



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID - TLEMCCEN

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL

**MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTER EN GENIE CIVIL**

OPTION :MATERIAU BETON

Présenté et soutenu le 15/03/2012 par :

MrBELLIFA Soufyane

**EVOLUTION DE LA POROMETRIE DES PATES
AUTOPLAÇANTES**

Jury De SOUTENANCE

Mme N. BELAS	Pr	Univ. Mostaganem	Présidente
M ^r Z. BENYELLES	MAA	Univ. Tlemcen	Examineur
M ^r A. BAGHLI	MAA	Univ. Tlemcen	Examineur
M ^r F. GHOMARI	Pr.	Univ. Tlemcen	Encadreur
M ^r M.A. BOUKLI HACENE	MCA	Univ. Tlemcen	Encadreur

RESUME

Le Béton autoplaçant est une nouvelle génération de bétons, caractérisé par une grande fluidité. Ces bétons contiennent un volume élevé de pâte qui est d'ailleurs responsable de leur comportement rhéologique. Pour des raisons à la fois économique et mécanique, il est recommandé de substituer une partie du ciment par des additions minérales. Aussi, l'utilisation de ces ajouts ainsi que d'autres produits organiques peuvent fortement influencer le réseau poreux.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons d'une part à l'étude de l'effet de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf et des fillers calcaires commercialisé par l'Entreprise Nationale Algérienne des Granulats (E.N.G) sur la fluidité des pâtes autoplaçantes et d'autre part à l'effet de ces deux additions minérales sur l'évolution de la porosité de ces pâtes. Un programme expérimental a été réalisé sur des pâtes autoplaçantes où la pouzzolane et les fillers ont été substitués au ciment composé, en vue d'étudier leur incidence sur la porosité et la distribution porale à 7j, 28j et 90j en utilisant le porosimètre au mercure.

Mots clés : *Pâte autoplaçante, additions minérales, pouzzolane, fluidité, porosité, porométrie au mercure.*

ABSTRACT

The self-compacting concrete is a new generation of concretes, characterized by high fluidity. These concretes contain a high volume of paste which is also responsible for the rheological behavior. For reasons at a time economic and mechanical, it is recommended to replace part of cement with mineral additives. Also, the use of these additions and other organic type can strongly influence the porosity.

In this work, we focus, for a part in the study, of the effect of natural pouzzolane of Béni-Saf and the limestone fillers marketed by the national company of aggregates (E.N.G) on the fluidity of self compacting pastes and also the effect of natural pouzzolane and limestone fillers on the evolution of porosity. An experimental program was conducted over self compacting pastes where pouzzolane and limestone fillers have been substituted in blended cement, to study their effect on porosity and pore distribution of these pastes at 7days, 28days and 90 days using the mercury porosimeter.

Keywords: self-compacting paste, mineral additives, pouzzolane, fluidity, porosity, mercury porosimeter.

المخلص

الخرسانة ذاتية الرص هو جيل جديد من الخرسانة, تتميز بالسيولة. هذه الخرسانة تحتوي على كمية كبيرة من العجينة وهي مسئولة أيضا عن الريولوجيا. لأسباب اقتصادية وميكانيكية, فمن المستحسن استبدال جزء من الاسمنت بالإضافات المعدنية. من ناحية أخرى, استخدام هذه الإضافات وغيرها من المنتجات العضوية يمكن أن تؤثر على الشبكة المسامية.

في هذه الدراسة, نحن نهتم من ناحية بدراسة تأثير البوزلان الطبيعية من بني صاف و الحشو من الحجر الجيري للشركة الوطنية الجزائرية للحصى على سيولة العجينة الإسمنتية ذاتية الرص و من ناحية أخرى على تأثير هذه الإضافات المعدنية على تطور المسامية لهذه العجينة الإسمنتية. أجري برنامج تجريبي على العجينة الإسمنتية ذاتية الرص حيث تم استبدال الاسمنت بالبوزلان و بالحشو من الحجر الجيري, لدراسة تأثيرها على المسامية وتوزيع المسام في 7, 28 و 90 يوم.

الكلمات الدالة : العجينة الإسمنتية ذاتية الرص, الإضافات المعدنية, البوزلان, المسامية.

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à mon encadreur, Monsieur GHOMARI Fouad, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a dirigé tout au long de ces années de mémoire avec beaucoup de compétence, d'enthousiasme et de disponibilité.

J'adresse également ma gratitude et mes remerciements à mon Co-encadreur, Dr. BOUKLI HACENE maître de conférences l'université de Tlemcen, pour avoir supervisé mes travaux expérimentaux et pour ces conseils et assistance en matière de documentations.

J'adresse aussi mes remerciements à BENYELLES Zoheir, Maître Assistant à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire.

Mes vifs remerciements sont adressés à Madame BELAS BELARIBI Nadia, Professeur à l'Université de Mostaganem, et Monsieur BAGHLI Abdellatif, Maître Assistant à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant de l'examiner et de participer à mon jury de mémoire.

Un remerciement particulier à tous mes collègues de travail qui ont participés de près où de loin au bon déroulement de ce travail.

Enfin, je voudrais exprimer mes plus profonds remerciements à mon père, à ma mère, à mes frères, à mes sœurs, à ma fiancée et à toute ma grande famille pour leur soutien constant, leur patience et leur encouragement tout au long de ces années de mémoire.

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre 1. Pâtes autoplçantes : Constituants et paramètres influents

1.1 Introduction	12
1.2 La pâte autoplçante	12
1.3 Constituants des pâtes autoplçantes	13
1.3.1 Ciment	13
1.3.2 L'eau	14
1.3.3 Les additions minérales	15
1.3.4 Superplastifiants	19
1.4 Essais de caractérisations	20
1.4.1 Essai au mini-cône (NF EN 1961)	20
1.4.2 Essai au cône de Marsh (NF P 18-358)	21
1.4.3 Essai de Vicat (NF EN 1963)	21
1.5 Conclusion	22

Chapitre 2. Les pâtes de ciment, une structure poreuse

2.1 Introduction	24
2.2 Hydratation et microstructure des pâtes de ciment durcies	24
2.2.1 Processus d'hydratation	24
2.2.2 Hydratation en présence d'additions minérales	26
2.2.3 Le degré d'hydratation	26
2.2.4 Microstructure des pâtes de ciment durcie	27
2.2.5 L'eau dans la microstructure de la pâte de ciment durcie	31
2.3 Influence des différents paramètres sur la porosité et sa distribution en taille des pores	32
2.3.1 Influence du rapport Eau/Ciment	32
2.3.2 Influence des additions minérales	33
2.3.3 Influence du superplastifiant	35
2.3.4 Influence de l'âge du matériau	36
2.3.5 Influence de la température	37
2.3.6 Influence du volume élevé de pâte	38
2.4 Techniques de caractérisation	39
2.4.1 Porosimétrie à l'eau	39

2.4.2 Porosimétrie par intrusion de mercure « PIM »	39
2.4.3 Porosimétrie par isothermes de désorption	41
2.5 Conclusion	42

Chapitre 3. Caractérisation des pâtes autoplaçantes à l'état frais (Matériaux, Méthodes et résultats)

3.1 Introduction	45
3.2 Matériaux utilisés	45
3.2.1 Ciment	45
3.2.2 Fillers calcaires	47
3.2.3 La pouzzolane naturelle	47
3.2.4 L'adjuvant	47
3.2.5 L'eau	48
3.3 Matériel et méthode expérimentale	48
3.3.1 Essai de mini-cône	48
3.3.2 Compositions des pâtes de ciment	50
3.3.3 Consistance des pâtes de ciment : aspect visuel	51
3.4 Résultats et discussions	51
3.5 Conclusion	53

Chapitre 4. Caractérisation des pâtes autoplaçantes à l'état durci (Mesure de la porosité et la résistance à la compression)

4.1 Introduction	55
4.2 Méthode expérimentale et Matériel utilisé	55
4.2.1 Composition des pâtes étudiées	55
4.2.2 Préparation des échantillons	55
4.2.3 Le matériel utilisé	57
4.3 Résultats et discussions	59
4.3.1 Résistance à la compression	59
4.3.2 Prétraitement	60
4.3.3 Porosité totale	61
4.3.4 Distribution des tailles des pores	62
4.4 Conclusion	66

Conclusion générale et perspectives

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Rhéologie de la pâte ordinaire en cisaillement (T. H. Phan et col. 2005)	12
Figure 1.2 : Rhéologie de la pâte autoplaçante en cisaillement (T. H. Phan et al 2005)	13
Figure 1.3 : Structures microscopiques des constituants du clinker. (Dal Pont, 2004)	14
Figure 1.4 : Effet du dosage en filler calcaire sur l'écoulement en fonction du rapport E/C du mortier (A. Yahia et col, 2005)	16
Figure 1.5 : Action des superplastifiants - Défloculation des grains de ciment (S. Bethmont, 2005)	19
Figure 1.6 : Mini-cône pour la mesure de l'étalement	21
Figure 1.7 : Essai au Cône de Marsh	21
Figure 1.8 : Aiguille Vicat	22
Figure 2.1 : Exemple de microstructure d'une pâte de ciment ordinaire hydratée (MEB) (H. Li et col, 2004), (V. Baroghel-Bouny, 1994)	28
Figure 2.2 : Distribution en taille des pores dans la pâte de ciment (Verbeck et Helmuth, 1968)	28
Figure 2.3 : Classification des pores selon différents auteurs (Mindess et col, 2002, Mehta, 1986, IUPAC, 1985)	29
Figure 2.4 : Image obtenue au MEB d'un gel de CSH de morphologie alvéolaire (V. Baroghel-Bouny, 1994)	31
Figure 2.5 : Modèle de Feldman et Sereda, (Gaweska, 2004)	32
Figure 2.6 : Représentation schématique de la pâte de ciment à l'état frais et à l'état durci. (Freddy Yves, 1993)	32
Figure 2.7 : Effet du dosage en eau sur La distribution de la taille des pores des pâtes de ciment et mortiers ordinaires (A. Hamami, 2009)	33
Figure 2.8 : Effet du dosage en eau sur la distribution de la taille des pores de pâtes de ciment et mortiers avec addition et superplastifiant (A. Hamami, 2009)	33
Figure 2.9 : Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment à E/C=0.6 (A. Hamami, 2009)	34
Figure 2.10 : Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment à E/C=0.4 (A. Hamami, 2009)	34
Figure 2.11 : L'évolution de la porosité en fonction de l'âge du béton (Al-Otaibi, 2007).	36
Figure 2.12 : Distribution de la taille de pores des pâtes de ciment hydratées à 28 jours, 90 jours et une année mesurée par prosimètre au mercure (Freddy Yves, 1993)	37
Figure 2.13 : Variation de la porosité en fonction de la température (H. Fares, 2009)	38

Figure 2.14 : Distribution normalisée des pores en fonction de la proportion en pâte (A. Hamami et col 2007)	39
Figure 2.15 : Schéma explicatif de l'intrusion de mercure dans un pore	40
Figure 2.16 : Distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure PIM sur un mortier (O. Amiri et col, 2005)	40
Figure 2.17 : Diamètre mesuré par le porosimètre au mercure	41
Figure 3.1 : Mini-cône pour l'essai de mini-affaissement	49
Figure 3.2 : Essai de mini-affaissement	49
Figure 3.3 : Approche expérimentale utilisée	50
Figure 3.4 : Aspect visuels des pâtes élaborées	51
Figure 3.5 : Evolution du diamètre d'étalement au mini-cône en fonction du dosage en superplastifiant pour les pâtes contenant des fillers calcaires	52
Figure 3.6 : Evolution du diamètre d'étalement au mini-cône en fonction du dosage en superplastifiant pour les pâtes contenant de la pouzzolane naturelle	53
Figure 4.1 : L'échantillon prismatique de pâte de ciment	56
Figure 4.2 : Scie circulaire	56
Figure 4.3 : L'échantillon prismatique de (10x10x15) mm ³	57
Figure 4.4 : Prétraitement des échantillons en présence de gel de silice à 45°C	57
Figure 4.5 : Porosimètre PASCAL 140	58
Figure 4.6 : Préparation du dilatomètre	58
Figure 4.7 : Essai de compression sur un échantillon cubique 40x40x40 mm ³	58
Figure 4.8 : Evolution des résistances à la compression des pâtes autoplacantes	59
Figure 4.9 : Courbes de séchage des échantillons des pâtes étuvés à 45°C jusqu'à l'âge de 7 jours	60
Figure 4.10 : Courbes de séchage des échantillons des pâtes étuvés à 45°C pour l'âge entre 22 jours et 28 jours	60
Figure 4.11 : Courbes de séchage des échantillons étuvés à 45°C pour l'âge entre 84 jours et 90 jours	61
Figure 4.12 : Evolution de la porosité des pâtes autoplacantes	62
Figure 4.13 : Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplacantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 7 jours	63
Figure 4.14 : Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplacantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 28 jours	63

Figure 4.15 : Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 90 jours	63
Figure 4.16 : Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane à l'âge de 7 jours	64
Figure 4.17 : Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane à l'âge de 28 jours	64
Figure 4.18 : Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane à l'âge de 90 jours	64
Figure 4.19 : <i>Diagramme du volume relatif des grands pores capillaires (1,85 - 5 μm)</i>	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Temps nécessaires pour que le réseau capillaire ne soit plus interconnecté (Freddy Yves, 1993)	37
Tableau 3.1 : Composition chimique du ciment de Béni Saf CEMII/A 42,5	45
Tableau 3.2 : Composition minéralogique de ciment de Béni Saf CEMII/A 42.5	46
Tableau 3.3 : Propriétés physico – mécaniques du ciment (<i>O. Taleb, 2009</i>)	46
Tableau 3.4 : Propriétés chimiques des fillers calcaires	47
Tableau 3.5 : Analyse chimique de la pouzzolane naturelle (N. Belas et col, 2003)	47
Tableau 3.6 : Caractéristique physiques de la pouzzolane naturelle (N. Belas et al, 2003)	47
Tableau 3.7 : Caractéristiques du superplastifiant (SUPERIOR RM 34)	48
Tableau 3.8 : Composition de l'eau de gâchage (mg/l) (<i>S.M.A. Boukli, 2009</i>)	48
Tableau 3.9 : Procédure de malaxage des pâtes de ciment (P. C. Aïtcin, 2001)	48
Tableau 3.10 : Compositions des pâtes étudiées	50
Tableau.4.1 Choix des pâtes autoplaçantes	55

Nomenclature

Notation cimentière

C3S : Silicate tricalcique ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

C2S : Silicate dicalcique ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

C3A : Aluminate tricalcique ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

C4AF : Aluminoferrite tétracalcique ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

C S: Anhydrite (CaSO_4)

$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$: Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

C-S-H : Silicates de calcium hydratés

CH : Hydroxyde de calcium (portlandite) ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

E/C: Rapport massique eau sur ciment

Abréviations

MEB : Microscope électronique à balayage

ERD : Electrons rétrodiffusés

PIM : Porosimétrie par intrusion de mercure

HR : Humidité relative

Symboles

α_t : Degré d'hydratation

$w_{(t)}$: Quantité d'eau chimiquement liée

$w_{(t\infty)}$: Quantité d'eau chimiquement liée correspondante à une hydratation complète du ciment

Q_t : Quantité de chaleur dégagée à l'instant t

Q_∞ : Quantité de chaleur d'hydratation dégagée pour une hydratation complète

$V_{éch}$: Volume total de l'échantillon

$M_{éch.sec}$: Masse sèche de l'échantillon

ε_{eau} : Porosité à l'eau

ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau

D : Diamètre des pores, m

γ : Tension superficielle, N/m

φ : L'angle de contact en degrés entre le mercure et la paroi solide

P : Pression exercée sur le mercure, MPa

P_{cap} : Pression capillaire, MPa

r_{cap} : Rayon de courbure moyen, m

ρ_a : Densité de l'eau adsorbée

ρ_v : Densité de la vapeur

ρ_{vs} : Densité de la vapeur saturante

θ : Température,

M_v : Masse molaire de la vapeur kg.mol⁻¹

R : constante des gaz parfaits

INTRODUCTION GENERALE

Le béton est un matériau utilisé depuis des millénaires à cause de la facilité de sa fabrication, de sa simple mise en place à l'état frais, de ses propriétés mécaniques et de durabilité à l'état durci. Actuellement, la production mondiale atteint une moyenne annuelle d'un mètre cube de béton par habitant et par an.

