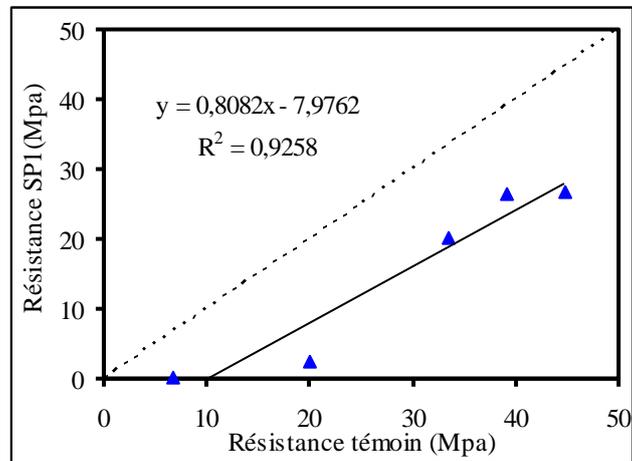
R_{co} : résistance retardée caractérisant le retard enregistré dans le développement des résistances lors de l'utilisation d'un superplastifiant.

5.3.1.1. Médafluid (SP1)

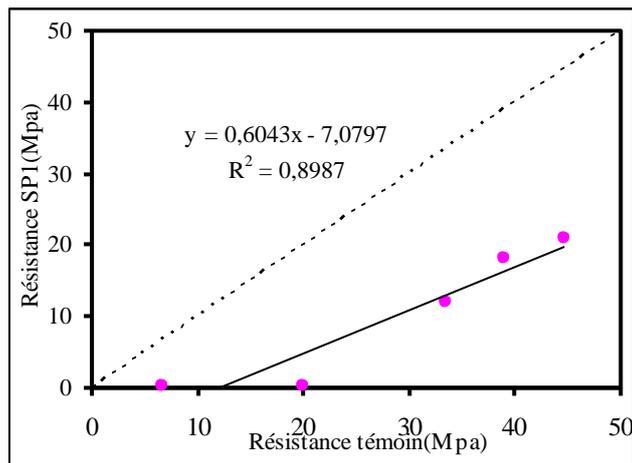
D'après les résultats illustrés sur la figure 5.1, il est montré une relation linéaire entre les résistances d'un mortier adjuvanté par le SP1 et un autre servant de témoin. La chute de résistance est bien marquée et qui augmente avec le dosage. Au jeune âge où le développement des résistances est faible, le mortier adjuvanté génère un retard dans le développement de ses résistances caractérisé par une droite qui ne passe pas par l'origine.



a) SP1=0.6%



b) SP1=1.0 %



c) SP1=1.5%

Figure 5.1 : Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par SP1 en fonction de celle d'un mortier non adjuvanté.

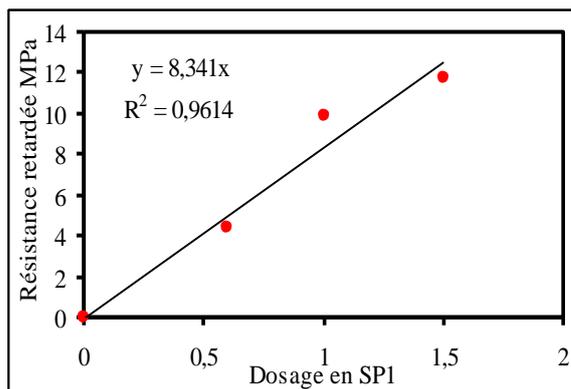


Figure 5.2 : Variation de la résistance retardée calculée en fonction du dosage en SP1

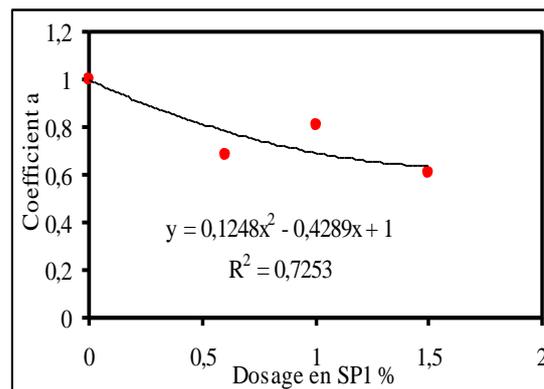
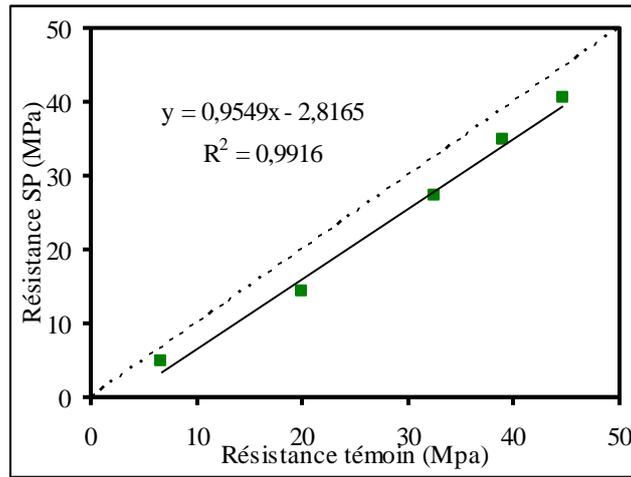


Figure 5.3 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP1

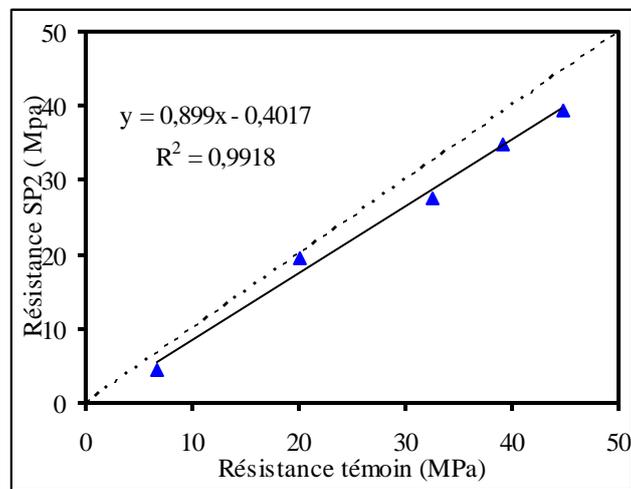
D'après la figure 5.2, le mortier adjuvanté par le SP1 génère un retard de développement des résistances mécaniques proportionnel au dosage utilisé. Un mortier contenant 1.5% de SP1 commence à développer ses résistances mécaniques au moment où les résistances du mortier témoin atteignent 12 MPa. De même, la figure 5.3 illustre une vitesse relative de développement des résistances mécaniques pour le mortier adjuvanté qui décroît avec le dosage en SP1 ce qui justifie l'effet retardateur de ce produit.

5.3.1.2. Médaplast(SP2)

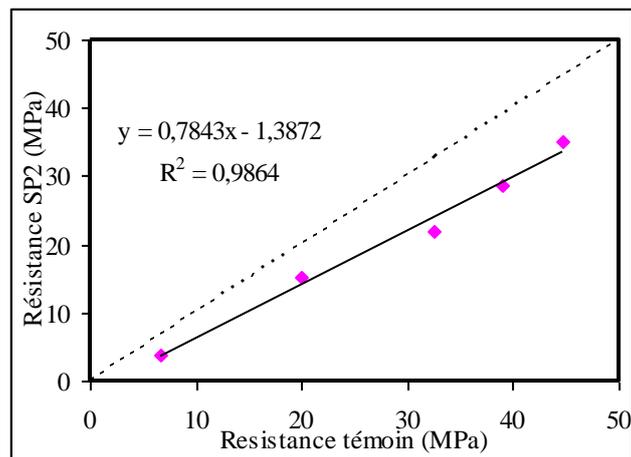
De la figure 5.4, il est clair que la relation entre la résistance développée par le mortier témoin et les échantillons adjuvantés par le médaplast (SP2) est linéaire, pour les différents dosages utilisés. La chute de résistance enregistrée lors de l'utilisation de SP2 augmente avec le dosage tel qu'on obtient 95, 90 et 78 % de la résistance d'un mortier normal lorsqu'on ajoute 0.6, 1 et 1.5% de superplastifiant SP2.



SP2=0.6%



b) SP2=1,0 %



c) SP2=1,5 %

Figure 5.4 : Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par SP2 en fonction de celle d'un mortier non adjuvanté

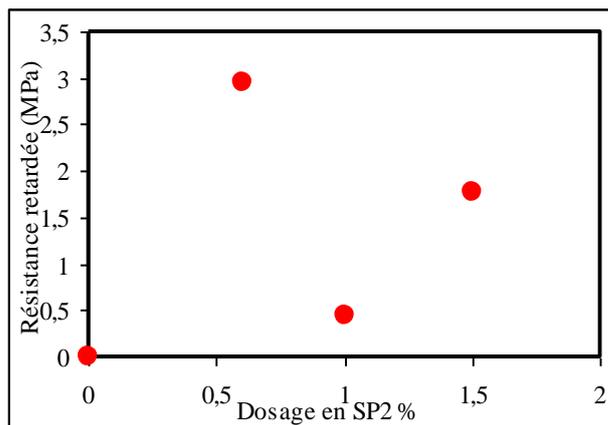


Figure 5.5 : Variation de la résistance retardée calculée en fonction du dosage en SP2

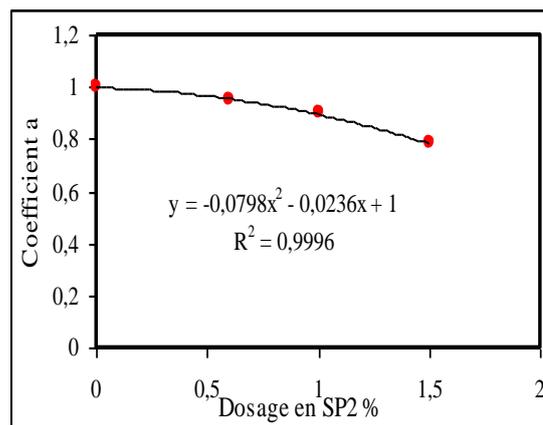
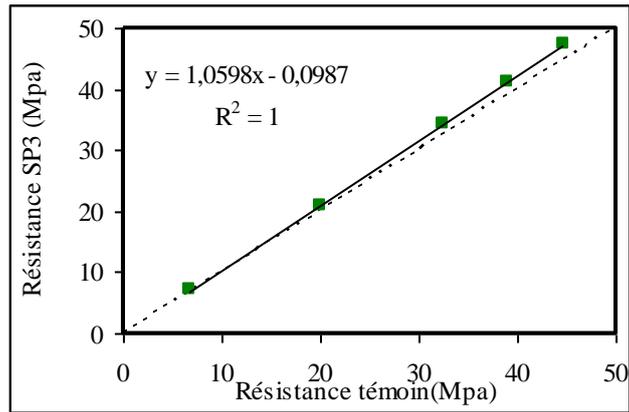


Figure 5.6 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP2

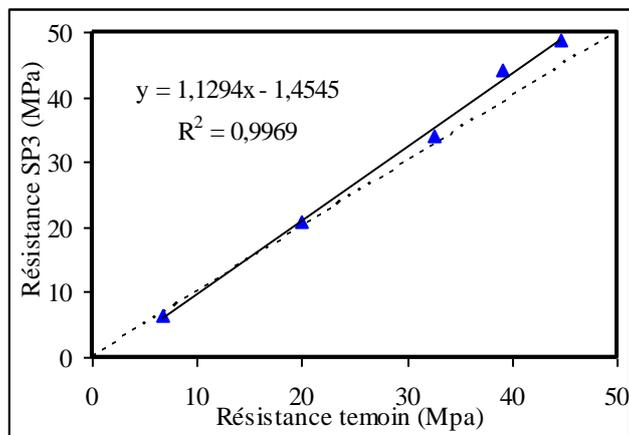
Le retard enregistré sur le développement des résistances mécaniques pour les échantillons confectionnés avec le medaplast (SP2) est minimisé et de façon plus significative pour un dosage de 1%. La valeur de R_{co} est inférieure à 3 MPa ce qui permet de conclure que le mortier adjuvanté par ce superplastifiant développe des résistances au jeune âge légèrement inférieures à celles du mortier témoin mais qui se déclenchent au même moment. Un mortier contenant 0.6 % de SP2 commence à développer ses résistances mécaniques au moment où les résistances du mortier témoin atteignent 2.95 MPa. Cette résistance retardée décroît à une très faible valeur allant jusqu'à 0.44 MPa pour 1% en SP2. D'après les résultats de la figure 5.5, aucune corrélation n'est possible pour donner les résistances retardées en fonction du dosage en SP2. Cette résistance peut être négligée pour plus de simplicité du modèle. De même, la figure 5.6 illustre une vitesse relative de développement des résistances mécaniques pour le mortier adjuvanté qui décroît avec le dosage en SP2 ce qui justifie l'effet retardateur de ce produit.

5.3.1.3. Médaflow (SP3)

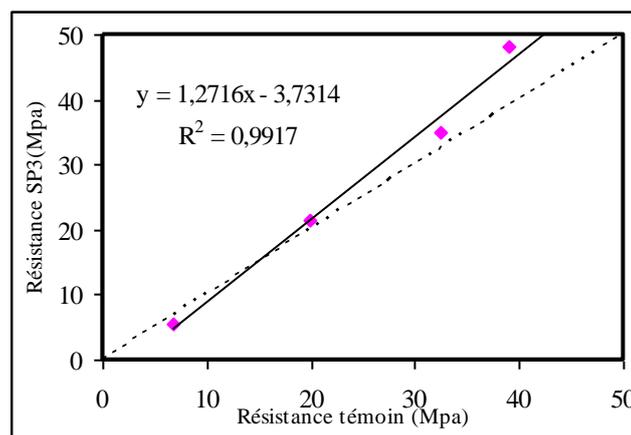
En utilisant le médaflow (SP3), le développement de la résistance mécanique des mortiers est proportionnel à celui fourni par le mortier de référence comme l'illustre la figure 5.7. Les résistances trouvées sont supérieures à celles d'un mortier sans superplastifiant avec une différence négligeable au jeune âge mais qui s'accroît avec la production des hydrates. La présence de ce superplastifiant favorise l'hydratation du ciment et contribue au développement des résistances mécaniques.



a) SP3=0.6%

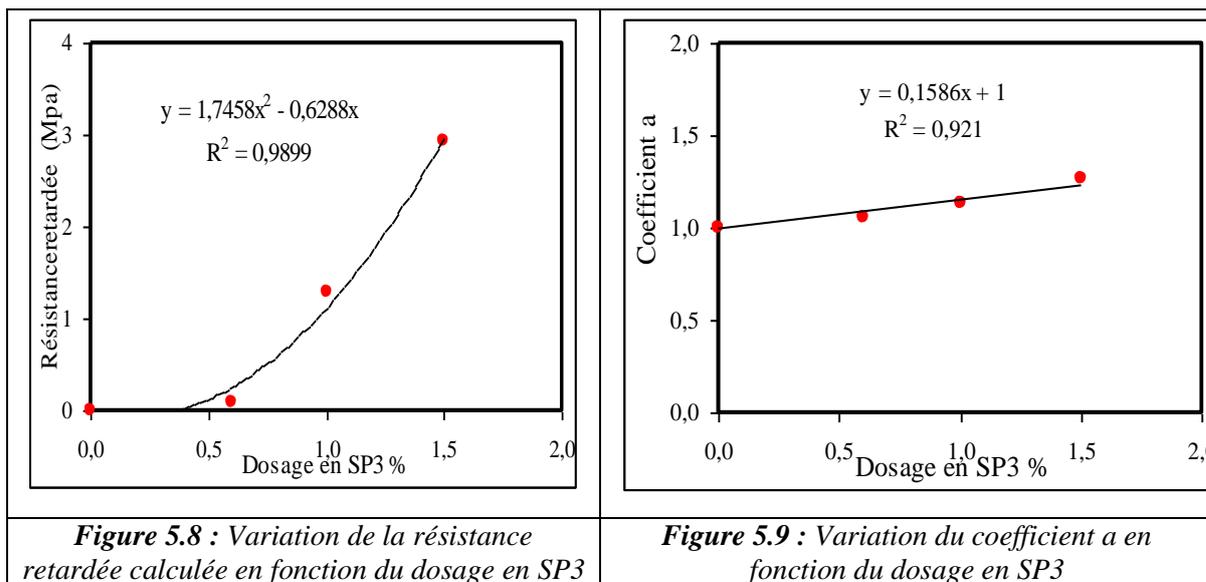


b) SP3=1.0%



a) SP3=1.5%

Figure 5.7 : Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par SP3 en fonction de celle d'un mortier non adjuvanté.



La résistance retardée enregistrée pour les échantillons confectionnés avec le médaflow (SP3) décroît de façon très significative pour les faibles dosages en SP3. Même pour un dosage élevé de 1.5%, elle n'atteint que 3 MPa. Cependant la vitesse relative de développement des résistances mécaniques pour le mortier adjuvanté varie linéairement en fonction du dosage en SP3 et prend des valeurs supérieures à l'unité. Ceci montre l'effet bénéfique de ce produit sur l'amélioration des résistances mécaniques. La présence de 0.6, 1 et 1.5% de SP3 dans le ciment apporte un accroissement des résistances mécaniques respectivement de 6, 13 et 27% supérieur à celui développé par le mortier témoin.