L'idée du développement d'un béton très fluide qui ne nécessite pas lors de sa mise en place de moyens de serrage a été lancée en premier lieu par des chercheurs de l'université de Tokyo vers 1980. Leur objectif était de supprimer les opérations coûteuses liées à la vibration, et le ressuage afin d'accroître la productivité du chantier. Ces bétons sont connus sous la dénomination « BAP » comme Bétons Auto-Plaçants ou « SCC » comme Self Compacting Concrete.

Le béton autoplaçant (BAP) est encore en cours d'émergence dans le domaine de la construction civile, bâtiment et travaux publics. Le BAP est un béton très fluide qui se met en place par gravité sans apport extérieur ou intérieur de vibration. Ce matériau est notamment employable pour la réalisation d'ouvrages d'art. Cette mise en place, sous le seul effet de la gravité, nécessite une très grande fluidité du matériau mais il est aussi indispensable que le béton conserve une stabilité satisfaisante et une parfaite homogénéité. Ces deux propriétés contradictoires sont obtenues par l'ajout et le dosage adéquat de superplastifiants et de fines et/ou l'emploi d'agents de viscosité. Parallèlement à cela, les BAP présentent des particularités de compositions comparativement aux bétons vibrés, parmi ces particularités un volume élevé de fines et un volume de pâte élevé qui est d'ailleurs responsable de leur comportement rhéologique. De plus, la texture très complexe des bétons autoplaçants à l'état durci fait l'objet de nombreuses recherches. Cette texture est gouvernée par la pâte de ciment durcie qui est un matériau poreux.

Compte-tenu du volume important des additions minérales présent dans la pâte des bétons autoplaçants, nous décidons d'étudier l'évolution de la porosité et de la distribution porale dans ces pâtes autoplaçantes.

Ce mémoire présente donc le travail de recherche effectué au sein du Laboratoire EOLE de la faculté de Technologie de l'Université de Tlemcen. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux effectués par M^{elle} MAMOURI S., qui a étudié l'évolution de la porosité des pâtes de ciment utilisés pour la confection des bétons ordinaires au cours de leur hydratation. En revanche, notre étude a pour but d'étudier l'effet des ajouts minéraux sur le développement microstructurale des pâtes des bétons autoplaçants.

Le mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente d'abord les propriétés des pâtes autoplaçantes à l'état frais. Ensuite, il explique le rôle joué par les différents constituants des pâtes autoplaçantes à l'état frais. Enfin, il présente les différentes techniques de caractérisation à l'état frais.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur la microstructure des pâtes de ciments, ainsi que l'effet des différents paramètres qui influencent l'évolution de la structure poreuse des pâtes de ciment. Enfin, nous exposons les différentes techniques de caractérisation de la structure poreuse des matériaux cimentaires.

Le troisième chapitre présente les différents matériaux utilisés ainsi que leurs propriétés. Nous présentons par la suite, la démarche expérimentale pour la caractérisation des pâtes autoplaçantes à l'état frais. Nous exposons après, les résultats des essais effectués à l'état frais.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons la méthode et le matériel utilisés pour la caractérisation de la structure poreuse des pâtes autoplaçantes. Nous terminons ce dernier chapitre par l'interprétation des résultats des essais effectués.

Nous terminons enfin ce mémoire par une conclusion générale et des perspectives d'études.

Chapitre 1

Pâtes autoplaçantes : Constituants et paramètres influents

1.1 Introduction

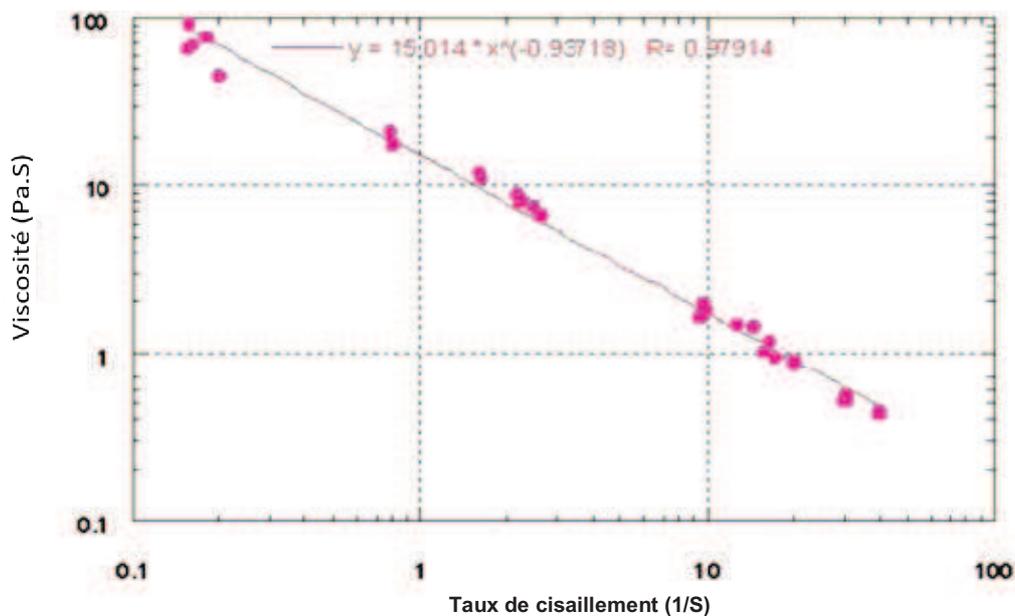
Toute formulation d'un matériau composite (pâtes de ciment, mortiers ou bétons), passe par la compréhension de l'influence de chacun de ses constituants sur ses propriétés rhéologiques du mélange. Aussi, le rôle d'un constituant dans le mélange va dépendre essentiellement de son état (fluide, solide) et de sa nature minéralogique, chimique, et morphologique.

Dans ce chapitre, nous allons mettre en revue les propriétés de la pâte autoplaçante à l'état frais. Nous commençons, dans le paragraphe 1.2, par définir la pâte autoplaçante, ensuite nous présentons ce qui différencie une pâte autoplaçante d'une pâte ordinaire, et nous terminons par la relation qui existe entre la pâte autoplaçante et le béton autoplaçant. Nous présentons, dans le paragraphe 1.3, les différents constituants de la pâte autoplaçante et leur effet sur sa fluidité. Enfin, nous citons, dans le paragraphe 1.4, les différents essais caractérisant la pâte autoplaçante à l'état frais.

1.2 La pâte autoplaçante

La pâte autoplaçante correspond à l'ensemble ciment, additions, eau efficace, air, adjuvants. Elle contribue à l'écoulement suivant un processus rhéologique lié essentiellement à sa viscosité. Celle-ci peut être présentée schématiquement comme une suspension de particules colloïdales suspendues dans un liquide newtonien qui est l'eau. Les forces colloïdales et la force de la pesanteur régissent alors complètement ses propriétés macroscopiques (Nguyen T.L.H., 2007).

Le comportement rhéologique de la pâte autoplaçante est plus complexe par rapport au comportement rhéologique de la pâte ordinaire (T.H. Phan et col. 2005). Le comportement rhéologique de la pâte ordinaire peut être approximativement modélisé comme un fluide en loi de puissance figure 1.1.



Le comportement rhéologique de la pâte autoplaçante peut également être modélisé comme un fluide en loi de puissance jusqu'à un taux de cisaillement de 5 s^{-1} , comme le montre la figure 1.2.

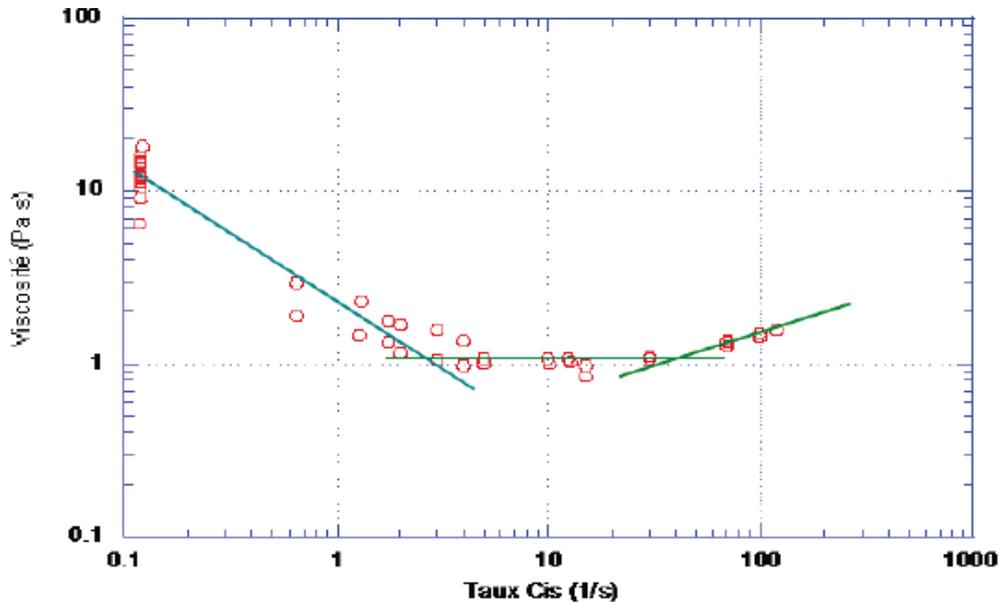


Figure 1.2 Rhéologie de la pâte autoplaçante en cisaillement (T. H. Phan et col 2005)

D'après E. P. Koehler et col. (2007), la rhéologie de la pâte autoplaçante et du béton autoplaçant, à rapport E/C constant, est indirecte parce que la poudre des agrégats modifie le rapport Eau/poudre dans la pâte. En d'autres termes le comportement rhéologique de la pâte distincte du béton ne présente pas le même comportement que lorsqu'elle est dans le béton. En plus, la modification des caractéristiques des agrégats peut changer la rhéologie de la pâte autoplaçante nécessaire pour atteindre la maniabilité du béton autoplaçant. Par exemple, un mélange de béton avec des agrégats plus anguleux, donne une rhéologie différente. Néanmoins, les mesures rhéologiques effectuées sur la pâte seule peuvent être utilisées pour évaluer les effets relatifs des additions minérales et des adjuvants (E. P. Koehler et col 2007).

1.3 Constituants des pâtes autoplaçantes

1.3.1 Ciment

Les ciments usuels sont également appelés **liants hydrauliques**, étant donné leur capacité à s'hydrater en présence d'eau, qui les transforme d'un état fluide pâteux en un état solide très peu soluble dans l'eau (A. Menou, 2004). Un ciment Portland est composé essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3). La chaux provient de roches calcaires, les autres éléments proviennent des argiles. Calcaire et argiles sont broyés et portés à une température proche de 1450°C . En début de fusion, les oxydes se combinent pour former les composés suivants (L. Bertolini, 2004) :

- Le silicate tricalcique : 3CaO SiO_2 , noté C_3S (60 à 65 % en masse du ciment) ;
- Le silicate bicalcique: 2CaO SiO_2 , noté C_2S (20 à 25 % en masse du ciment) ;
- L'aluminate tricalcique: $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, noté C_3A (8 à 12 % en masse du ciment) ;
- L'aluminate ferrite calcique: $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$, noté C_4AF (8 à 10% en masse du ciment).

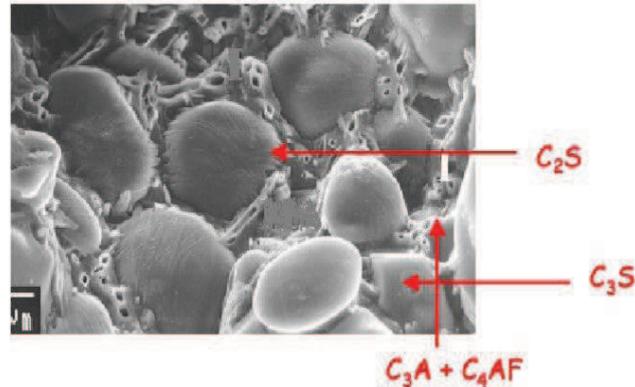


Figure 1.3 Structures microscopiques des constituants du clinker. (Dal Pont, 2004)

Sur la fiche technique d'un ciment, sont fournies les principales caractéristiques dont la masse volumique, la surface spécifique, la granulométrie du ciment, son type (CEM I, CEM II ...), la classe de résistance (32,5 ; 42,5 ; 52,5 ...) et le temps de prise.

Différents types de ciment existent sur le marché, et se distinguent par leurs relations avec les propriétés du béton. Ainsi, le choix du type du ciment, est conditionné par les performances souhaitées du béton (J. Baron et col, 1996) (résistance à la compression, temps de début de prise, stabilité, retrait, teneurs en chlorures et en sulfates, pouzzolanité, etc.). Du point de vue rhéologique, les propriétés du ciment influant sur l'écoulement de la pâte d'un béton sont principalement la composition minéralogique, la granulométrie et la finesse (J.P. Bombled et col, 1967) (O. Bonneau, 1997) (M. El Barrak, 2005). L'augmentation de la teneur en C₃A et la surface spécifique du ciment, conduisent à une augmentation du dosage de saturation du superplastifiant (H. Vikan et col 2007) (S. Aydın et col 2009). De plus, l'utilisation des ciments ayant une teneur importante en C₃A, engendre une augmentation de la viscosité des pâtes de ciment (H. Vikan et col 2007) (S. Aydın et col 2009).

El Barrak M. et col (2008) ont montré que l'augmentation du dosage en ciment conduit à une diminution de la viscosité du béton autoplaçant.

1.3.2 L'eau

L'eau potable distribuée par les services publics sert de référence pour la formulation du béton car elle répond en général aux prescriptions de la norme (NF EN 1008). Cette eau ne doit pas présenter un excès d'impuretés (NF EN 1008, 2003) qui peuvent détériorer les propriétés des bétons (résistance, propriétés esthétiques, corrosion des armatures, etc.). Une partie de l'eau ajoutée au béton est mobilisée par les granulats (absorption, adsorption), alors qu'une deuxième partie est consommée par l'hydratation, et une troisième partie reste libre dans la matrice du béton. Cette dernière est principalement responsable de la fluidité du béton, en agissant sur la concentration en solides de la suspension entre les granulats (M. El Barrak, 2005).

L'augmentation du dosage en eau entraînera une augmentation de la fluidité de la pâte de ciment en diminuant la concentration en solides, ceci est traduit par une diminution du seuil de cisaillement et de la viscosité.

1.3.3 Les additions minérales

La plupart des additions minérales sont des sous-produits provenant de l'industrie et leur coût est souvent égal au coût du transport et de manipulation (broyage par exemple). Ainsi l'incorporation des additions minérales à la formulation de béton comme substituant du ciment (produit plus cher), contribue à réduire le coût du béton. Par ailleurs, l'utilisation généralisée des additions minérales dans le monde contribue aussi à réduire la production du ciment qui nécessite une température élevée, ce qui participe à réduire la quantité de combustible utilisée pour l'industrie du ciment, ainsi que l'émission du CO₂ de l'industrie cimentière dans la nature (M. El Barrak, 2005).

En général, les additions minérales influencent fortement les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais et à l'état durci. Certaines permettent d'améliorer les propriétés mécaniques (ça dépend de l'addition et de l'âge du matériau) et d'autres la durabilité des matériaux cimentaires. En raison de leurs petites dimensions, les particules en poudre se glissent entre les grains plus gros (sable par exemple), contribuant ainsi à avoir un squelette solide plus compact et réduisant l'espace libre pour l'eau (F. Lange et col, 1997). Cette optimisation de la granulométrie du squelette total, aide aussi à limiter le ressuage du béton et à augmenter la cohésion de l'ensemble. Par ailleurs, les additions minérales réduisent la chaleur dégagée des matériaux cimentaires lors de l'hydratation, et diminue ainsi la fissuration d'origine thermique (M. EL Barrak, 2005).

Nous pouvons distinguer deux principaux modes d'action d'une addition. Le premier est souvent appelé **effet filler** ; c'est le cas lorsque, grâce à leur finesse, les particules de l'addition peuvent remplir les vides laissés dans l'empilement granulaire formé par le ciment et les granulats. Le deuxième mode d'action est chimique, l'addition peut avoir un pouvoir de liant, soit par réaction avec l'eau de gâchage (liant hydraulique, tels que les laitiers de hauts fourneaux), soit par réaction avec les hydrates du ciment (par réaction pouzzolanique par exemple) (A.E. Hamami, 2009).

Lorsque les forces d'attraction de Van der Waals entre les particules d'une suspension cimentaire sont très fortes, ou dominante, le résultat est la création de floccs dans la solution. Ces floccs peuvent être évités par l'ajout d'un superplastifiant qui s'adsorbe sur les particules de ciment et leur confère une charge négative pour neutraliser les forces d'attraction et augmenter les forces de répulsion entre les particules. Le rôle des additions minérales peut s'inscrire dans ce cadre ; l'interposition des fines entre les particules solides de la suspension contribue à modifier sa structure. Ainsi, les additions minérales substituant une partie du ciment agissent généralement en baissant le seuil de cisaillement des bétons (X. Zhang et col, 2000). Toutefois, l'influence des additions minérales sur la viscosité des matériaux cimentaires est fonction du dosage, du type, de la finesse, de la forme des particules et de la granularité des additions (M. Nehdi et col, 1998)(M. Cyr, 1999) (X. Zhang et col, 2000).

L'augmentation du dosage des fines dans une pâte de ciment, pour un dosage constant en ciment, implique l'augmentation de la concentration volumique en solides et donc, favorise généralement la croissance de la viscosité de la pâte. Par contre, pour un dosage en poudre (ciment et addition) constant, la substitution du ciment par de l'addition peut influencer l'écoulement de la pâte de ciment en fonction du type de l'addition (M. El Barrak, 2005).

1.3.3.1 Filler calcaires

Les fillers calcaires sont des produits secs, très fins, issus du broyage, du sciage, de la taille ou du travail de la roche calcaire naturelle. Ils se présentent sous forme de poudres non abrasives, principalement constituées de cristaux rhomboédriques de calcite (CaCO_3), de dolomie ($(\text{Ca},\text{Mg})_2 \text{CO}_3$) et de quartz (SiO_2). Quelques carbonates tels que la sidérite (FeCO_3), l'ankérite ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) et la magnésite (Mg_2CO_3) sont communément associés aux gisements, en tant que composants mineurs. La dimension maximale des grains, déterminée conformément à la norme EN933-10 doit être inférieure à 2 mm. Le passant au tamis de 63 μm doit, pour sa part, être supérieur à 70 % (F. Michel et col, 2006). Leur surface spécifique est généralement proche de celle du ciment. Les fillers calcaires ne réagissent pas ou peu chimiquement avec les composants du ciment ou l'eau de gâchage. Quand ils sont ajoutés aux matériaux cimentaires, ils constituent un lieu de nucléation et de germination pour les hydrates (P. Mounanga, 2003) (A.M. Poppe et col, 2005) (A.E. Hamami, 2009).

De nature inerte, le filler calcaire semble avoir une faible influence sur la demande en eau, et peut conduire à une légère diminution de la viscosité du mélange cimentaire [J.L. Gallias et col, 2000] (M. Cyr et col, 2003). Ceci peut justifier l'utilisation de cette addition à dosages élevés dans la formulation des bétons (BAP et BHP). Cependant, plusieurs auteurs ont remarqué que, pour un dosage constant en ciment (ou un rapport E/C constant), l'ajout du filler calcaire contribue à diminuer la viscosité d'une pâte de ciment (malgré l'augmentation de la concentration volumique en solides), avant de provoquer une augmentation de la viscosité lorsque son dosage dépasse une certaine valeur critique, qui dépend du rapport E/C [(X. Zhang et col, 2000) (A. Yahia et col, 2005)].

Yahia et col (2005) montrent qu'à chaque rapport E/C correspond un dosage optimum en filler calcaire qui peut assurer un écoulement optimal du mélange cimentaire. La figure 1.4 montre l'évolution de l'écoulement (représenté par l'étalement relatif et la vitesse relative d'écoulement) des mortiers à différents dosages en filler calcaire (A. Yahia et col, 2005).

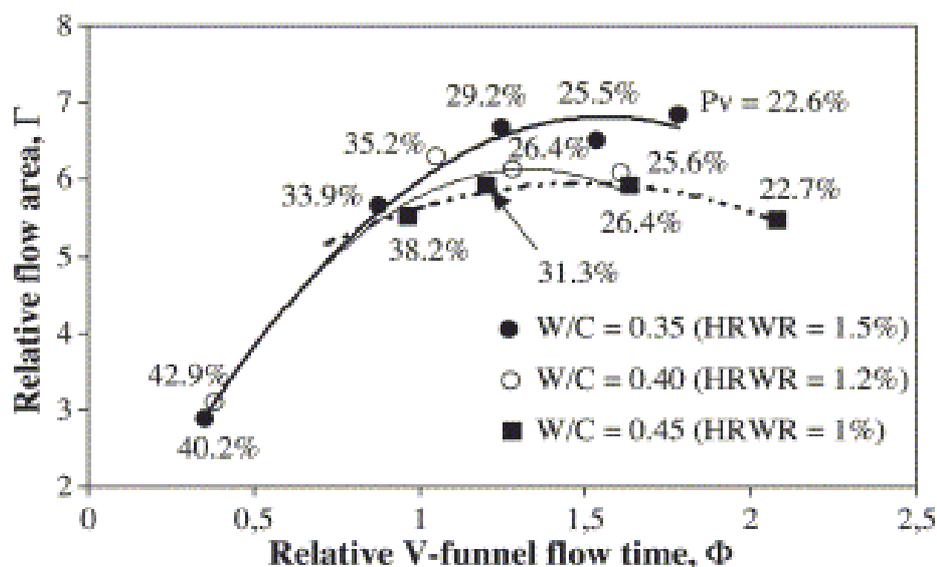


Figure 1.4 Effet du dosage en filler calcaire sur l'écoulement en fonction du rapport E/C du mortier (A. Yahia et col, 2005).

Les auteurs expliquent que les particules fines du filler calcaire remplissent les vides disponibles entre les particules du mortier, augmentant ainsi la compacité du mélange en améliorant l'arrangement total des particules dans la matrice (A. Yahia et col, 2005). Par conséquent une quantité de l'eau qui occupait ces vides est libérée dans la solution interstitielle, ce qui se traduit par une meilleure fluidité. Au delà du dosage critique, la viscosité du mortier augmente avec l'ajout du filler calcaire. En effet, les auteurs considèrent que le mortier atteint sa compacité maximale lorsque le dosage critique en filler est atteint (A. Yahia et col, 2005), au delà de ce dosage les frictions entre particules sont de plus en plus importantes (M. El Barrak, 2005).

En 2009 A. EL Hilali a remarqué que la finesse des fillers calcaires influe de manière significative sur la quantité d'eau nécessaire pour remplir les vides dans la pâte de ciment. Le même auteur a montré que la viscosité des pâtes autoplacantes diminue légèrement avec l'augmentation de la finesse des additions calcaires, ce qui implique une réduction du seuil de cisaillement des pâtes de ciments.

Le dosage en superplastifiant de saturation est beaucoup plus affecté par la finesse des particules des fillers calcaires que par leur composition chimique. L'augmentation de la surface Blaine des fillers calcaires conduit à une diminution du dosage en superplastifiant répondant à la maniabilité des pâtes de ciments (A. El Hilali, 2009).

1.3.3.2 Cendres volantes

Les cendres volantes sont les pouzzolanes artificielles les plus courantes. Elles proviennent de l'industrie métallurgique ou sont contenues dans les gaz en sortie des chaudières de centrales thermiques produisant de l'électricité suite à la combustion du charbon. Ce sont de fines particules sphériques hétérogènes dont le diamètre peut varier entre 1 et 400 μm , de finesse très élevée, ce qui implique une importante surface spécifique (entre 250 et 600 m^2/kg) et facilite la réactivité vis à vis de l'hydroxyde de calcium (C. Perlot, 2005).

La composition chimique de ces cendres volantes est très variable selon la nature du combustible, selon l'origine géologique de l'extraction du comburant (le charbon présente des compositions diverses entre sa partie organique qui représente 90% de sa masse et sa partie minérale), et le mode de combustion impliqué (pulvérisation, lit d'effluents, etc.). La norme nord-américaine ASTM C 618-94a sépare en deux classes F et C les cendres volantes (C. Perlot, 2005).

Les plus communes sont les cendres siliceuses, type F, produites à partir de charbon bitumeux. Elles sont majoritairement composées de silice réactive, d'oxyde de fer et d'alumine (70% au minimum pour le total de ces trois composants selon la norme ASTM C 618-94a), et d'une teneur maximale de 5% de trioxyde de soufre. Elles présentent des propriétés pouzzolaniques. La combustion de charbon contenant du lignite produit des cendres calciques, type C, qui sont plus riches en oxyde de calcium (jusqu'à 24% en masse), ce qui induit des propriétés hydrauliques, mais contiennent aussi de la silice réactive et de l'alumine qui correctement activées développent des propriétés pouzzolaniques. Les matériaux cimentaires contenant des cendres volantes prennent une couleur plus foncée, grise-bleutée, due à la présence de carbone (C. Perlot, 2005).

Les cendres volantes présentent une faible influence sur le seuil et la viscosité des pâtes de ciment. Certains auteurs (R. Patel et col, 2004) (P. Nanthagopalan, 2008) remarquent cependant que leur utilisation peut améliorer la fluidité, car leur forme sphérique permet de

réduire les frottements entre les grains de ciment. D'un autre côté, par leur faible demande en eau par rapport au ciment, elles sont donc bénéfiques pour la formulation des bétons autoplacants, puisqu'elles permettent de baisser la viscosité et d'améliorer les propriétés mécaniques des bétons.

En 2004 Patel et col ont aussi remarqué un autre effet bénéfique dans l'utilisation des cendres volantes dans les BAP. Ils ont trouvé que la demande en superplastifiant diminue avec l'augmentation de la teneur des cendres volantes.

1.3.3.3 Fumée de silice

C'est un sous-produit de la fabrication du silicium récupéré dans le système de dépoussiérage des fumées. D'un point de vue chimique, la fumée de silice est composée essentiellement de silice, sa teneur varie selon le type d'alliage produit. Les particules de la fumée de silice se présentent sous forme sphérique avec des diamètres allant de 0,1 μm à 1 ou 2 μm , de telle sorte qu'une particule de fumée de silice est 100 fois plus petite qu'un grain de ciment (P.C. Aïtcin, 2001). La fumée de silice a des effets bénéfiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques du béton qui sont dus à l'effet filler et à la réaction pouzzolanique (A.E. Hamami, 2009).

La fumée de silice a une demande en eau importante par rapport au ciment, ce qui peut réduire les propriétés d'ouvrabilité et mécaniques de la pâte de ciment (C.F. Ferraris et col, 2001) (M. Cyr et col, 2003) (H. Vikan et al 2007), et augmenter la viscosité (M. El Barrak, 2005).

En 2008, Nanthagopalan et col ont étudié la variation du seuil d'écoulement des BAP pour un taux fixe de fumée de silice substitué au ciment à plusieurs rapports E/L. Les résultats trouvés ont montrés que le seuil d'écoulement était de 3 à 10 fois le seuil d'écoulement d'une pâte de ciment sans ajout. Cette augmentation était due à l'augmentation des interactions entre les particules fines.

L'effet de la fumée de silice sur l'écoulement des matériaux cimentaires a été étudié par Park et col (2005), ils ont montré que la forte réactivité des fumées de silice peut accroître l'absorption des superplastifiants, ce qui réduit la quantité de l'adjuvant dans le mélange, et par conséquent diminue la fluidité des matériaux cimentaires.

1.3.3.4 Laitiers de hauts fourneaux

Ce sont des sous-produits de fabrication de la fonte. Ils sont formés de constituants non ferreux, de fondants et de cendres de coke. Ils peuvent être utilisés comme granulats dans le béton. Leur composition en oxydes et leur structure vitreuse obtenue par trempe à l'eau leur confèrent des propriétés hydrauliques latentes, ce qui permet d'envisager leur utilisation en tant qu'addition cimentaires (A.E. Hamami, 2009).

Les fines des laitiers de hauts fourneaux permettent globalement de réduire le seuil et la viscosité des pâtes de ciment. Cependant, une autre étude menée par Shi et col (2002) montre que les laitiers de hauts fourneaux adsorbent le superplastifiant, ce qui engendre une demande plus importante en superplastifiant (S. Bethmont, 2005).

1.3.3.5 Les pouzzolanes naturelles

Elles sont des cendres volcaniques dont l'utilisation et les propriétés liantes étaient connues à partir de l'époque romaine. Leur composition chimique est proche de celle des cendres volantes, mais elles sont produites à haute température par les éruptions volcaniques. Ces

pouzzolanes sont beaucoup utilisées en Algérie dans la fabrication des ciments composés (CEM II), mais elles peuvent aussi être directement incorporées lors de la fabrication des bétons.

Pour l'effet de la pouzzolane naturelle sur l'écoulement des matériaux cimentaire, R. M. Krachaï et col (2009) ont effectué des essais de caractérisation des différents BAP à l'état frais (BAP avec 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% et 35% de pouzzolane naturelle de BENI SAF), les résultats trouvés montrent que la pouzzolane naturelle réduit les propriétés d'ouvrabilité des BAP.

1.3.4 Superplastifiants

L'apparition des bétons autoplacants et des bétons à hautes performances (BHP) est fortement liée aux progrès réalisés dans le domaine des adjuvants et plus particulièrement celui des superplastifiants (SP) (MA. Bury et col, 2002) (H. Nakamura et col, 1999). L'action principale des superplastifiants est de défloculer les grains de ciment. Une action de répulsion électrostatique agit en neutralisant les charges électriques présentes à la surface des grains et/ou par répulsion stérique en écartant les grains les uns des autres, grâce à des chaînes moléculaires très longues. L'eau piégée par les floccs est de nouveau disponible pour la maniabilité du béton (Figure 1.5). Il est alors possible de mettre en œuvre des bétons très fluides, avec des rapports E/C faibles (PC. Aïtcin et col, 2002) (H. Fares, 2009).

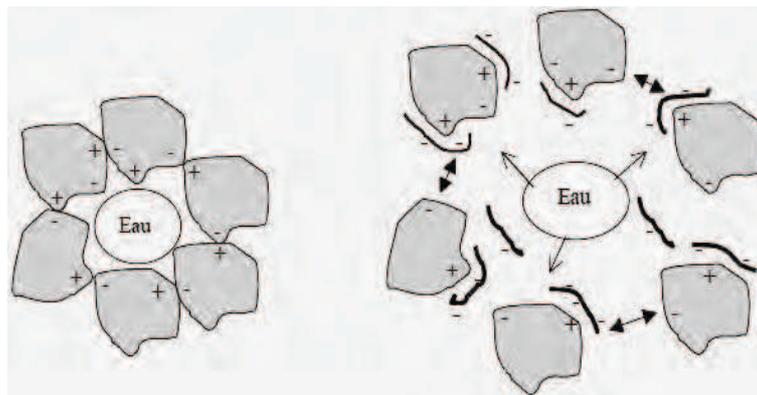


Figure 1.5 Action des superplastifiants - Défloculation des grains de ciment (S. Bethmont, 2005)

Différents auteurs se sont intéressés à l'influence des superplastifiants et de leurs caractéristiques sur la fluidité des pâtes cimentaires. Grâce aux mécanismes d'actions décrits ci-dessus, les superplastifiants agissent soit par répulsion électrostatique, soit par effet stérique, afin d'augmenter la fluidité du mélange et de disperser les particules solides. Ainsi le seuil de cisaillement et la viscosité d'un mélange cimentaire diminuent avec l'ajout d'un superplastifiant (H. Fares, 2009).