5.3.2. Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation du ciment est largement modifiée lors de la présence des superplastifiants, ces derniers viennent libérer l'eau de gâchage piégée entre les gains de ciment ce qui conduit à plus d'hydratation et une surproduction des hydrates. Le dosage et le type de superplastifiants utilisé jouent un rôle fondamental sur la chaleur dégagée et les propriétés du ciment durci qui en résultent. Afin de pouvoir analyser la chaleur dégagée, on la compare à celle du mortier témoin à partir duquel des conclusions adéquates seront tirées.

5.3.2.1. Médafluid (SP1)

La figure 5.10 présente l'évolution des chaleurs dégagées en fonction de celle du mortier de référence confectionné sans superplastifiant. Il est clair, d'après ces

résultats, que l'incorporation du SP1 fait diminuer la chaleur d'hydratation et autant plus au jeune âge et pour les dosages les plus élevés. Pour un dosage donné et à un temps donné, la variation de la chaleur d'hydratation en fonction de celle d'un mortier témoin est donnée par la forme parabolique suivante :

$$Q(p) = a Q_0^2 + b Q_0 \quad (5.2)$$

Avec :

Q_0 : chaleur d'hydratation du mortier témoin

$Q(p)$: chaleur d'hydratation d'un mortier contenant p% de SP1

a et b : Coefficients de la forme parabolique.

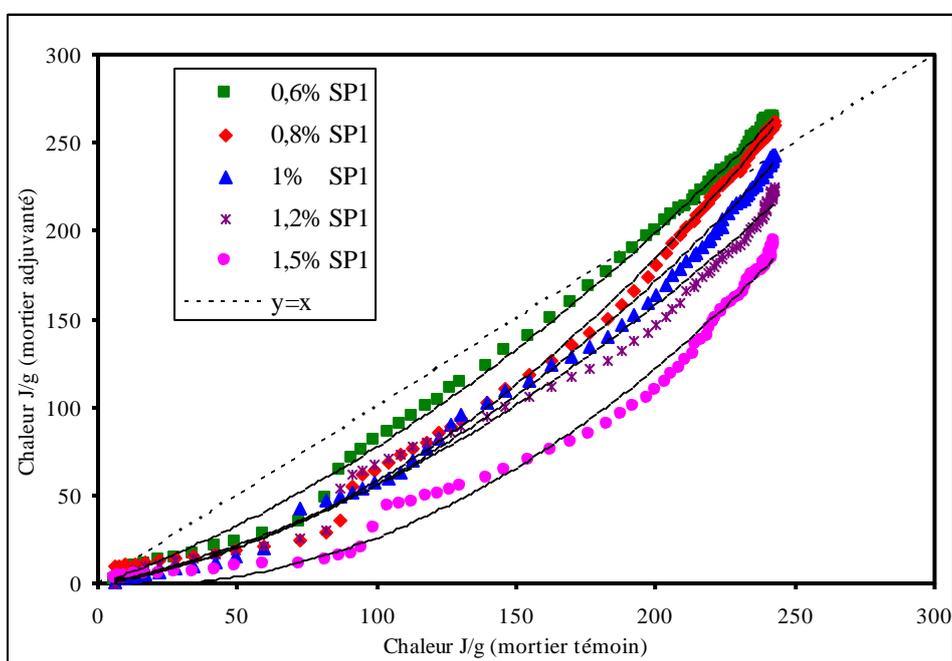
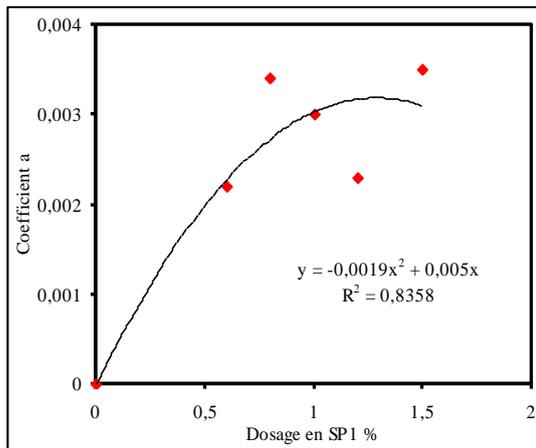
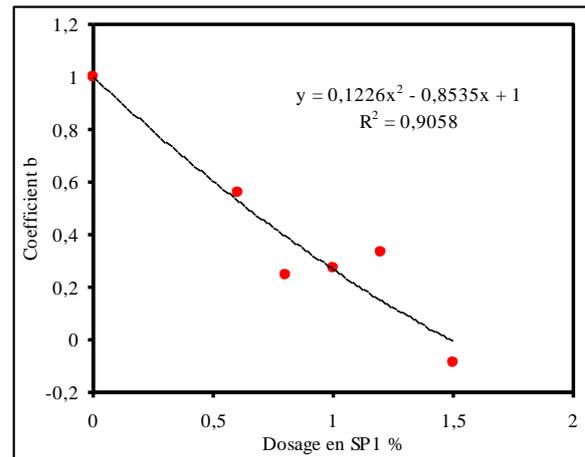


Figure 5.10 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP1 à celle du mortier témoin.

Les résultats de cette corrélation sont donnés dans le tableau 5.1 où le coefficient de corrélation est proche de l'unité. L'analyse de la variation des coefficients de la parabole en fonction du dosage en SP1 donne une variation croissante pour le coefficient a et décroissante pour le b.

Tableau 5.1 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation du mortier avec SP1.

| % SP1 | a | b | R ² |
|-------|--------|---------|----------------|
| 0.6 | 0,0022 | 0,5630 | 0,9985 |
| 0.8 | 0,0034 | 0,2457 | 0,9978 |
| 1 | 0,0030 | 0,2733 | 0,9974 |
| 1.2 | 0,0023 | 0,3334 | 0,9916 |
| 1.5 | 0,0035 | -0,0844 | 0,9911 |

**Figure 5.11** : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP1**Figure 5.12** : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP1

5.3.2.2. Médaplast (SP2)

Lorsqu'on ajoute une quantité de SP2 au mortier, la chaleur d'hydratation dégagée reste linéairement proportionnelle à celle du mortier non adjuvanté (Figure 5.13). La corrélation avec des droites affiniées conduit à des coefficients de corrélation encourageants qui avoisinent l'unité comme le montre les résultats du tableau 5.2. Un mortier adjuvanté avec SP2 dégage une chaleur proportionnelle à celle d'un mortier non adjuvanté exprimée par la relation suivante :

$$Q(p) = a Q_0 + b \quad (5.3)$$

Avec :

Q_0 : chaleur d'hydratation du mortier témoin

$Q(p)$: chaleur d'hydratation d'un mortier contenant p% de SP2

a et b : Coefficients de la forme parabolique.

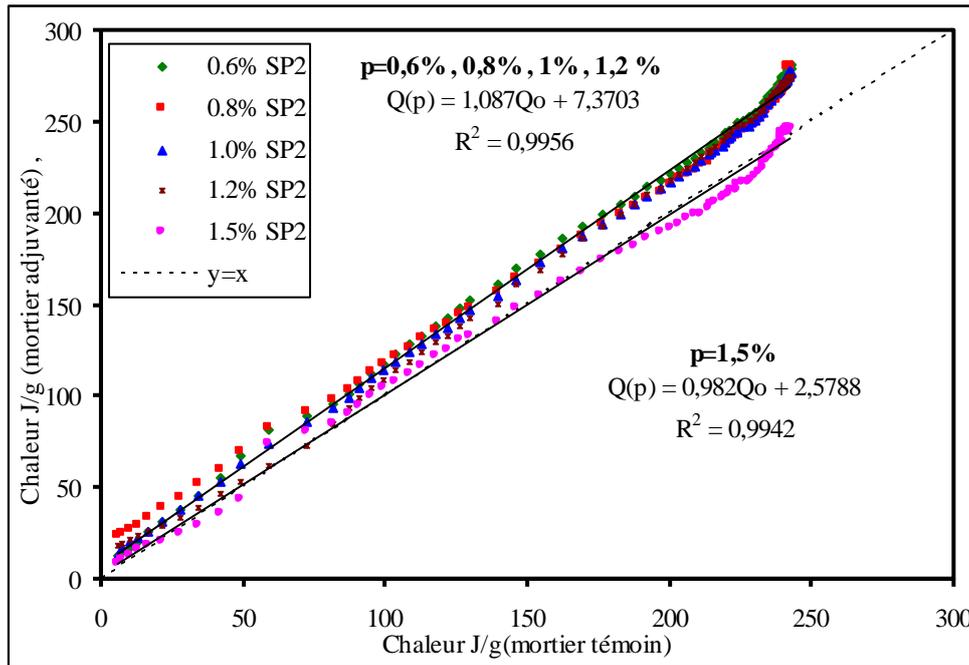


Figure 5.13 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP2 à celle du mortier témoin.

Tableau 5.2 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation du mortier avec SP2.

| % SP2 | a | b | R ² |
|-------|--------|--------|----------------|
| 0,6 | 1,0985 | 7,9876 | 0,997 |
| 0,8 | 1,05 | 13,893 | 0,9938 |
| 1 | 1,0895 | 6,3019 | 0,997 |
| 1,2 | 1,11 | 1,299 | 0,9975 |
| 1,5 | 0,982 | 2,5788 | 0,9942 |

Les résultats illustrés sur la figure 5.13 montrent un effet négligeable du dosage et que tous les mortiers gardent la même variation à l'exception du mortier avec 1.5% de SP2. Le superplastifiant SP2 engendre une augmentation de chaleur du ciment surtout au jeune âge où le coefficient b est loin d'être négligeable. Ceci est attribué à l'effet dispersif de ce produit qui facilite le contact des grains de ciment avec l'eau de gâchage. De ceci, on peut représenter les dosages inférieurs à 1.5% par une seule droite alors que le dosage de 1.5% sera représenté par une droite donnant un écart de 2.6 J/g au jeune âge par rapport au mortier témoin.

$$Q = 1.09 Q_0 + 7.4 \quad R^2 = 0.9956 \quad (p=0.6, 0.8, 1, 1.2 \%) \quad (5.4)$$

$$Q = 0.98 Q_0 + 2.6 \quad R^2 = 0.9942 \quad (p= 1.5\%) \quad (5.5)$$

5.3.2.3. Médaflow(SP3)

De la figure 5.14, il est observé qu'après l'incorporation de SP3, la chaleur générée une heure après le contact avec l'eau de gâchage est légèrement supérieure à celle du ciment témoin. A trois heures, seuls les mortiers confectionnés avec 0.8 et 1% de SP3 dégagent une chaleur supérieure à celle du mortier sans superplastifiant. Au-delà de cet âge et durant toute la période de prise la présence de SP3 fait diminuer la chaleur d'hydratation et par conséquent ralentir la prise. Une fois la période de prise achevée (après 9h), les mortiers adjuvantés s'activent et libèrent une chaleur légèrement supérieure à celle du mortier de référence.

Avant la prise, la chaleur d'hydratation peut être ajustée en fonction de celle du mortier témoin par des tranches paraboliques comme le montre la figure 5.14. Le tableau 5.3 récapitule les résultats de cette corrélation en présentant les coefficients a et b de la parabole et le coefficient de corrélation correspondant. L'analyse de la variation de ces deux coefficients a et b en fonction du dosage en SP3 est illustrée sur les figures 5.15 et 5.16. Le dosage en SP3 fait augmenter la valeur du coefficient a, ce qui se traduit par des tranches plus courbées et une chaleur plus faible que celle du témoin. Le coefficient b présentant une variation décroissante avec le dosage affirme ainsi la baisse de chaleur durant cette période de tous les mortiers adjuvantés.

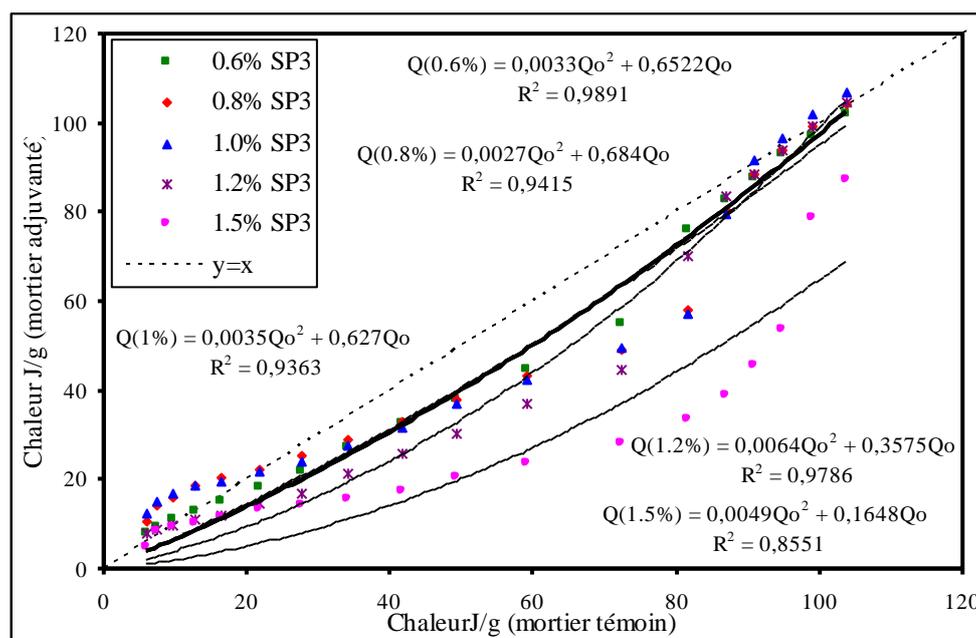


Figure 5.14 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP3 à celle du mortier témoin avant la prise.

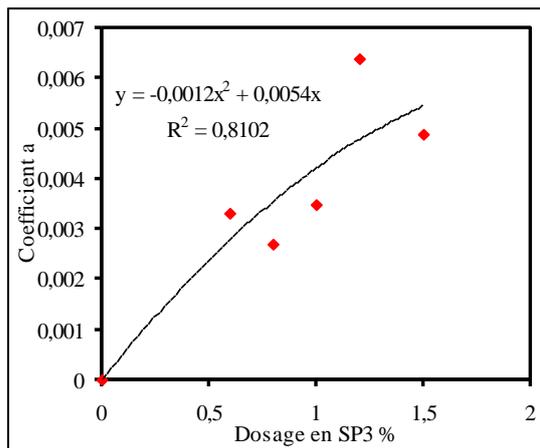


Figure 5.15 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP3 (avant prise).

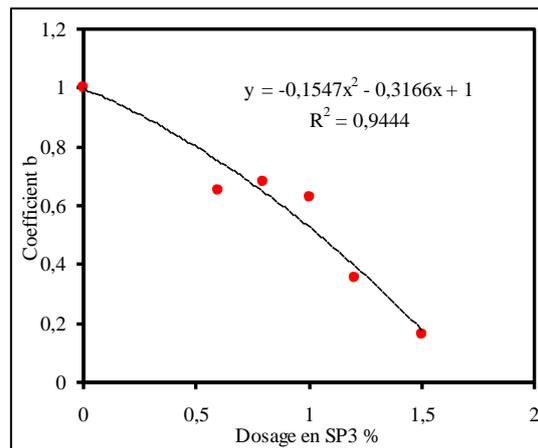


Figure 5.16 : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP3 (avant prise).

Tableau 5.3 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation du mortier avec SP3 (avant prise)

| % SP3 | a | b | R ² |
|-------|--------|--------|----------------|
| 0 | 0 | 1 | 1.5 |
| 0,6 | 0,0033 | 0,6522 | 0,9891 |
| 0,8 | 0,0027 | 0,684 | 0,9415 |
| 1 | 0,0035 | 0,627 | 0,9363 |
| 1,2 | 0,0064 | 0,3575 | 0,9786 |
| 1,5 | 0,0049 | 0,1648 | 0,8551 |