Toutefois, l'influence d'un superplastifiant sur le comportement de la pâte dépend de son dosage, de ses caractéristiques et de son mode d'utilisation. En effet, (R.J. Flatt et col, 2001) expliquent que le superplastifiant ajouté à une suspension de ciment est divisé en trois parties. La première partie est « consommée » par la réaction chimique de l'hydratation, plus particulièrement par la formation des phases Aft et des C-S-H (R.J. Flatt et col, 2001) (phénomène de complexation (O. Bonneau, 1997)). La deuxième partie est adsorbée sur les

phases hydratées des particules de ciment. La troisième partie du superplastifiant est celle qui reste disponible dans la solution interstitielle entre les particules de ciment. Ainsi, le dosage du superplastifiant à ajouter à une suspension cimentaire doit être suffisant pour permettre à une quantité de rester disponible dans la solution interstitielle, contribuant à obtenir une fluidité plus grande, et qui dure plus longtemps avant le début de prise de la suspension. Bonneau (O. Bonneau, 1997) explique l'utilité de cette dernière partie par le besoin d'une quantité en réserve pour couvrir les surfaces naissantes et pour remplacer les molécules consommées par complexation (M. El Barrak, 2005).

En 2000 Sugamata et col ont étudié l'influence de différents superplastifiants et de leurs dosages sur le maintien rhéologique dans le temps d'un mortier. Leurs résultats montrent que l'augmentation du dosage de superplastifiants n'a plus d'influence sur la fluidité du mortier à partir d'une certaine valeur. Cette caractéristique est maintenant bien connue. Il s'agit du dosage à saturation, c'est-à-dire le dosage au-dessus duquel l'adjuvant ne permet plus de modifier de façon significative la fluidité du mélange. Actuellement, les superplastifiants sont donc utilisés à un dosage proche du dosage à saturation. Différents auteurs (T. Sugamata, 2000) (J. Jin, 2002) (L. Schwartzenruber et col, 2006) (KC. Hsu et col 1997) ont montré que le moment d'introduction du superplastifiant lors du malaxage joue un rôle sur le dosage à saturation. Si l'introduction est retardée, le dosage à saturation est plus faible. Ceci est en accord avec ce que nous avons vu, car si l'hydratation du ciment est amorcée alors la consommation du superplastifiant par les hydrates sera moins importante (MA. Bury et col, 2002). Ainsi, le fait de retarder son introduction, permet au superplastifiant d'être plus efficace et d'obtenir des mélanges plus fluides que s'il avait été introduit en début de malaxage (H. Fares, 2009).

1.4 Essais de caractérisation

1.4.1 Essai au mini-cône (NF EN 1961)

Pour la caractérisation de la pâte autoplaçante à l'état frais, un mini-cône inspiré du cône d'Abrams et dont les dimensions lui sont proportionnelles (DL. Kantro, 1980) (N. Roussel et col, 2005) (figure 1.6), servira essentiellement à la détermination des diamètres d'étalement sur une plaque métallique horizontale en fonction des paramètres de composition, ces diamètres sont mesurés après 1 minute d'étalement. Il y a généralement une certaine corrélation de l'étalement au mini-cône avec le seuil de cisaillement ou encore avec la viscosité apparente à faible gradient de vitesse (F. Feraris chiara et col, 2001) (M. Cyr, 1999). Le principal avantage de cet essai consiste dans la facilité et la rapidité d'exécution puisqu'il ne nécessite qu'une faible quantité de matériaux (volume inférieur à 40 ml et la masse de liant égale à 200 g). Les essais sont reproductibles et souvent utilisés en Amérique du Nord par exemple pour la détermination du point de saturation en superplastifiant d'un mélange cimentaire (M. Cyr, 1999).

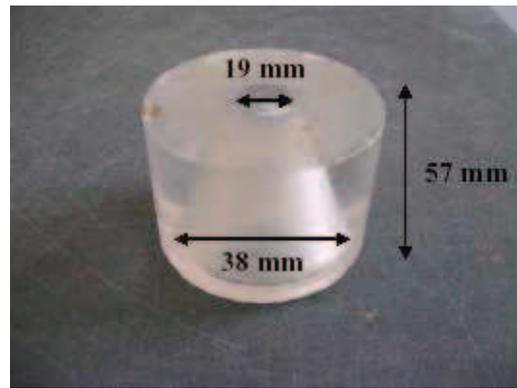


Figure 1.6 Mini-cône pour la mesure de l'étalement

1.4.2 Essai au cône de Marsh (NF P 18-358)

La géométrie du cône de Marsh et le volume de la pâte nécessaire pour l'essai changent d'un pays à l'autre mais le principe de l'essai est habituellement identique. L'essai consiste à enregistrer le temps requis à l'écoulement d'un volume donné de pâte à travers une buse de diamètre 10 mm. Le volume initial de la pâte versé dans le cône est de 150 ml (figure 1.7). Le temps d'écoulement est lié à la fluidité de la pâte. Plus le temps d'écoulement est long, plus la fluidité diminue (A. El hilali, 2009).

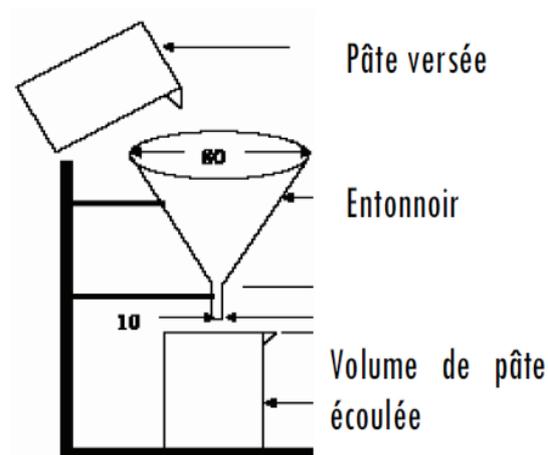


Figure 1.7 Essai au Cône de Marsh

1.4.3 Essai de Vicat (NF EN 1963)

Actuellement, le test de Vicat représente l'essai standard de suivi de la prise. L'information obtenue à partir de cet essai (temps de début et de fin de prise) est largement suffisante pour juger par exemple du temps pendant lequel le matériau est pompable, extrudable ... Le matériel utilisé est une aiguille Vicat classique représenté par la figure 1.8.

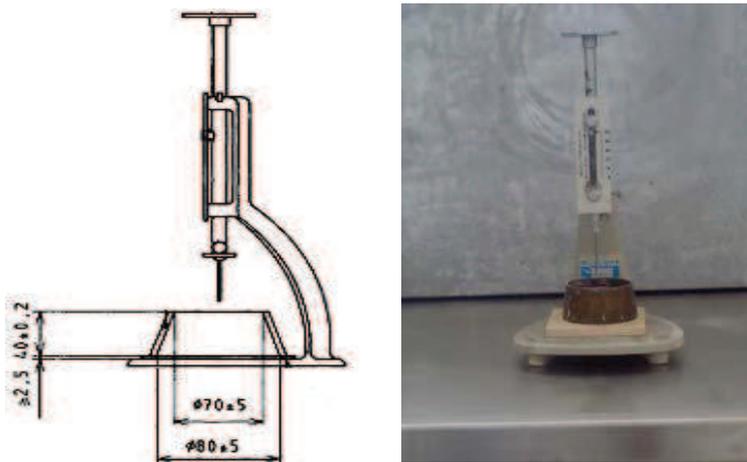


Figure 1.8 Aiguille Vicat.

1.5 Conclusion

A travers ce qui a été exposé dans cette partie bibliographique, nous avons mis en évidence la différence entre le comportement rhéologique de la pâte autoplaçante et celui de la pâte ordinaire.

La fluidité des pâtes autoplaçantes dépend fortement des paramètres de formulation (ciment, eau, additions minérales et superplastifiant). Où l'on remarque que l'effet du ciment sur la fluidité dépend essentiellement de sa finesse et de sa composition chimique. L'influence des ajouts minéraux sur la fluidité dépend de leur finesse, de leur dosage et aussi de leur mode d'action (soit par l'effet filler, soit chimiquement). La présence du superplastifiant dans les pâtes autoplaçantes augmente la fluidité de ces dernières.

Chapitre 2

Les pâtes de ciment, une structure poreuse

2.1 Introduction

Le ciment est un liant hydraulique, c.à.d. une matière minérale finement broyée qui, mélangée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. Le ciment est un constituant de base du béton. Dès l'antiquité, les romains érigeaient déjà de nombreuses et remarquables constructions en béton. Il s'agit d'un mélange de chaux, de sable, de terre volcanique de Pouzzoles et d'eau.

Omniprésent, le béton est maintenant devenu le matériau de construction moderne utilisé par excellence dans la construction de maisons individuelles aux infrastructures collectives, qui à grande échelle sont souvent des ouvrages d'art, telles que les routes, les ponts, les immeubles ou bien dans des myriades d'autres applications.

Quoique « familier », le béton n'est pas facile à décrire précisément. Sa texture très complexe fait encore l'objet de nombreuses recherches. En fait, la matrice liant les constituants du béton, appelée pâte de ciment durcie, est un matériau poreux. La porosité de cette dernière joue un rôle décisif sur la qualité et la durabilité du béton, car plus le matériau est poreux, moins il est résistant face à des sollicitations mécaniques ou à des agressions de l'environnement. Dans le but de connaître davantage ce matériau poreux afin de l'améliorer, les études actuelles utilisent des techniques de caractérisation de plus en plus sophistiquées. Ce qui permet de maîtriser parfaitement le matériau et ensuite de l'appliquer pour construire des ouvrages de plus en plus fiables, durables au service de l'homme et respectant l'environnement.

Nous nous focalisons dans ce chapitre sur la texture porale des pâtes de ciment durcies. Dans le paragraphe 2.2, nous présentons d'abord une synthèse sur le processus d'hydratation. Ensuite, nous énumérons les différentes méthodes utilisées au laboratoire pour la détermination du degré d'hydratation. Puis la microstructure des pâtes de ciment durcies est décrite en termes de structure des hydrates formés, en particulier celle des silicates de calcium hydratés (C-S-H), le produit principal des réactions d'hydratation du ciment. Enfin, nous définissons les différentes eaux qui sont présentes dans la microstructure des pâtes de ciment durcies.

Le paragraphe 2.3, montre l'effet des différents paramètres sur la porosité et sa distribution porale, une attention particulière est portée sur l'effet des ajouts minéraux. En revanche, dans le paragraphe 2.4, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation de la pométrie des matériaux cimentaires.

2.2 Hydratation et microstructure des pâtes de ciment durcies

2.2.1 Processus d'hydratation

L'hydratation du ciment regroupe les réactions chimiques entre les constituants anhydres du ciment (C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF) et l'eau. Ce processus donne naissance à des espèces appelées hydrates au sein de la pâte de ciment qui sont principalement la portlandite « CH », et les silicates de calcium hydraté « CSH », et crée ainsi sa configuration poreuse (A.E. Hamami, 2009).

Les réactions d'hydratation sont assez différentes selon les réactifs considérés. Le mécanisme de ces réactions est généralement un mécanisme de dissolution/précipitation : lorsqu'un grain de ciment est dans l'eau, les composés anhydres passent en solution, et

comme ils sont beaucoup plus solubles que les produits d'hydratation, ils saturent la solution, ce qui provoque une précipitation des hydrates, ce qui de nouveau provoque un passage des anhydres en solution. Les principales réactions d'hydratation (2.1) et (2.2) sont celles du C_3S et du C_2S (A.E. Hamami, 2009).



D'autres réactions d'hydratation (2.3) et (2.4) se produisent pour le C_3A et le C_4AF . Le C_3A réagit avec le gypse $C\bar{S}H_2$ et l'eau pour donner de l'ettringite (trisulfatoaluminates de calcium hydraté $C_4A\bar{S}H_{12}$). Lorsque tout le gypse est consommé les réactions (2.3) et (2.4) sont remplacées par les réactions (2.5) et (2.6) (J. Bensted, 1983). A ce moment, la concentration en sulfates chute et l'ettringite va se dissoudre pour devenir la nouvelle source d'ions sulfates. Ceux-ci réagissent avec le C_3A pour former des monosulfoaluminates de calcium hydraté. Les réactions du C_4AF sont similaires à celles du C_3A en substituant les aluminates par des alumino-ferrites (F. de Larrard, 2002).



Les mécanismes conduisant à l'hydratation peuvent être classés en trois périodes (M. Delmi, 2004) :

~ **Période dormante:** les grains de ciment se trouvent en suspension dans la phase liquide et les hydrates commencent à se former uniquement à la surface des grains de ciment.

~ **Période de prise:** 2 à 6 heures après le gâchage, les réactions d'hydratation s'accroissent et la pâte de ciment commence à se rigidifier. Cette phase s'accompagne d'une contraction volumique de la pâte et d'une autodessiccation due à une dépression dans les capillaires.

~ **Période de durcissement:** plusieurs couches d'hydrates épaisses se forment, les cinétiques d'hydratation diminuent mais sans s'annuler, à cause d'un bilan volumique d'hydratation négatif dû à la contraction Le Chatelier.

Le temps de prise d'une pâte de ciment, ses propriétés mécaniques ainsi que microstructurales varient d'un ciment à un autre selon la nature des minéraux qu'on ajoute à sa composition. Le durcissement du ciment est dû principalement à l'hydratation du C_3S . Les autres éléments entrant dans sa composition, à savoir C_2S , C_3A et C_4AF , forment aussi des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure dotée d'une haute résistance mécanique (M. Delmi, 2004).

Au cours de la formation du réseau poreux, il subsiste dans ce dernier, une interface solide liquide où les réactions d'hydratation ont lieu. Cela dit, le volume des hydrates est inférieur à la somme du volume des anhydres et de l'eau, mais reste supérieur à celui des anhydres seuls (M. Pigeon., 1981) (T.C. Powers et col, 1948). Cette différence de volume engendre une concentration volumique de l'ensemble (eau + anhydres) dite « Concentration Le Chatelier » (H. Le chatelier, 1904) dans laquelle le volume de la phase solide augmente au détriment de la porosité initialement définie par la phase liquide, en négligeant la part d'air occlus (A.E. Hamami, 2009).

2.2.2 Hydratation en présence d'additions minérales

Les additions minérales d'un ciment sont dites « *pouzzolaniques* » quand elles consomment l'hydroxyde de calcium de la pâte de ciment et la silice pour créer des CSH dits « *secondaires* », par opposition aux CSH obtenus par hydratation directe du C_3S et C_2S .

Le mécanisme d'hydratation de base reste le même pour un ciment ordinaire de type Portland et un ciment contenant des additions minérales, pourtant des différences sont observables. D'un point de vue cinétique, les réactions d'hydratation sont plus lentes en présence d'additions minérales. De plus, la nature des hydrates formés n'est pas la même. La variation de composition de la solution porale en présence d'additions modifie le pH en fonction de la nature de celles-ci et influence la réactivité des espèces anhydres en orientant la formation des produits ou hydrates : l'hydroxyde de calcium n'est présent qu'en traces et la nature des CSH apparaît profondément changée (diminution du rapport C/S, variation morphologique) (C. Perlot, 2005).

2.2.3 Le degré d'hydratation

Le degré d'hydratation est le rapport entre la quantité de ciment hydraté à l'instant t et le ciment à hydratation complète. Il existe différentes techniques pour mesurer le degré d'hydratation, qui sont les suivantes :

2.2.3.1 Détermination par diffraction des rayons X

La détermination du taux d'hydratation d'une pâte de ciment, en particulier à base de CEM I, peut être réalisée par diffraction des rayons X jusqu'à une certaine limite (M. Regourd, 1995). Elle se base sur la quantification du C_3S résiduel (constituant principal du ciment). La méthode utilisée pour déterminer le dosage de C_3S est celle de l'étalon interne (silicium).

2.2.3.2 Détermination à partir de l'eau liée chimiquement

Cette méthode est basée sur la mesure de la quantité d'eau chimiquement liée à une échéance donnée et sur l'estimation de la quantité de l'eau chimiquement liée correspondante à une hydratation complète du ciment. Le degré d'hydratation est obtenu par la relation suivante :

$$\alpha_t = 100 \times \left(\frac{w(t)}{w(t\infty)} \right) \% \quad 2.7$$

Avec :

$w(t)$: Quantité d'eau chimiquement liée, mesurée par perte au feu, d'un échantillon de pâte de ciment entre 105°C et 550°C, il faut mentionner que la température maximale peut être fixée à 1100°C (au lieu de 550°C) dans la mesure où les échantillons ne contiennent pas de carbonates, par exemple, dans le cas de ciments Portland constamment protégés de la carbonatation.

$w(t\infty)$: Quantité d'eau chimiquement liée correspondante à une hydratation complète du ciment, cette quantité peut dans le cas d'un ciment Portland, être calculée à partir de la composition potentielle du ciment anhydre (R.H Bogue, 1952), (C. Hua et col, 1996).