Après la prise, l'effet du dosage en SP3 disparaît et le mortier adjuvanté ne génère qu'une faible chaleur supérieure à celle du mortier témoin. La figure 5.17 illustre la variation des chaleurs des différents mortiers et la droite de corrélation portant un coefficient R² égal à 0.98. En examinant ces résultats, l'efficacité du SP3 n'est visible qu'après 60 heures d'hydratation où tout les mortiers dégagent une chaleur qui dépassent celle d'un mortier non adjuvanté. La relation de la chaleur d'hydratation est donnée pour tous les dosages par :

$$Q = 1.11 Q_0 - 20.33 \quad R^2=0.98 \quad (5.6)$$

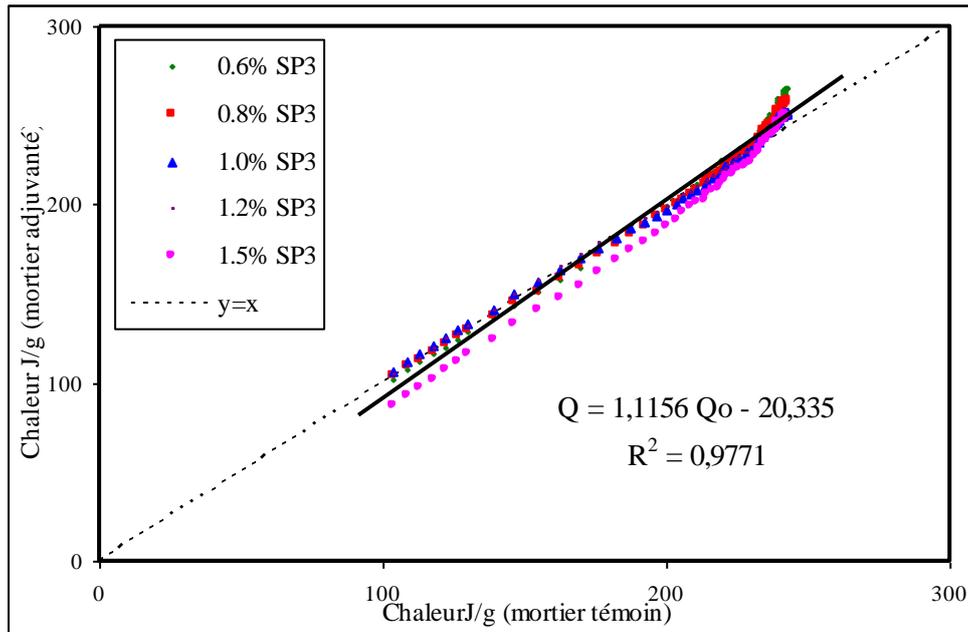


Figure 5.17 : Corrélation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté avec SP3 à celle du mortier témoin après la prise.

5.3.3. Chaleur d'hydratation en fonction des résistances

Il est bien établi par les promoteurs du béton que toutes les propriétés sont exprimées en fonction de sa résistance à la compression. Cette résistance évaluée expérimentalement et qui caractérise la classe du béton se trouve liée à différentes propriétés telles que la résistance à la traction, le module d'élasticité, le retrait etc. Pour une bonne maîtrise de l'effet de ces trois superplastifiants dans la confection du mortier, une tentative a été menée afin de relier la chaleur d'hydratation dégagée en fonction de sa résistance à la compression.

a) Médafluid (SP1)

La représentation des chaleurs d'hydratation dégagées en fonction de la résistance à la compression sur la figure 5.18, montre une augmentation de la résistance mécanique proportionnelle à l'élévation de la quantité de chaleur d'hydratation dégagée. La variation de ces deux paramètres est caractérisée par une fonction logarithmique de forme :

$$Q = a \ln(R_c) + b \quad (5.7)$$

Avec :

a et b des constantes à déterminer par une régression des moindres carrés qui donne un coefficient de corrélation (R^2) qui s'approche le plus à l'unité. Les résultats de

cette corrélation sont récapitulés dans le tableau 5.4 où les valeurs de R^2 sont largement acceptables. Seuls les résultats relatifs au dosage de 1.5% ont présenté une faible corrélation à cause des résistances presque nulles à un et à trois jours causées par un retard excessif de la prise.

Tableau 5.4 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation en fonction de la résistance avec différents dosages de SP1.

| % SP1 | a | b | R^2 |
|-------|--------|--------|-------|
| 0 | 21.316 | 166.45 | 0.87 |
| 0,6 | 23.472 | 190.74 | 0.86 |
| 1 | 17.967 | 192.93 | 0.73 |
| 1,5 | 9.6756 | 164.63 | 0.37 |

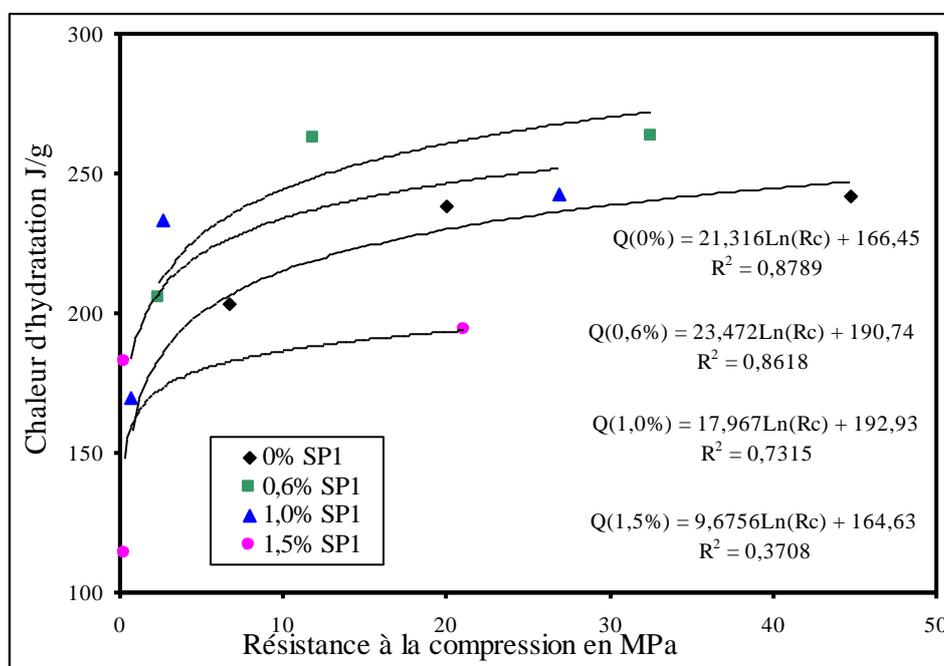


Figure 5.18 : Variation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté en SP1 en fonction de sa résistance à la compression.

Les variations des coefficients a et b de l'équation (5.7) en fonction du dosage en SP1 sont illustrées sur les figures 5.19 et 5.20. De ceci, on constate un effet important du dosage en SP1 sur la variation de ces deux coefficients. Le dosage de 0.6% paraît présenter un optimum ce qui justifie les valeurs importantes des résistances trouvées pour ce dosage. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.98 induisant ainsi un effet régulier de ce produit sur la variation de ces deux caractéristiques.

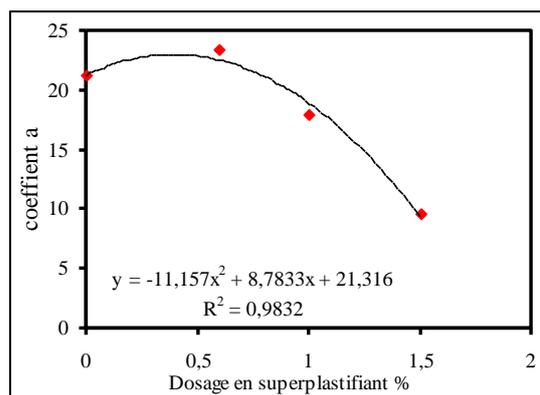


Figure 5.19 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP1.

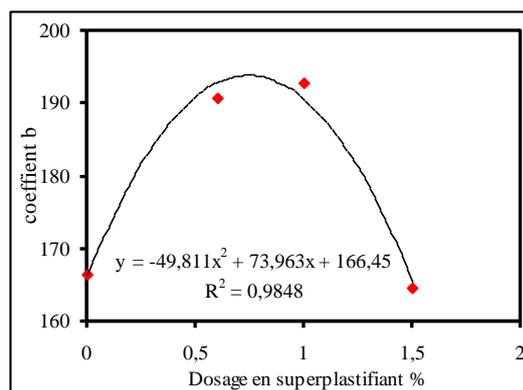


Figure 5.20 : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP1.

b) Médaplast (SP2)

Avec un coefficient de corrélation allant de 0.83 à 0.95, la variation de la chaleur d'hydratation en fonction de la résistance à la compression est justifiée par une fonction logarithmique. La figure 5.21 montre qu'une augmentation de la résistance mécanique est proportionnelle à l'élévation de la quantité de chaleur d'hydratation dégagée. La variation de ces deux paramètres est caractérisée par une fonction logarithmique de forme :

$$Q = a \ln(R_c) + b \quad (5.8)$$

Avec :

a et b deux constante du modèle logarithmique dont les résultats sont regroupés dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Résultats de corrélation de la chaleur d'hydratation en fonction de la résistance avec différents dosages de SP2.

| % SP2 | a | b | R ² |
|-------|--------|--------|----------------|
| 0 | 21.316 | 166.45 | 0.87 |
| 0,6 | 27.089 | 187.95 | 0.83 |
| 1 | 27.76 | 180.32 | 0.95 |
| 1,5 | 25.19 | 163.59 | 0.90 |

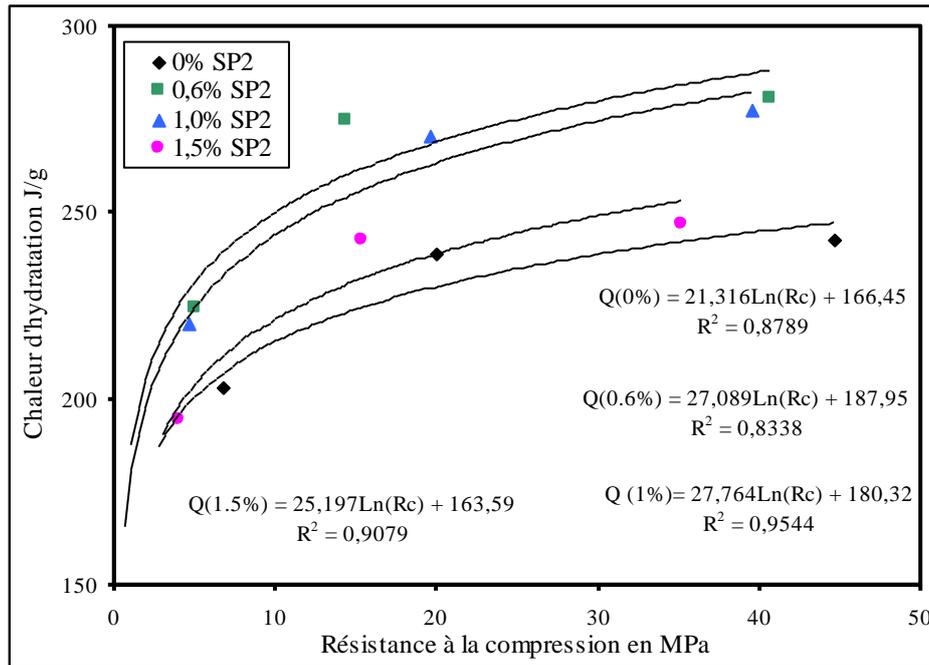


Figure 5.21 : Variation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté en SP2 en fonction de sa résistance à la compression.

Les variations des deux coefficients de l'équation (5.8) du modèle logarithmique en fonction du dosage en SP2 sont présentées sur les figures 5.22 et 5.23. Le modèle polynomial paraît être le mieux placé pour décrire ces deux variations et dont les résultats sont appuyés par un fort coefficient de corrélation. Ces variations présentent une valeur optimale située entre 0.8 et 1% de dosage en SP2 où cette plage est caractérisée par le dosage de saturation de ce superplastifiant avec ce type de ciment [77].

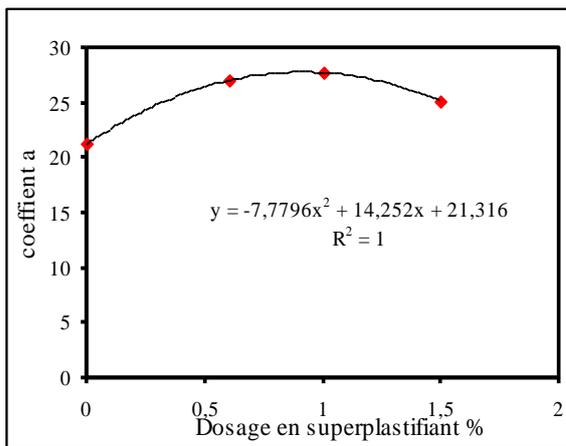


Figure 5.22 : Variation du coefficient a en fonction du dosage en SP2.

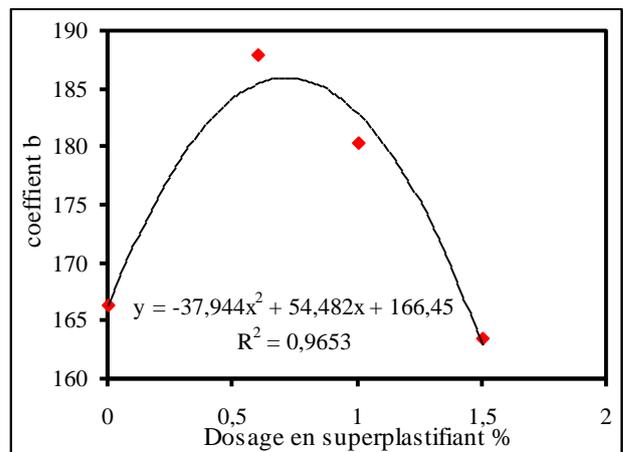


Figure 5.23 : Variation du coefficient b en fonction du dosage en SP2.

c) Médaflow (SP3)

En suivant les mêmes démarches que pour les deux autres superplastifiants, la variation de la chaleur d'hydratation en fonction des résistances mécaniques semble indépendante du dosage en SP3. En faisant une corrélation globale pour tous les dosages, un modèle logarithmique est donné avec un coefficient de corrélation de 0.83 et dont le résultat est représenté sur la figure 5.24. Ce comportement concorde avec les résultats trouvés sur les résistances mécaniques au jeune âge et sur la chaleur d'hydratation à long terme qui ont demeurés indépendants du dosage en SP3.

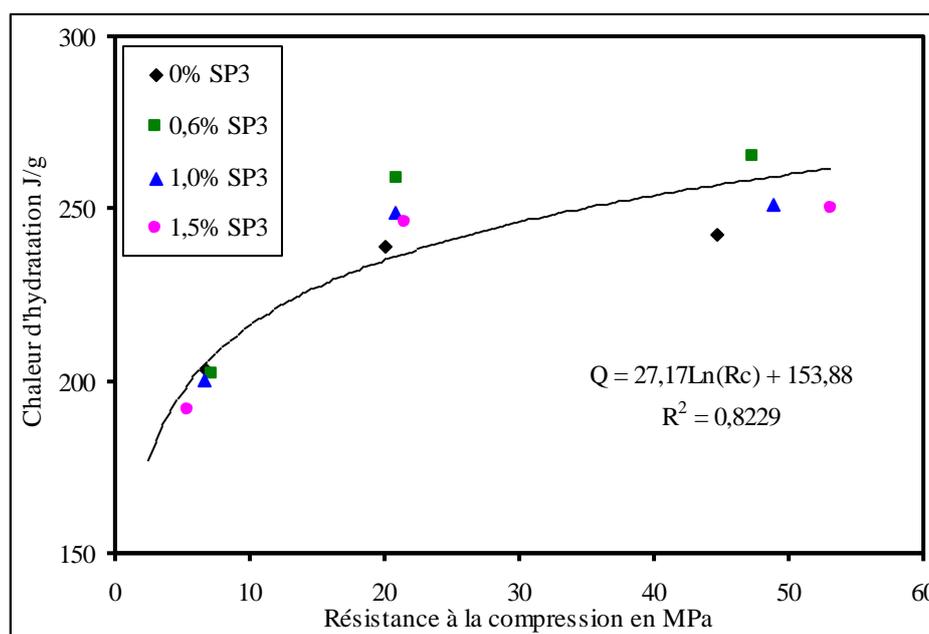


Figure 5.24 : Variation de la chaleur d'hydratation d'un mortier adjuvanté en SP3 en fonction de sa résistance à la compression.

5.4. Conclusion

L'incorporation des superplastifiants au mortier de ciment modifie largement la fluidité de ce dernier, ses propriétés mécaniques et son comportement calorimétrique selon le type et la quantité du polymère utilisé. Les résistances mécaniques et la chaleur dégagée peuvent être reliées à celles d'un mortier non adjuvanté. De plus, la chaleur d'hydratation peut être exprimée en fonction de la quantité et du type du superplastifiant utilisé où les corrélations obtenues sont largement encourageantes.

Conclusions générales

Conclusions générales

Les essais effectués sur les échantillons adjuvantés en médafluid (SP1), médaplast (SP2) et médaflow (SP3) nous ont permis de tirer les recommandations suivantes:

- Pour l'obtention d'une bonne ouvrabilité en utilisant un ciment Portland composé au calcaire, il est conseillé d'utiliser des faibles dosages en SP1 (0.6%), le dosage approprié du médaplast (SP2) est de 1%. Tandis que le médaflow (SP3) s'avère le mieux compatible avec ce type de ciment et le plus performant pour améliorer la fluidité de la pâte même à des dosages élevés (1.2% et 1.5%).
- En ce qui concerne la résistance à la compression, le médafluid (SP1) est incompatible avec ce type de ciment. Ce superplastifiant provoque une chute de résistance. Par contre l'ajout du médaplast à des faibles dosages (0.6%) améliore la résistance à la compression mais qui reste toujours inférieure à celle du ciment sans adjuvant. Cependant l'emploi du médaflow (SP3) augmente considérablement la résistance à la compression qui peut atteindre des valeurs supérieures à celle du ciment témoin.
- Les faibles dosages en (SP1) 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 et engendrent une diminution de la chaleur finale dégagée ainsi l'apparition du pic principal du flux thermique est retardée.
- L'ajout du médaplast (SP2) 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%, 0.8%, 1% et 1.2%). Pour un dosage de 1.5%, la chaleur dégagée est similaire à celle du mortier témoin. Tous les dosages utilisés montre un faible flux de chaleur comparé au flux thermique du témoin sauf pour un dosage de 0.6%, le SP2 n'a pas d'effet sur la prise ni sur la cinétique d'hydratation, les courbes de flux sont superposées et ne diffèrent que par l'amplitude du flux enregistré.