2.2.3.3 Détermination par calorimétrie isotherme

Cette technique est préconisée par Garcia (B. Garcia, 1999) dans son travail de thèse. La technique a permis le suivi de l'évolution des réactions d'hydratation. Un degré d'hydratation

« macroscopique » a été défini en supposant que les différentes réactions d'hydratation sont synchrones par la relation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{Q_t}{Q_\alpha} \quad 2.8$$

Q_t : est la quantité de chaleur dégagée à l'instant t

Q_α : est la quantité de chaleur d'hydratation dégagée pour une hydratation complète, on peut la calculer par la relation suivante :

$$Q_a = q_1(C_3S) + q_2(C_2S) + q_3(C_3A) + q_4(C_4AF) \quad 2.9$$

Où q_1 , q_2 , q_3 et q_4 sont les chaleurs d'hydratation des phases pures du clinker avec des sulfates pour les phases interstitielles.

C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF sont les proportions des phases minéralogiques pures du clinker.

2.2.3.4 Détermination par analyse d'images

Elle se base sur la quantification de la phase anhydre du ciment dans le matériau durci (A. Ammouche, 1999), par traitement et analyse d'images acquises au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (ERD). La connaissance ou la détermination (par voie chimique) de la quantité de ciment initialement présente dans le mélange, permet alors d'estimer le degré d'hydratation $a(t)$ à une échéance donnée.

2.2.4 Microstructure des pâtes de ciment durcie

La pâte de ciment à l'état durci est un matériau solide poreux dont le comportement mécanique et physique est strictement dépendant des caractéristiques géométriques et topologiques du réseau poreux. Cependant, dans le cas de ciment, ce réseau n'est pas simple : il possède des pores de tailles et de formes très variables distribuées de façon aléatoire dans le matériau (T.H. Vu, 2009).

Le volume total des pores et la distribution en taille des pores varient selon la formulation utilisée et peuvent ainsi former des réseaux de pores interconnectés ou bien des chemins au travers desquels un fluide peut s'écouler. Les caractéristiques des éléments principaux constituant la structure porale de la pâte de ciment à l'état durci, sont présentées dans les paragraphes suivants (T.H. Vu, 2009).

2.2.4.1 Pores capillaires et pores des hydrates

Au moment du gâchage, la pâte de ciment est constituée d'un mélange de grains de ciment solides (ciment anhydre) et d'eau. Au contact de l'eau, les constituants du ciment réagissent de manière plus ou moins complète en formant un mélange de grains de ciment anhydre résiduels et d'hydrates, qui sont essentiellement (Baron et Ollivier, 1992, Schüth et col. 2002) :

- a- les silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui représentent 50 -70% en volume des hydrates formés.
- b- la portlandite ($Ca(OH)_2$ ou bien CH) qui représente 20% des volumes des hydrates formés jusqu'à 25% avec les ciments riches en C_3S .

c- les phases sulfoalumineuses (ettringite et monosulfoaluminate de calcium hydraté) dont la fraction volumique est d'environ 10% des hydrates formés.

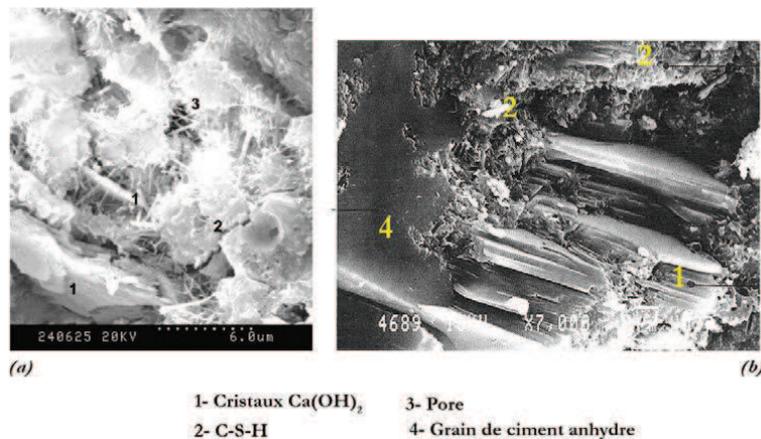


Figure 2.1 Exemple de microstructure d'une pâte de ciment ordinaire hydratée (MEB) (H. Li et col, 2004), (V. Baroghel-Bouny, 1994)

Au fur et à mesure que l'hydratation progresse, ces hydrates remplissent progressivement l'espace initialement rempli d'eau. Cependant, la quantité d'hydrates formés est souvent insuffisante pour remplir entièrement cet espace. Ce volume résiduel non rempli par les hydrates est considéré comme étant celui des *pores capillaires*. Les hydrates résultant des réactions d'hydratation contiennent eux-mêmes des vides, malgré leur densité élevée, que l'on appelle *pores des hydrates* (T.H. Vu, 2009).

Verbeck et Helmuth (1968) ont obtenu par porométrie au mercure une courbe de distribution de la porosité des pâtes de ciment CEM-I (figure 2.2). Celle-ci présente deux pics très séparés dont la position varie avec la nature de la pâte. Pour une pâte avec E/C = 0,35, ces pics se situent autour de 5 nm et 55 nm, et traduisent l'existence de deux familles principales de pores. Les pics correspondant aux pores de grand diamètre représentent les pores capillaires et les pics correspondant aux petits pores représentent les pores des hydrates (T.H. Vu, 2009).

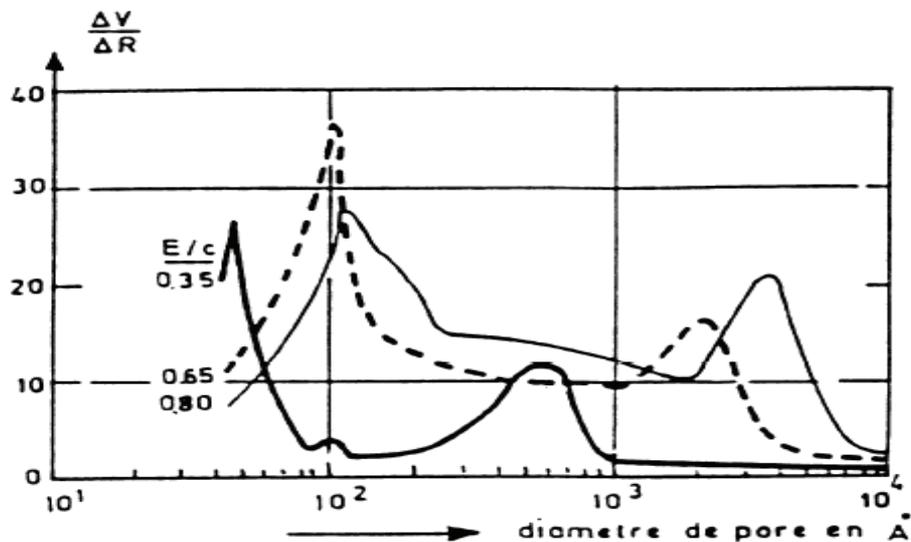


Figure 2.2 Distribution en taille des pores dans la pâte de ciment (Verbeck et Helmuth, 1968)

Ainsi la pâte de ciment hydratée est un corps poreux possédant plusieurs gammes de pores s'échelonnant du nanomètre au millimètre (figure 2.3).

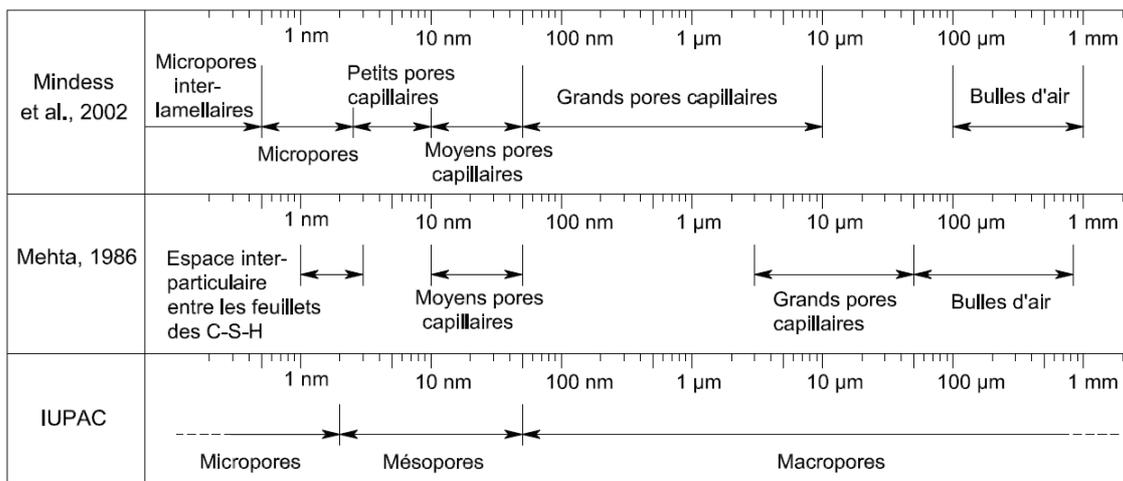


Figure 2.3 Classification des pores selon différents auteurs (Mindess et col, 2002, Mehta, 1986, IUPAC, 1985)

Les différentes gammes de tailles des pores sont les suivantes :

Micropores : avec un diamètre $< 26 \text{ \AA}$. Ces pores de très petites tailles n'ont pas une influence négative sur la durabilité du béton, mais peuvent avoir une influence sur le fluage et le retrait.

Mésopores : ou pores capillaires, avec un diamètre de $26\text{-}500 \text{ \AA}$. Le volume total du mélange ciment-eau ne change pas de manière significative pendant l'hydratation. Par contre, la place occupée au début par l'eau et le ciment est remplacée progressivement par les produits hydratés. L'espace qui n'est pas occupé par les hydrates et le ciment anhydre forme le réseau poreux. La porosité capillaire dépend donc du rapport eau/ciment (E/C) et du degré d'hydratation du ciment. En ce qui concerne les capillaires, on peut faire une distinction supplémentaire entre les petits pores capillaires ($<50 \text{ \AA}$) et les grands pores capillaires ($50\text{-}500 \text{ \AA}$). Les pores capillaires sont généralement considérés comme les plus importants dans la microstructure du béton du point de vue de la durabilité, l'influence qu'ils ont sur les mécanismes de transport est très importante.

Macropores : ou pores d'air, avec un diamètre $>500 \text{ \AA}$. Typiquement, ces pores ont une forme sphérique, et leur présence dans le béton est due à deux causes :

- Ils se produisent pendant le malaxage
- Ils se forment à cause de l'utilisation d'additifs particuliers, qui gardent de l'air pour améliorer certaines caractéristiques (ex. la résistance au gel et au feu).

2.2.4.2 Structure des hydrates

Qu'il s'agisse de matériaux bien cristallisés (portlandite, ettringite) ou de matériaux dont la structure est moins définie (C-S-H), les hydrates eux-mêmes sont des corps poreux à échelle nanométrique. Chaque phase hydratée présente des caractéristiques différentes en termes d'aspect mécanique, chimique, et surtout géométrique (morphologie, topologie, distribution des pores). Leur enchevêtrement conduit donc à l'existence de réseaux poreux topologiquement complexe (T.H. Vu, 2009).

a- La portlandite (CH)

La portlandite est le nom minéralogique de l'hydroxyde de calcium cristallisé. C'est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 1,6 g/L à 25° C ce qui correspond à un *pH* de 12,6 (Ollivier et Vichot, 2008). Sa présence dans la pâte de ciment, par son équilibre de solubilité maintient le *pH* élevé de la solution interstitielle (T.H. Vu, 2009).

La portlandite est composée de feuillettes d'octaèdres de calcium reliés entre eux par des arêtes (Taylor, 1997, Laugesen, 2005). Sous des conditions idéales de cristallisation, la portlandite se développe sous la forme de plaquettes hexagonales. Cependant au cours de l'avancement de l'hydratation, la plupart de la portlandite formée devient massive, de forme indéterminée, et se trouve intimement mélangée aux autres hydrates (T.H. Vu, 2009).

b- Les aluminates et les sulfo-aluminates de calcium hydratés

Les aluminates et les sulfo-aluminates de calcium hydratés comprennent les AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$), et les AFt ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$). Il s'agit des phases cristallines résultantes des réactions d'hydratation des phases du clinker contenant des aluminates en présence du gypse : C_3A , C_4AF (Ollivier et Vichot, 2008).

➤ Les AFm

Les phases AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$, où « mono » se réfère au nombre de moles de CaSO_4), constituent un groupe de phases cristallines du type du monosulfoaluminate (appelé aussi monosulfate). L'hydrate se développe selon une structure lamellaire dans le système hexagonal (T.H. Vu, 2009).

➤ Ettringite et AFt

La formule de l'ettringite est $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}]_2.(\text{SO}_4)_3.2\text{H}_2\text{O}$ ou bien $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$. Elle se cristallise sous forme d'aiguilles de section hexagonale dont la longueur dépasse rarement quelques microns (T.H. Vu, 2009).

Les phases AFt (Aluminate - Ferrite – tri, où « tri » se réfère aux trois moles de CaSO_4), désignent des hydrates ayant une structure voisine de celle de l'ettringite (T.H. Vu, 2009).

c- Structure des C-S-H

La phase C-S-H est très faiblement cristallisée, formée de plusieurs variétés de silicates de calcium hydratés (composés du système ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), qui sont aussi souvent appelés "gel" de C-S-H.

Le gel de CSH présente une morphologie fibreuse, notamment en forme d'oursins (Y. Sébaïbi et col, 2006) lorsque les hydrates se développent autour du grain de C_3S avec suffisamment d'espace disponible et des morphologies alvéolaires ou réticulées (figure 2.4), qui sont liées à la présence d'un excès d'eau au contact du grain initial (V. Baroghel-Bouny, 1994).

Les C-S-H possèdent un remarquable degré de complexité structurale, avec plus de 30 phases cristallines connues, et à température ambiante les structures varient des semicristaux à des structures presque amorphes (Chen et col, 2004). De part cette forte variabilité, il est très difficile de caractériser la microstructure des C-S-H surtout en terme de distribution en taille des pores. Bien que des techniques de caractérisation de plus en plus performantes soient utilisées, la connaissance de la microstructure exacte des C-S-H n'est pas encore complète. On peut cependant affirmer qu'il s'agit d'un matériau poreux

nanocristallin possédant une surface spécifique importante et un système de pores très fins jusqu'à 0,5 nm (Powers, 1958). La distribution de ces pores s'étale sur plusieurs échelles et donne une nature fractale à la microstructure des C-S-H (Winslow, 1985), (T.H. Vu, 2009).

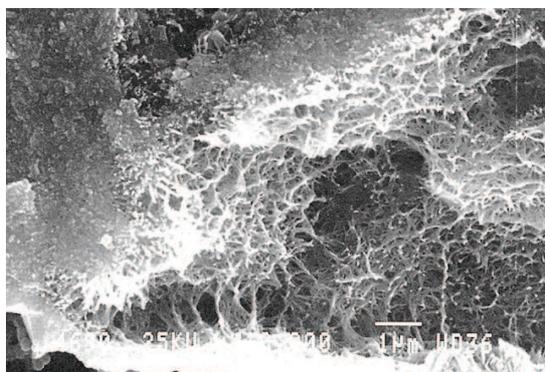


Figure 2.4 Image obtenue au MEB d'un gel de CSH de morphologie alvéolaire (V. Baroghel-Bouny, 1994)

2.2.5 L'eau dans la microstructure de la pâte de ciment durcie.

Au jeune âge, on distingue généralement, selon la classification proposée par (Powers et Brown cité par Gaweska, 2004) et aujourd'hui assez largement adoptée, trois types d'eau dans la pâte de ciment :

- L'eau chimiquement liée ou eau de constitution ; elle est constituée de l'eau hydroxylique, faisant partie de la structure des hydrates et de l'eau contenue dans les nanopores du gel.
- L'eau physiquement liée ou eau adsorbée ; c'est l'eau adsorbée en couche moléculaire sur la surface solide des pores, sous l'action des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes.
- Et enfin l'eau de capillarité ou eau libre, contenue dans les espaces intergranulaires (la porosité capillaire).