- La chaleur dégagée de tous les mortiers adjuvantés par le polycarboxylate (SP3) est supérieure à celle du mortier témoin à tous les âges. Par contre un dosage élevé en SP3 diminue la quantité de chaleur aux premières heures d'hydratation comparée au mortier de référence. Ce superplastifiant retarde l'hydratation initiale du ciment, augmente le flux de chaleur et retarde son apparition en augmentant son dosage, par conséquent la période dormante sera prolongée.

- En ce qui concerne la résistance à la compression, tous les mortiers adjuvantés ont présenté une relation linéaire entre les résistances du mortier adjuvanté et le mortier témoin de forme: $R_c (SP) = a (R_c(\text{témoin}) - R_{co})$.

- L'incorporation du SP1 fait diminuer la chaleur d'hydratation et autant plus au jeune âge et pour les dosages les plus élevés. la variation de la chaleur d'hydratation en fonction de celle d'un mortier témoin est donnée par la forme parabolique suivante :

$$Q(p) = a Q_0^2 + b Q_0$$

- L'ajout de SP2 au mortier, donne une chaleur d'hydratation linéairement proportionnelle à celle du mortier non adjuvanté exprimée par la relation suivante :

$$Q(p) = a Q_0 + b$$

- Le médaflow (SP3) a un double effet sur le dégagement de chaleur du mortier adjuvanté avant et après la prise.

- Avant la prise, la chaleur d'hydratation peut être ajustée en fonction de celle du mortier témoin par des tranches paraboliques exprimée par la formule suivante:

$$Q = a Q_0^2 + b Q_0$$

- Après la prise, l'effet du dosage en SP3 disparaît et le mortier adjuvanté ne génère qu'une faible chaleur supérieure à celle du mortier témoin. l'efficacité du SP3 n'est visible qu'après 60 heures d'hydratation où tout les mortiers dégagent une chaleur qui dépassent celle d'un mortier non adjuvanté. La relation de la chaleur d'hydratation est donnée pour tous les dosages par

$$Q = 1.11 Q_0 - 20.33 \quad \text{avec} \quad R^2 = 0.98$$

- La variation de la chaleur d'hydratation en fonction de la résistance mécanique de tous les échantillons est caractérisée par une fonction logarithmique de forme :

$$Q=a \text{ Ln } (R_c) + b$$

Avec des coefficients de corrélation (R^2) très encourageants.

- Pour le médafluid SP1: on constate un effet important du dosage en SP1 sur la variation des deux coefficients (a et b). Le dosage de 0.6% présente un optimum ce qui justifie les valeur importante des résistances trouvées pour ce dosage. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.98 induisant ainsi un effet régulier de ce produit sur la variation de ces deux caractéristiques.
- Pour le médaplast SP2: la variation des deux coefficients (a et b) présente une valeur optimale située entre 0.8 et 1% de SP2 où cette plage est caractérisée par le dosage de saturation de ce superplastifiant avec ce type de ciment.
- Pour le médaflow SP3: la variation de la chaleur d'hydratation en fonction des résistances mécaniques est indépendante du dosage en SP3.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- 1 Foliot A., le ciment, in, Le béton hydraulique, sous la direction de Jacques baron; Raymond Sauterey, Presse de l'ENPC, Paris, 1982, pp.19-37.
- 2 Graeme M., cement, in, advanced concrete material technology Constituent Materials, edited by John Newman and Ban Seng Choo, Elsevier ltd, Great Britain , 2003, pp.20-62.
- 3 AUF (agence universitaire de la francophonie), Matériaux de construction, www.la.refer.org/materiaux/chapitre_deux_deux.html.
- 4 Regourd M., Hydratation du ciment portland, in, Le béton hydraulique, sous la direction de Jacques baron, Raymond Sauterey, Presse de l'ENPC, Paris, 1982, pp.193-221.
- 5 Balim Y.; Graham P.C., 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, 2004, pp. 417-426.
- 6 NF EN 197-1, Par t i e 1, Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 2001.
- 7 Tennis Paul D., Portland cement and characteristics 1998, Portland Cement Association, <http://www.cement.org/tech/pdfs/pl992.pdf>
- 8 EN 196-1, Méthodes d'essais de ciments, détermination des résistances mécaniques, 1987, 24p.
- 9 NF EN 206-1, Béton, Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité, 2004, 95p.
- 10 NF P 15-317, Liants hydrauliques, Ciments pour travaux à la mer, 1995.
- 11 XP P 15-319, Liants hydrauliques, Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates, 1995.
- 12 NF P 15-314, Liants hydrauliques, Ciment prompt naturel, 1993,8p
- 13 NF P 15-315, Liants hydrauliques, Ciment alumineux fondu, avril1991.
- 14 Neville A.M., propriétés des bétons, édition eyrolles, Paris, 2000, 806 p.
- 15 Robert L. ;Lindon S.; Winwrite P.; Ray R., cimentitious additions, in Advanced Concrete material technology, constituents materials, edited by John Newman and Ban Seng Choo, Elsevier ltd, Great Britain, 2003, pp 96-152.
- 16 Mounanga P. ; Irfan M.; Khokhar A.; Elhachem R., loukili A., Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementations systems using limestone filler ,materials and structures ,vol 44 ,2011,pp. 437 – 453.
- 17 Yahia A.; Tanimura M. ; Shimoyama Y. , Reological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and w/c ratio ,Cement and Concrete research, vol 35 ,2005,pp. 532-539.
- 18 Bonavetti V.; Donza H. ; Rahhal V.; Irassar E., Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement ,Cement and Concrete research ,vol 30, 2000,pp. 703-708.

- 19 Menendez G.; Bonavetti V.; Irassar EF. , Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag, *Cement and Concrete Composition*, vol 25, 2001, pp. 61–67.
- 20 Tsivilis S.; Chaniotakis E.; Kakali G., Batis G., An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete, *Cement and Concrete Composites*, vol 24 ,2002, pp. 371–378.
- 21 Tsivilis S.; Chaniotakis E.; Badogiannis E.; Pahoulasa G.; Ilias A., A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements, *Cement and Concrete Composites*, vol 21,1999, pp.107–116.
- 22 Kastic D.; Kakali G.; Tsivilis S.; Stamatakis M.G., Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite, *Cement and Concrete research*, vol 36,2006,pp. 1821-1826.
- 23 Voglis N.; Kakali G.; Chaniotakis E.; Tsivilis S., Portland-limestone cements their properties and hydration compared to those of other composite cements, *Cement and Concrete Composites* ,vol 27,2005 , pp.191-196.
- 24 Heikel M.; El-didamony H.; Morsy M.S., limestone filled pozzolanic cement *Cement and Concrete Research*, vol 30, 2000,pp. 1827-1834.
- 25 Soroka I.; Stern N.; Calcareous fillers and the compressive strength of Portland cement , *Cement and Concrete Research*, vol 6,1976,pp. 367-376.
- 26 Lothenbach B. ; Le Saout G.; Gallucci E.; Scrivener K., Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research*, vol 38, 2008, pp. 848–860.
- 27 Uzal B.; Turanli L.; Studies on blended cements containing high volume of natural pozzolans, *Cement and Concrete Research* , vol 33, 2003, pp.1777-1781.
- 28 Turanli L.; UZal B.; Bektas F., Effect of materials characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of naturals pozzolans, *Cement and Concrete Research* ,vol 34,2004,pp. 2277-2282.
- 29 Turanli L.; UZal B.; Bektas F., Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements , *Cement and Concrete Research*, vol 35,2005,pp.1106-1111.
- 30 Rahhal V.;Talero R.; Early hydration of Portland cement with crystalline mineral addition, *Cement and Concrete Research* , vol 35, 2005, pp. 1285-1291.
- 31 Shannag M.G.; High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume, *Cement and Concrete Composite*, vol 22, 2000, pp. 399-406.
- 32 Park .C.K; Noh M.H;Park T.H, Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures, *Cement and Concrete Research*, vol 35,2005, pp. 842-849.
- 33 Kourounis S.; Tsivilis S.; Tsakiridis P.E.; Papadimitriou G.D.; Tsibouki Z., Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag, *Cement and Concrete Research*, vol 37, 2007, pp. 815–822.

- 34 François de larrard, Construire en béton : l'essentiel sur les matériaux , chapitre 4, le béton durcissant , presse de l'école nationale des ponts et chaussées, Paris, 2002 , 197 p.
- 35 Ashraf M.; Naeem Khan A.; Qasair Ali.; Mirza. J.; Goyal A.; Anwar A.M., Physico-chemical, morphological and thermal analysis for the combined pozzolanic activities of mineral additives, Construction and Building Materials, vol 23, 2009, pp. 2207–2213.
- 36 Bouguerra A.; Milestone N.B.; Kadri A.; Ezziane K., Characteristics of the calorimetric behaviour of Algerian blast-furnace slag, Global Slag Conference, 2008, Strasbourg.
- 37 Khokhar M.I.A.; Roziere E.; Turcry P.; Grondin F.; Loukili A., Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimisation to improve early age strength, cement and concrete composites, vol 32, 2010, pp.377-385.
- 38 Jolicoeur C.; Marc-André S., Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico Chemical Concepts, Cement and Concrete Composites, vol 20, Sherbrooke, Canada, 1998, pp. 87-101.
- 39 Juilland P., Gallucci E., Flatt R., Scrivener K., Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration, Cement and Concrete Research , vol 40 ,2010, pp.831–844.
- 40 Ylmén R.; Wadso L.; Panas I., Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry, Cement and Concrete Research , vol 40, 2010, pp.1541-1546.
- 41 Ylmén R.; Jäglid Ulf.; Steenari B.M., Panas I., Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, Cement and Concrete Research , vol 39 , 2009 , pp. 433–439.
- 42 Kishi T.; Maekawa K., Multi-component model for hydration heating of Portland cement, translation from proceedings of JSCE, n°.526, V29, 1995.
- 43 Robert C.; Eberhardt A. ; Kucerova H.; Moser B., Influence of hydration on the fluidity of normal Portland cement pastes, Cement and Concrete Research , vol 38, 2008, pp. 897-906.
- 44 Kaszynska M., Early age properties of high-strength/high-performance concrete Cement and Concrete Composites, vol 24, 2002, pp. 253-261.
- 45 Ukrainczyk N., kinetic modeling of calcium aluminate cement hydration, Chemical Engineering Science, vol 65, 2010, pp. 5605-5614.
- 46 Feng L.; Meyer C., Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure, Cement and Concrete Research , vol 39 ,2009, pp. 255–265.
- 47 Kadri E.H.; Aggoun S.; De Schutter.; Ezziane K., Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration , materials and structures, vol 43, 2010, pp. 665-673.
- 48 Sanchez de Rojas M.I.; Frias M., The pozzolanic activity of different materials Its influence on the hydration heat in mortars, Cement and Concrete Research, vol 26, 1996, pp. 203-213.

- 49 Yunsheng Z.; Wei S.; Sifeng L., Study on the hydration heat of binder paste in high-performance concrete, *Cement and Concrete Research*, 32, 2002, pp.1483 - 1488.
- 50 Kadri E.H.; Duval R., Effect of ultrafines particles on heat of hydration of cement mortars, *ACI Materials Journal*, Vol 99, N°2, 2002, pp.138-142.
- 51 Brandstetr J.; Polcer J.; Kratky J.; Holesinsky R.; Havlica J., Possibilities of use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems, *Cement and Concrete Research* ,31,2001, pp.941-947.
- 52 Rahhal V.; Talero R., Fast physics-chemical and calorimetric characterization Of natural pozzolans and other aspects, *J Therm Anal Calorim* , vol 99, 2010, pp. 479–486.
- 53 Rahhal V. F.; Irassar E. F.; Trezza M. A.; Bonavetti V. L., Calorimetric characterization of Portland limestone cement produced by intergrinding, *J Therm Anal Calorim*, 2011, pp. 1575-1583.
- 54 Linglin X.; Peiming W.; Guofang Z.; Calorimetric study on the influence of calcium sulphate on the hydration of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures,*J Therm Anal Calorim*, 2011, pp.1920-1931.
- 55 Mccurdy K. G.; Erno B. P., Influence of Surface Area Variation on the Kinetics of Hydration of tricalcium Silicate, Department of Chemistry, University of Lerhbridge, Lerhbridge, Alberra , 1971.
- 56 Binici H.; Aksogan O.; Ismail H.; Cagatay; Tokyay M.; Emsen E., The effect of particle size distribution on the properties of blended cement incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP), *Powder Technology*, vol 177 , 2007, pp. 140–147.
- 57 Qinwu X.; Jiong H.; Ruiz J. M.; Wang K. ;Ge Zhi. , Isothermal calorimetry tests and modeling of cement hydration parameters, *Thermochimica Acta*, vol 499, 2010, pp.91–99.
- 58 Shi C. ; Day Robert L., Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements, *Cement and Concrete Research*, vol 26, No. 3, 1996, pp. 439-441.
- 59 Langan B.W.; Weng K.; Ward M.A.; Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research* ,32, 2002, pp. 1045-1051.
- 60 Kadri E-H.; Duval R., Hydration heat kinetics of concrete with silica fume, *Construction and Building Materials*, vol 23, 2009, pp. 3388–3392.
- 61 Puertas F.; Santos H.; Palacios M.; Martinez-Ramirez S., Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes, *Advances in Cement Research*, vol 17, No. 2, 2005, pp. 77–89.
- 62 Bjornstrom J.; Chandra S., Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements , *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, vol 36, 2003, pp. 685-692.

- 63 Knapen E.; Gemert Van D., Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers, cement and concrete research, vol 39,2009,pp.6-13.
- 64 Zingg A.; Winnefeld F.; Holzer L.; Pakusch J.; Becker Stefan F. R.; Gauckler L., Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts, Cement and Concrete Composites,31,2009,pp.153-162.
- 65 Shin J.Y.; Hong J.S.; Suh J.K.; Young-Seak L., Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste, Korean J. Chem. Eng., 25, 6, 2008, pp.1553-1561.
- 66 Klaus J.; Aulis K.; Kai S.; Nordenswan E., The Effects of Cement Variations on Concrete Workability ,Nordic Concrete Research, publication n° 26-3.
- 67 Bassioni G., The influence of cement composition on superplasticizers' efficiency, International Journal of Engineering , 2010,vol 03, pp. 577-587.
- 68 Pei M.; Wang Z.; Li Wi.; Zhang J.; Pan Q.; Qin X., The properties of cementitious materials superplasticized with two superplasticizers based on aminosulfonate–phenol–formaldehyde, Construction and Building Materials, vol 22, 2008, pp. 2382–2385.
- 69 NF P 15-403, Sable normal, mortier normal, AFNOR, Paris, 1996.
- 70 XP P 18-303, Normalisation française:Eau de gâchage pour béton, Août 1999, 16p.
- 71 Dreux G., Festa J., Nouveau guide du béton et ses constituants, Edition Eyrolles, France, 2002, 409p.
- 72 NF 15-436, Mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi adiabatique (méthode du calorimètre de Langavant), 1988, 21p.
- 73 Khatib J.M., Performance of self-compacting concrete containing fly ash, construction and building materials,vol 22 ,2008,pp. 1963–1971.
- 74 Ramli M.; Akhavan Tabassi A., Effects of polymer modification on the permeability of cement mortars under different curing conditions: A correlation study that includes pore distributions, water absorption and compressive strength, Construction and Building Materials, vol 28, 2012,pp. 561–570.
- 75 Baghabra Al-Amoudi Omar S.; Al-Kutti Walid A.; Shamsad A.; Maslehuddin M., Correlation between compressive strength and certain durability indices of plain and blended cement concretes, Cement and Concrete Composites, vol 31,2009,pp.672–676.
- 76 Pirazzoli I.; Marcella A.; Capuani S.; Maraviglia B.; Giorgi R.; Ridi F.; Baglioni P., The influence of superplasticizers on the first steps of tricalcium silicate hydration studied by NMR techniques, Magnetic Resonance Imaging, vol 23,2005, pp. 277-284.
- 77 Hallal A.; Kadri E.H.; Ezziane K.; Kadri A.; Khelafi H., Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste, Construction and Building Materials, vol 24, 2010,pp. 1418–1423.

- 78 Plank J.; Hirsch C., Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticier adsorption, *Cement and Concrete Research*, Vol 37,2007,pp. 537-542.
- 79 Khayat K.H.; Yahia A., Effect of welan gum-high-range water reducer, Combination on Rheology of Cement Grouts, *ACI Materials Journal*,1997, pp.365-372.
- 80 Heikal M.; Morsy M.S.; Aiad I., Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes, *Cement and Concrete Research* ,vol 35, 2005, pp.680-687.
- 81 Felekoglu Burak.; Sarikahya Hasan., Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete, *construction and building materials*, vol 22, 2008, pp. 1972-1980.