Les quantités des deux derniers types d'eau dépendent fortement de l'humidité relative régnant dans le réseau poreux. L'eau capillaire remplit le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et elle est séparée de la phase gazeuse par des ménisques. Lorsque l'eau capillaire se trouve en équilibre avec la phase gazeuse par l'intermédiaire d'une interface plane, elle est appelée eau libre. Celle-ci est présente dans les gros pores et s'évacue facilement du béton lors du séchage.

L'eau adsorbée est soumise à des champs de forces superficielles par l'intermédiaire des forces intermoléculaires de Van der Waals et des forces électrostatiques. La distinction entre physio- et chimi-sorption dépend de la grandeur des énergies d'adsorption. L'eau adsorbée est présente sur la surface solide des pores, notamment sur le gel C-S-H.

Finalement, l'eau chimiquement liée représente l'eau consommée au cours des réactions d'hydratation du ciment ou combinée avec d'autres composants dans les hydrates. L'eau adsorbée la plus liée (adsorbée chimiquement), ainsi que l'eau chimiquement liée, est également classifiée comme eau « non évaporable », au contraire de l'eau capillaire et celle adsorbée la moins liée (adsorbée physiquement) (Gaweska, 2004).

Différents modèles de la répartition de l'eau, dans l'unité structurale de C-S-H, existent. La figure 2.5 présente celui de (Feldman et Sereda cité par Gaweska, 2004) où l'on peut différencier notamment l'eau inter feuillet de l'eau hydroxylique.

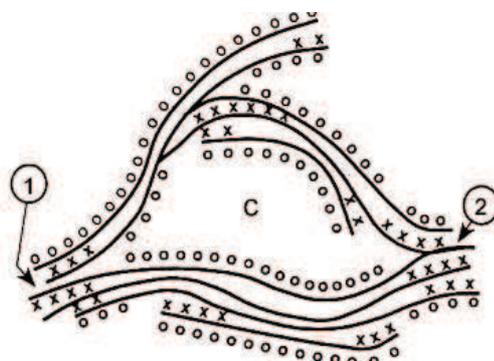


Figure 2.5 Modèle de Feldman et Sereda, (Gaweska, 2004)

- C Pore capillaire
- 1 Passage étroit
- 2 Soudure ou liaison interparticulaire
- X Eau interfeuillet
- O Eau adsorbée
- Feuillets de C-S-H

2.3 Influence des différents paramètres sur la porosité et sa distribution en taille des pores

2.3.1 Influence du rapport Eau/Ciment

Les principaux facteurs qui affectent la porosité de la pâte de ciment hydraté sont le rapport Eau/Ciment et la quantité d'air piégé durant le malaxage. Le rapport Eau / Ciment exerce une grande influence sur la porosité de la pâte de ciment hydraté car il gouverne directement l'espacement initial entre les grains de ciment en suspension dans l'eau de gâchage. Plus le rapport Eau/Ciment est faible, plus, initialement, les grains de ciment sont rapprochés les uns des autres (figure 2.6).

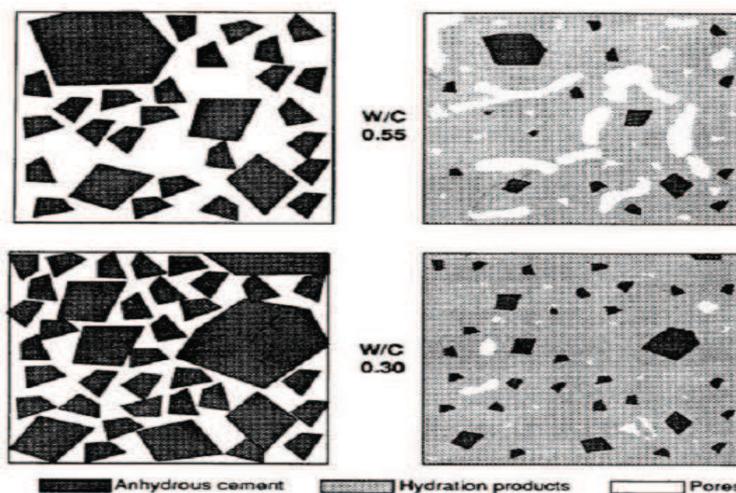


Figure 2.6 Représentation schématique de la pâte de ciment à l'état frais et à l'état durci. (Freddy Yves, 1993)

Les espaces à combler entre les grains de ciment sont moins grands et il y a moins de chance d'avoir un grand vide ne pouvant pas être complètement rempli par les hydrates. Pratiquement, la quantité d'eau nécessaire dans un mélange est toujours très supérieure à celle qui est nécessaire pour l'hydratation du ciment pour qu'il atteigne sa forme finale dans le béton. Une grande partie de l'eau supplémentaire nécessaire dans les mélanges pour les rendre malléables se sera évaporée lorsque le béton atteindra sa forme finale (Freddy Yves, 1993).

En 1994, Baroghel-Bouny a montré que la porosité du matériau dépend de sa teneur en eau initiale. La taille des pores est d'autant plus petite que le rapport E/C est faible. Les pores des gels sont d'autant moins importants que le rapport eau/solide est faible.

En 2009, Hamami a étudié l'effet du rapport E/C sur la distribution des tailles des pores dans les pâtes de ciment (A6-100, A4-100, B6-100 et B4-100) et dans les mortiers (A6-50, A4-50, B6-50 et B4-50). Les résultats sont représentés sur les figures 2.7 et 2.8 ; on constate que les matériaux ayant un rapport E/C=0,4 ont un mode principal de pores plus petit que les pâtes à E/C=0,6 et présentent un plus petit volume de pores, ceci leur donne une plus petite porosité totale (H.N. Atahan et col, 2009). Du fait qu'il y ait moins d'eau dans le mélange quand le E/C diminue, l'espace dans lequel peuvent se former les hydrates est réduit donnant lieu à une formation de CSH de grande densité (V. Baroghel-Bouny, 1994). Les hydrates se forment dans les espaces intergranulaires dont le volume est déterminé par l'eau qu'ils contenaient initialement. Les pores capillaires, résultant de ces espaces intergranulaires, ont une taille qui diminue avec le rapport E/C (V. Baroghel-Bouny, 1994).

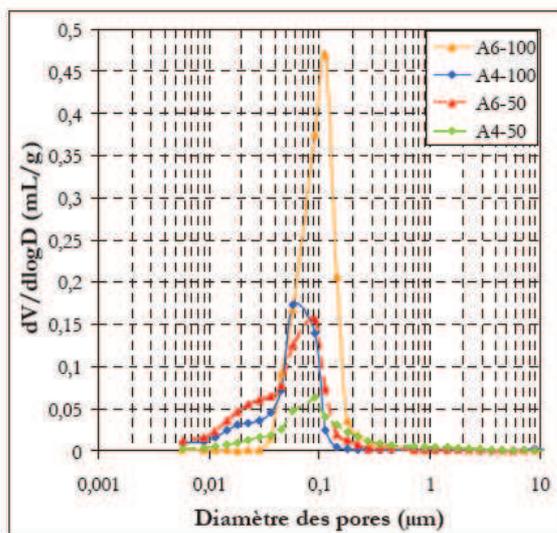


Figure 2.7 Effet du dosage en eau sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment et mortiers ordinaires (A. Hamami, 2009)

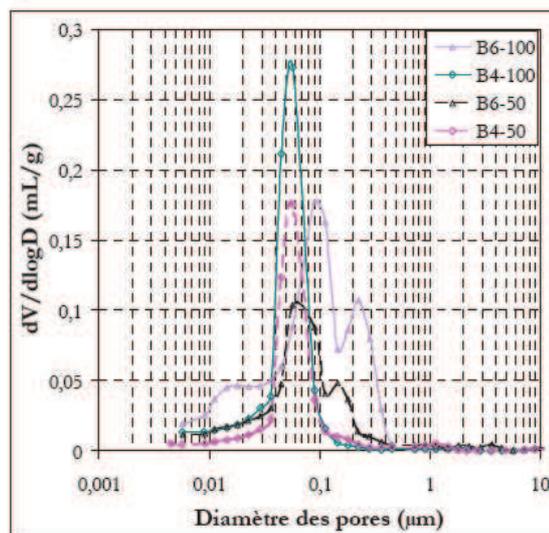


Figure 2.8 Effet du dosage en eau sur la distribution de la taille des pores de pâtes de ciment et mortiers avec addition et superplastifiant (A. Hamami, 2009)

2.3.2 Influence des additions minérales

a- Influence des fillers calcaires

Les fillers calcaires améliorent la distribution des tailles des pores et les propriétés physiques du béton (ouvrabilité et rétention d'eau). L'ajout de filler calcaire réduit la porosité, en effet, la

porosité initiale de ces compositions est plus faible car la proportion volumique de solide est initialement plus importante à cause de l'ajout du filler (H. Farres, 2009).

A. Hamami 2009 a étudié l'effet du filler calcaire sur la distribution des tailles des pores dans les pâtes de ciment avec deux rapports E/C ($E/C=0.6$ et $E/C=0.4$). Pour le rapport $E/C=0.6$ (figure 2.9), le rayon moyen des pores constituant le mode principal de la pâte ordinaire (A6-100) est situé à 113,5 nm alors que celui des pâtes contenant de l'addition minérale (B6-100 et C6-100) est situé à 90,8 nm. Cela est dû à l'occupation par les fines d'une partie des vides intergranulaires réduisant ainsi la taille des pores capillaires. Le volume de cette gamme de pores se trouve aussi diminué par l'ajout de filler calcaire. En revanche, pour les formules à $E/C = 0,4$ (figures 2.10), la même diminution de la dimension des pores qui constituent le mode principal est observée. Cela dit, le filler calcaire donne lieu à des pores capillaires de plus petites dimensions.

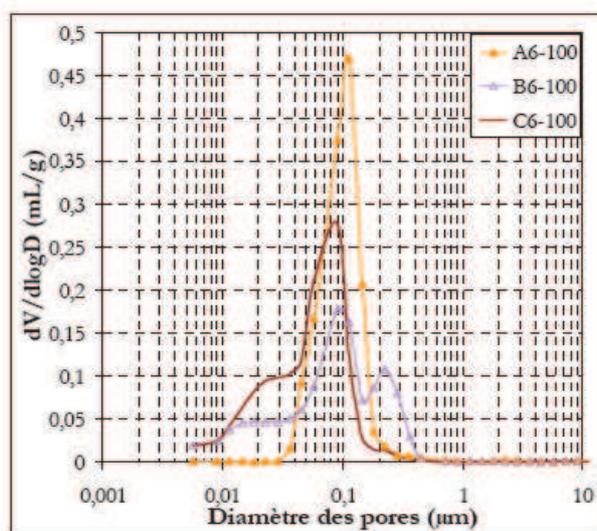


Figure 2.9 Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment à $E/C=0.6$ (A. Hamami, 2009)

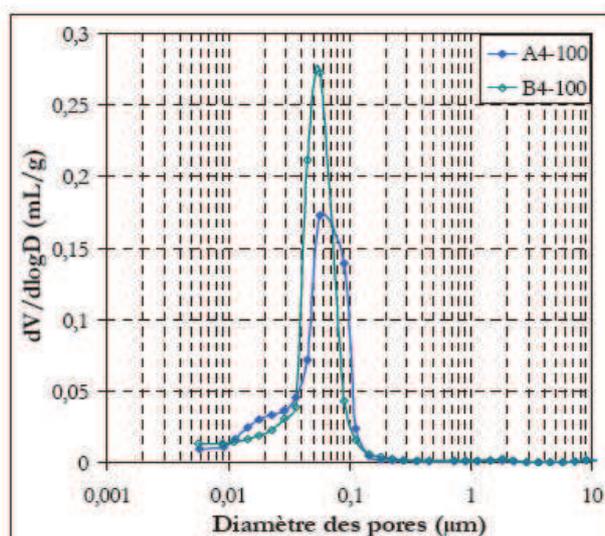


Figure 2.10 Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment à $E/C=0.4$ (A. Hamami, 2009)

b- Influence des cendres volantes et laitiers

La microstructure des matériaux cimentaires s'affine au cours du temps par le tapissage des parois des pores capillaires et des pores créés lors de la disparition de la portlandite par les produits des réactions pouzzolaniques et d'hydratation des laitiers. Cette diminution de la porosité est graduelle, intrinsèque à la cinétique de réaction d'hydratation plus lente en présence d'additions. La réaction d'hydratation du ciment ordinaire étant rapide, sa microstructure prend forme dès les premiers jours contrairement à la pâte de ciment composé (C. Perlot, 2005).

Feldman, 1983 a étudié la distribution porosimétrique de trois pâtes de même rapport E/C ou E/L, à base de ciment ordinaire, de cendres volantes et de laitiers. Aux jeunes âges (jusqu'à 28 jours), la porosité est plus faible pour la pâte de ciment ordinaire. Au cours du temps la porosité diminue dans les trois pâtes traduisant le développement des hydrates. La porosité ne varie plus beaucoup pour la pâte de ciment ordinaire entre 28 jours et un an, contrairement aux pâtes contenant des additions où les réactions d'hydratation sont actives. Au bout d'un an, les pâtes à base de ciment composé présentent de plus faibles porosités.

Hooton, 1984 remarque que les laitiers semblent diminuer la porosité des pâtes de ciment aux jeunes âges plus que les cendres volantes. Il attribue cet effet à l'importante taille de la porosité des cendres volantes qui tant qu'elles n'ont pas réagi, additionnent leur porosité à celle de la pâte.

Les porosités mesurées par intrusion au mercure lors des travaux de Cook et col ou encore Pandey et col, donnent des porosités globales plus importantes pour les pâtes mûres contenant des cendres et/ou des laitiers, que les pâtes à base de ciment ordinaire (Cook et col, 1987), (Pandey et col, 2000). Ceci serait dû à la multiplicité de petits pores : avec 20% de cendres volantes la plupart des pores ont un rayon inférieur à 25nm, mesurables que sous d'importantes pressions d'intrusion de mercure. A cela pourrait s'ajouter un artéfact de mesure (phénomène connu sous le nom de « *bouteille d'encre* ») lié à l'accumulation des produits des réactions pouzzolaniques en bordures d'entrée de gros pores qui seraient ainsi comptabilisés comme des petits pores. Parallèlement, les mesures réalisées aux très jeunes âges révèlent de grandes variations dans les distributions de tailles de pores, surtout pendant les 28 premiers jours quand intervient la segmentation capillaire des pores de plus gros diamètres.

En 2005, C. Perlot a montré que la porosité des mortiers à base de CEM V/A est plus fine que celle des mortiers à base de CEM I et comprend des tailles de petits pores plus variées.

2.3.3 Influence du superplastifiant

La présence de superplastifiant réduit quelque peu la porosité. En effet, le superplastifiant permettant de mieux défloculer les grains de ciment, donne a priori une meilleure hydratation, donc une structure d'hydrates plus dense et une plus petite porosité (E. Sakai et col, 2006).

L'effet du superplastifiant sur la porosité et sa distribution en taille des pores dans les pâtes de ciment pour un rapport E/C=0,45, a été étudié par J.M. Khatib et col 1999. Les résultats trouvés montrent que la présence du superplastifiant dans les matériaux cimentaires, réduit le volume total des pores. Le superplastifiant agit sur les pores de gel. En ajoutant du

superplastifiant dans une pâte de ciment, nous réduisons la quantité de pores de gel contenus dans le matériau (A. Hamami, 2009).

2.3.4 Influence de l'âge du matériau

Au fur et à mesure de sa maturation, l'hydratation d'un matériau cimentaire progresse. Celle-ci est plus ou moins rapide suivant le type de ciment mis en jeu. Cela aura pour conséquence une diminution (de l'ordre de 10% en relatif pour une pâte de ciment CEM I dans les douze premiers mois pour une cure sous eau) sensible du volume poreux global (Al-Otaibi, 2007).

La figure 2.11 montre la diminution de la porosité en fonction de l'âge du béton, préparé par un ciment portland artificiel 42.5 (CEM II), et des bétons intégrant le laitier de haut fourneau avec un rapport Eau/Ciment de 0,48.

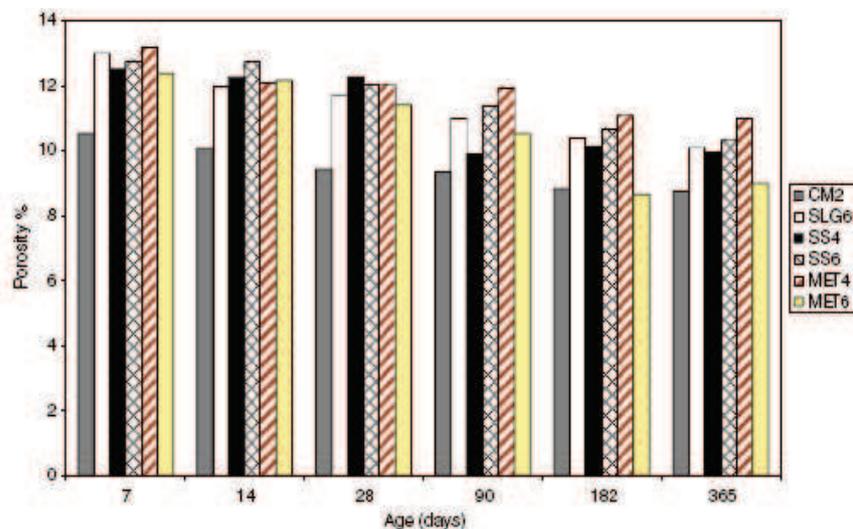


Figure 2.11 L'évolution de la porosité en fonction de l'âge du béton (Al-Otaibi, 2007).

Lors de l'hydratation du ciment, une partie du volume n'est pas remplie par les hydrates, cela correspond aux pores capillaires. Ces pores capillaires sont de formes variées et ils sont en général interconnectés. Cependant, plus l'hydratation avance, plus les pores capillaires se remplissent et donc plus le volume du réseau capillaire se réduit. Plus le rapport E/C est grand et plus le volume capillaire est grand à un âge donné, puisqu'il faut plus d'hydrates pour combler les vides. Mais, la continuité des capillaires peut être interrompue grâce aux produits d'hydratation qui viennent colmater les pores. Autrement dit, plus le rapport E/C est grand, plus le temps requis pour interrompre la continuité des capillaires est grand. Les conditions et le temps de mûrissement sont donc des facteurs importants car c'est la densité des hydrates qui va influencer sur l'interconnectivité des pores capillaires.

En général, la porosité du béton diminue et la résistance augmente avec l'âge tant et aussi longtemps que les grains non hydratés de ciment continuent à former des produits d'hydratation (Freddy Yves, 1993).

Le degré d'hydratation nécessaire pour interrompre la continuité du réseau capillaire dépend du rapport E/C initial. Le tableau 1.2 donne l'âge de la pâte de ciment au moment où cette interruption se produit pour un E/C supérieur à 0.70, le réseau des capillaires reste continu quel que soit l'âge de la pâte de ciment.

Tableau 2.1 Temps nécessaires pour que le réseau capillaire ne soit plus interconnecté (Freddy Yves, 1993)

Rapport E/C massique	Temps requis
0.40	3 jours
0.45	7 jours
0.50	14 jours
0.60	6 mois
0.70	1 an
>0.70	impossible

Durant le processus d'hydratation, les hydrates se déposent au fur et à mesure sur les parois des pores. Leurs volumes molaires sont inférieurs à la somme des volumes molaires du ciment et de l'eau. Une autre contraction volumique est provoquée par l'autodessiccation suite à une consommation progressive de l'eau contenue dans les pores. Ceci explique la diminution de la porosité durant l'hydratation.

L'influence du temps d'hydratation est montrée sur la figure 2.12. On remarque, sur cette figure, la diminution de la porosité totale avec le temps ainsi que la disparition des gros pores et par conséquent, le changement de la distribution de la taille des pores qui contrôlent la perméabilité, la résistance d'une pâte de ciment durcie.

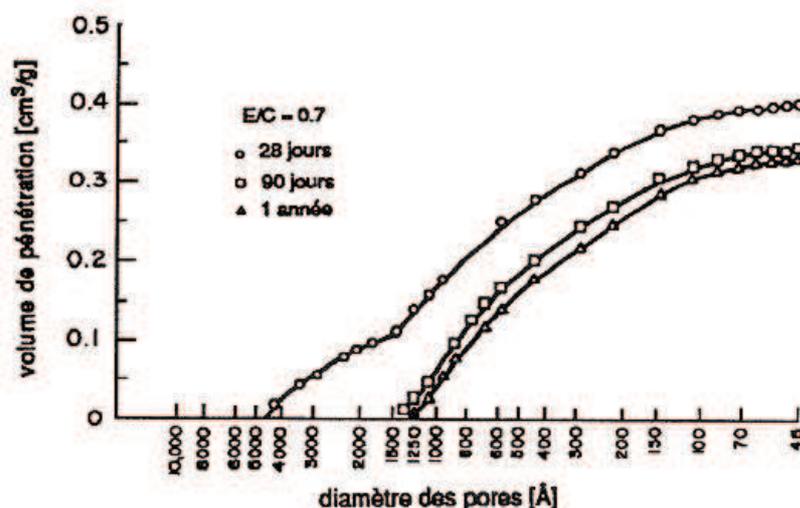


Figure 2.12 Distribution de la taille de pores des pâtes de ciment hydratées à 28 jours, 90 jours et une année mesurée par prosimètre au mercure (Freddy Yves, 1993)

En 2009, Mamouri a suivi l'évolution de la porosité des pâtes de ciment ainsi ses propriétés mécaniques en vue de comprendre l'influence du paramètre temps sur son développement microstructural. Les résultats obtenus montrent que l'âge des pâtes de ciment et le mode de cure ont un effet sur le développement microstructural.

2.3.5 Influence de la température

P. Kalifa et col 1998, et A. Noumowé et col 1995, attribuent l'augmentation de porosité en fonction de la température, à l'augmentation du volume total du béton au départ de l'eau liée

et à la microfissuration engendrée par la dilatation différentielle entre la pâte et les granulats. A. Noumowé et col 1996, mettent par ailleurs en évidence par des mesures de porosité au mercure une augmentation de la taille des pores à partir de 120° C. C. Gallé et col 2001, attribuent l'évolution de la porosité à la génération de pores capillaires plus larges. Leur apparition est due au départ de l'eau adsorbée des pores capillaires et au départ de l'eau liée des hydrates de la pâte de ciment. Les mêmes auteurs, observent également des macropores qui sont liées aux microfissures observées à la surface des éprouvettes chauffées à 250° C minimum.

Ye et col 2001, attribuent l'augmentation de la porosité à la décomposition des CSH et de la portlandite. Leur transformation entraîne la destruction des hydrates et crée une porosité additionnelle par le biais de l'altération du réseau poreux

H. Fares 2009 a étudié l'effet de la température sur l'évolution de la porosité des bétons autoplaçants, les résultats trouvés montrent que la porosité augmente avec l'augmentation de la température (figure 2.13).

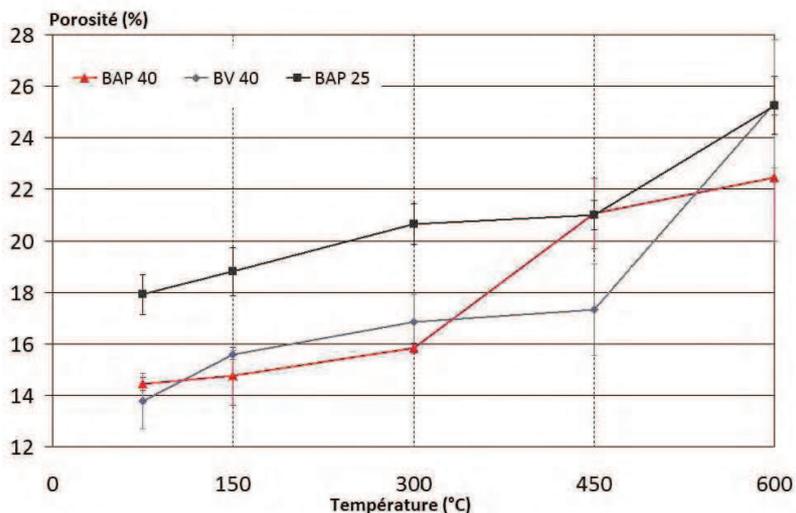


Figure 2.13 Variation de la porosité en fonction de la température (H. Fares, 2009)

2.3.6 Influence du volume élevé de pâte

La pâte est la phase poreuse du béton, sa proportion dans le matériau a aussi des effets sur les propriétés de transfert. Par conséquent, il est à priori nécessaire de prendre en compte la proportion de pâte vis à vis de la durabilité.

Hamami et col 2007 ont évalué l'influence du volume de pâte des Bétons Autoplaçants (BAP) sur la distribution des tailles des pores. Cinq mélanges avec différents volumes relatifs de pâte (100%, 65%, 55%, 45% et 35%) ont été étudiés. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure 2.14 ; cette dernière révèle que les mélanges étudiés ont un même mode principal de réseau de pores, indépendamment du volume de pâte (quand la composition de la pâte est pratiquement identique, ce qui exclut le mélange à 35% de cette analyse). Les mélanges avec les granulats possèdent un deuxième réseau de pores, pour lequel les tailles des pores sont plus grandes que celles de la pâte seule. Ce deuxième réseau est plus ou moins connecté en fonction de la percolation de l'auréole de transition, donc du volume de pâte (Winslow et col, 1994).

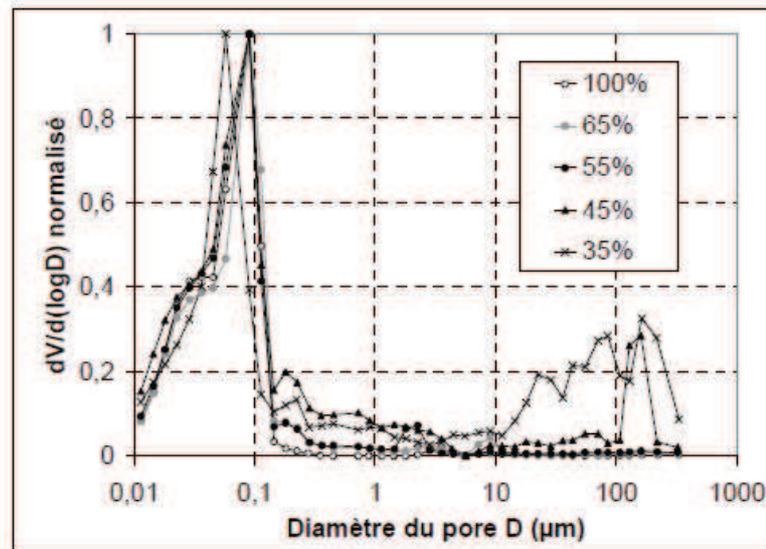


Figure 2.14 Distribution normalisée des pores en fonction de la proportion en pâte
(A. Hamami et col 2007)

2.4 Techniques de caractérisation

2.4.1 Porosimétrie à l'eau

Cette méthode permet une estimation de la porosité globale. La procédure décrite ici est celle proposée par l'AFPC–AFREM (AFPC-AFREM, 1997). Elle se base sur la saturation à l'eau (de masse volumique ρ_{eau}) sous vide d'un échantillon prélevé sur le matériau cimentaire étudié. Le volume total de l'échantillon $V_{éch}$ est obtenu soit en connaissant ses dimensions exactes ou par pesée hydrostatique. L'échantillon est saturé et pesé, soit $M_{éch.sat}$ sa masse humide. Il est ensuite séché à une température de 60°C, 80°C ou 105°C. La masse sèche de l'échantillon est notée $M_{éch.sec}$. La porosité à l'eau, ε_{eau} , est donc donnée par la relation (2.10) suivante :

$$\varepsilon_{eau} = \frac{M_{éch.sat} - M_{éch.sec}}{\rho_{eau} \cdot V_{éch}} \quad 2.10$$

2.4.2 Porosimétrie par intrusion de mercure « PIM »

La porosimétrie au mercure est basée sur la loi capillaire régissant la pénétration de liquide dans de petits pores. Cette loi, dans le cas d'un liquide non mouillant comme le mercure, et de pores cylindriques, est exprimée par l'expression (2.11) de Laplace.

$$D = \left(\frac{1}{P}\right) \cdot 4 \cdot \gamma \cdot \cos\varphi \quad 2.11$$

Où : D est le diamètre des pores [m] ;

γ est la tension superficielle [N/m];

φ est l'angle de contact en degrés entre le mercure et la paroi solide ;

P est la pression exercée sur le mercure [MPa].

En effet, les propriétés du mercure engendrent une surface de contact, supposée minimum, entre le mercure et le solide, et par conséquent donne au mercure le plus grand rayon de courbure possible associé à une pression donnée (figure 2.15). Une augmentation de la pression exercée sur le mercure décale l'équilibre entre la tension superficielle et la surface

de contact vers un plus petit rayon de courbure de mercure. Quand ce rayon de courbure du mercure devient égal à celui d'une entrée de pore, le mercure pénètre alors le pore et remplit son volume.

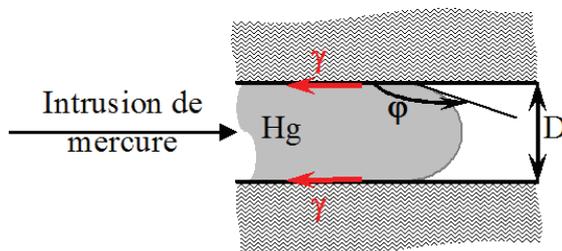


Figure 2.15 Schéma explicatif de l'intrusion de mercure dans un pore

La tension superficielle γ du mercure varie avec sa pureté, la valeur couramment utilisée est de 0,00485 N/cm. L'angle de contact ϕ entre le mercure et le solide poreux varie selon la composition du solide. Une valeur de 130° est utilisée en absence d'informations spécifiques.

La technique consiste à mettre un petit échantillon de matériau d'environ 1cm^3 à 2cm^3 sous vide en présence de mercure. On applique une pression P que l'on augmente par incréments et on mesure le volume cumulé de mercure $V(P)$ entrant dans l'échantillon à chaque incréments. Le diamètre moyen D_p de la classe de pores envahis est proportionnel à la tension superficielle γ et inversement proportionnelle à la pression d'injection de mercure P (équation 2.11).

On obtient ainsi la courbe d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores investis $V(D_p)$. Par différentiation logarithmique, on dispose aussi de la courbe de distribution poreuse qui met en évidence les modes poreux caractéristiques de la microstructure. Le point d'inflexion de la courbe $V(D_p)$ permet d'identifier le diamètre critique D_c de percolation du mercure, c.à.d. le diamètre minimum des pores qui forment un chemin continu (dit amas infini) d'écoulement à travers toutes les régions de l'échantillon. La Figure 2.16 montre une courbe de mesure de la distribution de la taille des pores par porosimétrie au mercure (O. Amiri et col, 2005).

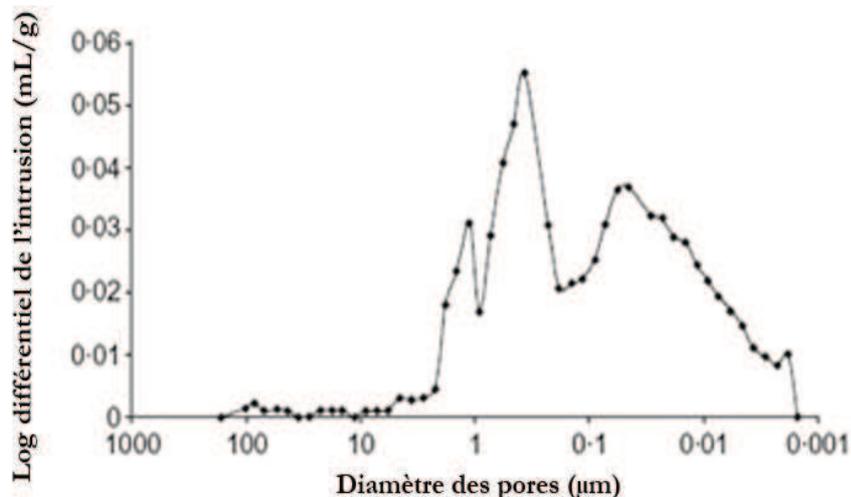


Figure 2.16 Distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure PIM sur un mortier (O. Amiri et col, 2005).

La porosimétrie par intrusion de mercure permet l'investigation de la structure mésoporeuse (diamètre des pores comprise entre 2 nm et 50 nm) et macroporeuse (diamètre supérieures à 50 nm) du béton durci et également de ses constituants. Cette technique ne permet pas de détecter les pores présents dans le gel de CSH dont le diamètre est inférieur à 2 nm (F. de Larrard, 2002).

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique très utilisée pour caractériser un matériau poreux. Elle ne fournit qu'une représentation simplifiée de la microstructure puisque les pores sont assimilés à des pores cylindriques. D'autre part, cette technique donne uniquement accès aux diamètres d'entrée de pores et ne prend pas en compte les diamètres plus grands se trouvant justes après comme le montre la figure 2.17. L'estimation de la taille de pores se basant sur la pression d'injection de mercure qui est augmentée par incréments, la pression nécessaire pour pénétrer un pore de grand diamètre se trouvant à la suite d'un pore de diamètre plus petit est la même que celle qui permet de passer à travers ce petit diamètre, et par conséquent ce grand diamètre n'est pas pris en compte dans le calcul. S. Diamond et col, 1993 ainsi que S. Diamond, 2000 ont effectué une analyse critique de l'essai allant dans ce sens, notamment par comparaison à la microscopie électronique à balayage. Pignat et col, 2005 montrent de même, à l'aide d'images 3D, que la distribution porale déterminée par intrusion de mercure est différente de la distribution porale calculée par analyse d'image.

Il n'en demeure pas moins que la porosimétrie par intrusion de mercure est l'un des principaux outils de caractérisation des matériaux poreux, intéressant pour la comparaison de différents matériaux.

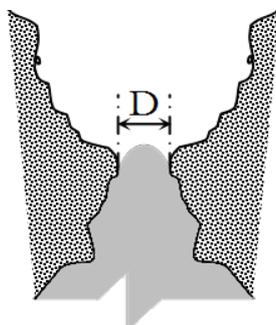


Figure 2.17 Diamètre mesuré par le porosimètre au mercure.

2.4.3 Porosimétrie par isothermes de désorption

L'essai d'isotherme de désorption consiste à placer un échantillon de matériau cimentaire préalablement saturé dans une ambiance à humidité relative fixée et à température constante. L'évolution de la masse est suivie jusqu'à stabilisation, suite à quoi l'humidité relative de l'ambiance est diminuée. Puis l'opération est répétée en diminuant à chaque fois l'humidité relative jusqu'à séchage complet de l'échantillon à une humidité relative de 0%. V. Baroghel-Bouny, 2006 propose de considérer que l'échantillon est sec après stabilisation de sa masse dans une ambiance à 3% d'humidité relative. Une fois que les différents paliers correspondant aux humidités relatives imposées sont enregistrés, on peut calculer la teneur en eau ainsi que le degré de saturation de l'échantillon correspondant à chaque humidité relative imposée. La masse sèche peut aussi être obtenue par séchage de l'échantillon à l'étuve à une température de 80° C voir de 105° C.

Une estimation de la distribution de la taille des pores peut se faire à partir des isothermes de désorption avec la formule de Kelvin et l'équation de Laplace (B. Johannesson et col, 2001).

On admet que la pression capillaire P_{cap} est liée au rayon de courbure moyen r_{cap} du liquide capillaire condensé, à travers la constante γ_a du matériau, qui représente la tension superficielle de l'eau adsorbée (ou également de l'énergie extérieure). Cette relation (2.18) est donnée par l'équation de Laplace (B. Johannesson et col, 2001) :

$$P_{cap} = \frac{2\gamma_a}{r_{cap}} \quad 2.18$$

Où la pression capillaire est donnée par la relation (2.19), en fonction des densités massiques, de l'eau adsorbée ρ_a , de la vapeur ρ_v et de la vapeur saturante ρ_{vs} et de la température θ .

$$P_{cap} = -\frac{\rho_a R \theta}{M_v} \ln\left(\frac{\rho_v}{\rho_{vs}}\right) \quad 2.19$$

Où M_v et R sont respectivement la masse molaire de la vapeur et la constante des gaz parfaits.

Le rayon moyen du pore exprimé en tenant compte des différents angles d'humidification α entre le liquide et le matériau ainsi que de la tension superficielle γ_a , est donné en fonction de l'humidité relative « HR » par l'expression (2.20):

$$r_{pore} = -\frac{2.M_v.\gamma_a.\cos(\alpha)}{\rho_a.R.\theta.\ln(HR)} \quad 2.20$$

Il est à noter que lorsque l'humidité relative est faible, l'eau n'agit pas nécessairement comme un liquide capillaire condensé. Par conséquent, l'utilisation de l'expression (2.20) devrait être limitée aux humidités relatives moyennes et élevées.

2.5 Conclusion

La pâte de ciment est un bon exemple de matériau nanostructuré et désordonné. Elle possède des pores de géométrie aléatoire, interconnectés ou non par des voies plus ou moins tortueuses. Les pores de la pâte de ciment durcie peuvent être regroupés en deux familles principales : pores capillaires et pores des hydrates.

Les pores capillaires sont des cavités de forme variable qui sont initialement des espaces remplis d'eau. La taille des pores capillaires varie conventionnellement entre 2 nm et 10 μ m. Les hydrates se composent des phases cristallines (portlandite, AFm, AFt) et des C-S-H. Les C-S-H, représentant de 50 à 70% en volume des hydrates formés, consistent en une phase très faiblement cristallisée possédant en eux-mêmes une « sous-structure » porale. Cette « sous-structure », encore mal connue, est le sujet de nombreuses discussions et rend difficile la caractérisation des matériaux cimentaires. Pour cette raison, plusieurs approches ont été développées afin de décrire leur composition chimique ainsi que leur façon de s'arranger. En termes de taille, les pores de cette « sous-structure » sont de 0,5 nm environ.

La porosité et sa distribution en taille des pores d'une pâte de ciment dépendent fortement des paramètres de formulation (Rapport E/C, additions minérales, superplastifiant etc. ...), où on remarque que plus le rapport E/C est faible, plus la porosité est faible, aussi la distribution de la taille des pores est affectée par le rapport E/C. La présence des additions minérales dans un matériau cimentaire (pâte, mortier et béton), a un effet remarquable soit

sur la porosité totale ou sur sa distribution porale. L'ajout des fillers calcaire réduit la porosité totale, et aussi affecte la distribution de la taille des pores par la diminution de la taille des pores capillaires. Les cendres volantes et les laitiers des hauts fourneaux, ralentissent l'hydratation du ciment au cours des premiers jours, de ce fait la porosité des pâtes formées est supérieure à celle de la pâte à base de ciment portland. A long terme (entre 6 mois et un an de cure humide), les réactions pouzzolaniques prennent place et renforcent le développement de la microstructure pour la rendre plus dense.

Les techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation texturale des pâtes de ciment durcies sont la porosimétrie à l'eau, porosimétrie à mercure et porosimétrie par isothermes de désorption. La porosimétrie à l'eau permet de connaître la masse volumique apparente et la porosité totale du matériau. En réalité, la porosité totale ici correspond à la porosité accessible à l'eau, soit jusqu'aux pores de 0,5 nm de diamètre (Galle, 2001). La porosimétrie à mercure est une technique permettant de caractériser des matériaux possédant des pores de quelques nanomètres à plusieurs millimètres, par injection de mercure dans son réseau poreux. Les isothermes de sorption (adsorption ou désorption) d'eau sont les courbes donnant les valeurs à l'équilibre thermodynamique de la teneur en eau (évaporable) du matériau en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant pour une température fixée.

Chapitre 3

Caractérisation des pâtes autoplçantes à l'état frais (Matériaux, Méthodes et résultats)

3.1 Introduction

Le travail présenté dans ce chapitre a pour objectif de caractériser des pâtes autoplacantes à l'état frais avec différents pourcentages d'ajouts minéraux (filler et pouzzolane). Cette caractérisation est effectuée par l'essai d'étalement au mini-cône.

Dans cette partie, nous exposons dans un premier temps les caractéristiques des matériaux utilisés pour la préparation des pâtes de ciment, il s'agit du ciment (C), des fillers calcaires (F), de la pouzzolane naturelle (P), du superplastifiant (Sp) et de l'eau (E). Nous présentons par la suite le mode expérimental ainsi que le matériel utilisé pour la caractérisation des pâtes autoplacantes à l'état frais. Nous terminons par la présentation et l'interprétation des résultats des essais d'étalement au mini-cône effectués sur les différents mélanges.

3.2 Matériaux utilisés

3.2.1 Ciment

Le ciment est de type Portland CEM II /A 42,5 qui répond à la norme Algérienne NA 44, de la Société des Ciments de Béni-Saf. Sa composition chimique est résumée dans le tableau 3.1, l'analyse chimique de ce ciment a été effectuée au niveau de la cimenterie de Béni-Saf. Ce ciment se caractérise par une très forte teneur en chaux et en silice et à contrario par une très faible teneur en Al_2O_3 . Il est important de signaler qu'une proportion d'environ 12% de pouzzolane naturelle est additionnée au clinker lors de la fabrication de ce ciment composé.

Tableau 3.1 Composition chimique du ciment de Béni Saf CEMII/A 42,5

Composition chimique	Teneur en pourcentage (%)
SiO_2	27.97
Al_2O_3	5.43
Fe_2O_3	3.05
CaO	56.37
MgO	0.71
K_2O	0.43
Na_2O	0.30
SO_3	2.53
CaO libre	0.75
Résidus insolubles R.I	9.11
Perte au feu	3.11

Le tableau 3.2 représente la composition minéralogique de ce ciment, cette composition est obtenue en utilisant la formule de Bogue avec des corrections car le ciment utilisé contient de la chaux libre CaO_{libre} et des impuretés (résidus insolubles R.I.)

Tableau 3.2 Composition minéralogique de ciment de Béni Saf CEMII/A 42.5

Composants	Teneur en pourcentage (%)
C_2S	6.91
C_3S	66.89
C_3A	2.23
C_4AF	15.32
$C\bar{S}$	2,94

$$C_3S = 4,071CaO - 7,6024 SiO_2 - 1,429 Fe_2O_3 - 6,7187 Al_2O_3 \quad 3.1$$

$$C_2S = -3,071CaO + 8,6024 SiO_2 + 1,0785 Fe_2O_3 + 5,068 Al_2O_3 \quad 3.2$$

$$C_2A = -1,692 Fe_2O_3 + 2,650 Al_2O_3 \quad 3.3$$

$$C_4AF = 3,0432 Fe_2O_3 \quad 3.4$$

$$C\bar{S} = 1,7 SO_3 \quad 3.5$$

Les corrections sont les suivantes :

$$CaO = CaO_{tot} - CaO_{libre} - 0,7SO_3 \quad 3.6$$

$$SiO_2 = SiO_2 - R.I. \quad 3.7$$

Tableau 3.3 Propriétés physico – mécaniques du ciment (O. Taleb, 2009)

Surface spécifique Blaine (cm²/g)	3598
Masse volumique apparente (kg/m³)	0,98
Masse volumique absolue (kg/m³)	3,071
Consistance (%)	25,3
Expansion à chaud (mm)	1
Début de prise (mn)	217
Fin de prise (mn)	280
Refus sur un tamis de 100µm (%)	1
Résistance à la flexion	
02 jours (bars)	26,91
07 jours (bars)	63,18
28 jours (bars)	78,39
Résistance à la compression	
02 jours (bars)	123,15
07 jours (bars)	343,75
28 jours (bars)	453,12

3.2.2 Fillers calcaires

Les fillers calcaires proviennent de la carrière de l'Entreprise Nationale Algérienne des Granulats (E.N.G). La roche est de nature calcaire dolomitique. Sa composition chimique est résumée dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Propriétés chimiques des fillers calcaires

Eléments	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	CO ₃	Anhydrite carbonatée	Eau de combinaison	Perte au feu
Min %	4,73	33,81	18,59	0,49	93,64	41,2	0,49	41,69
Max %	5,64	34,09	20,06	0,54	96,97	42,67	0,56	43,23
Moy %	5,18	33,95	19,32	0,51	95,30	41,93	0,52	42,46

Les fillers calcaires présentent une densité absolue 2,72 et une surface massique 2900 cm²/g.

3.2.3 La pouzzolane naturelle

La pouzzolane naturelle utilisée d'origine volcanique est extraite du gisement de Bouhamidi situé à 2,5 km de Béni-Saf, dans l'ouest algérien. Ce gisement se présente sous forme d'une montagne appelée El-Kalcoul dont la cote absolue est de 236m (N. Belas et col, 2003).

Cette pouzzolane se trouve en quantités considérables et mérite d'être valorisée. Les pouzzolanes naturelles sont des roches habituellement constituées de scories volcaniques basaltiques. Elles sont essentiellement composées de silice et d'alumine. Elles sont assez largement utilisées en génie civil, principalement à cause de leur faible coût et de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes qu'elles peuvent développer dans les matériaux cimentaires.

Cette addition minérale se caractérise par une très forte teneur en silice et en alumine et une finesse de mouture élevée par rapport à celle du ciment utilisé et de fillers calcaires.

Tableau 3.5 Analyse chimique de la pouzzolane naturelle (N. Belas et col, 2003)

Eléments	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl
Teneurs (%)	45,67	8,98	3,45	15,10	10,14	0,4	0,68	0,19	Nul

Tableau 3.6 Caractéristique physiques de la pouzzolane naturelle (N. Belas et al, 2003)

Masse volumique apparente (g/cm³)	0,95
Masse volumique absolue (g/cm³)	2,85
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	4500

3.2.4 L'adjuvant

Le superplastifiant utilisé est désigné sous l'appellation (SUPERIOR RM 34), c'est un superplastifiant, haut réducteur d'eau destiné pour la confection des bétons de très haute qualité. Il est conçu à base de poly carbones de silicates modifiés, et il est compatible avec tous les types de ciments. Les caractéristiques de cet adjuvant, sont représentées dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 Caractéristiques du superplastifiant (SUPERIOR RM 34)

Aspect	Couleur	Densité	Ph	Teneur en chlorures	Extrait sec
Liquide	Miel	1,05 ± 0,03	4 à 5	≤ 0,1%	26%± 0,2

3.2.5 L'eau

Pour la confection des différentes pâtes, nous avons utilisé l'eau distribuée par le réseau du service public de la Daira de Chetouane appartenant à la ville de Tlemcen (Algérie). Les résultats de l'analyse chimique de cette eau sont présentés dans le tableau 3.8. Ils répondent aux prescriptions de la norme XP P 18-303 et NF EN 1008 (IDC P 18-211), (2003).

Tableau 3.8 Composition de l'eau de gâchage (mg/l) (S.M.A. Boukli, 2009)

Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	CO ₃	NO ₃	pH	T (° C)
74.4	49	40	5	95	170	300	42.3	7.5	17.1

3.3 Matériel et méthode expérimentale

3.3.1 Essai au mini-cône

Afin de pouvoir caractériser différentes pâtes autoplacantes avec plusieurs pourcentages d'ajouts minéraux (filler calcaire et pouzzolane naturelle), et aussi étudier l'influence des ajouts minéraux sur l'ouvrabilité des pâtes de ciment, nous avons utilisé un matériel de mesures rhéologiques simple, il s'agit du mini-cône qui nous permet de mesurer les diamètres d'étalement.

Ce mini-cône consiste à faire un essai d'affaissement sur une très petite quantité de pâte de ciment comme indiqué sur la figure 3.1. La procédure usuelle d'utilisation de cet essai est décrite ci-dessous.

La quantité de liant utilisée est de 200g, l'ajout de superplastifiant est fait selon la méthode dite de la simple introduction. Le malaxage au premier temps est effectué à la main ensuite il faut utiliser un malaxeur à mortier de laboratoire ou un batteur électrique de cuisine (P. C. Aïtcin, 2001).

Nous présentons dans le tableau 3.9, la procédure expérimentale utilisée pour le malaxage de toutes les pâtes cimentaires.

Tableau 3.9 Procédure de malaxage des pâtes de ciment (P. C. Aïtcin, 2001)

Instant	Etape	Duré malaxage
-	Ajout E et SP	
T ₀	Ajout du (C + F) ou (C + P)	150 s
T ₀ + 150	Arrêt et raclage du bol	15 s
T ₀ + 165	Reprise du malaxage	60 s
T ₀ + 225	Fin du malaxage	

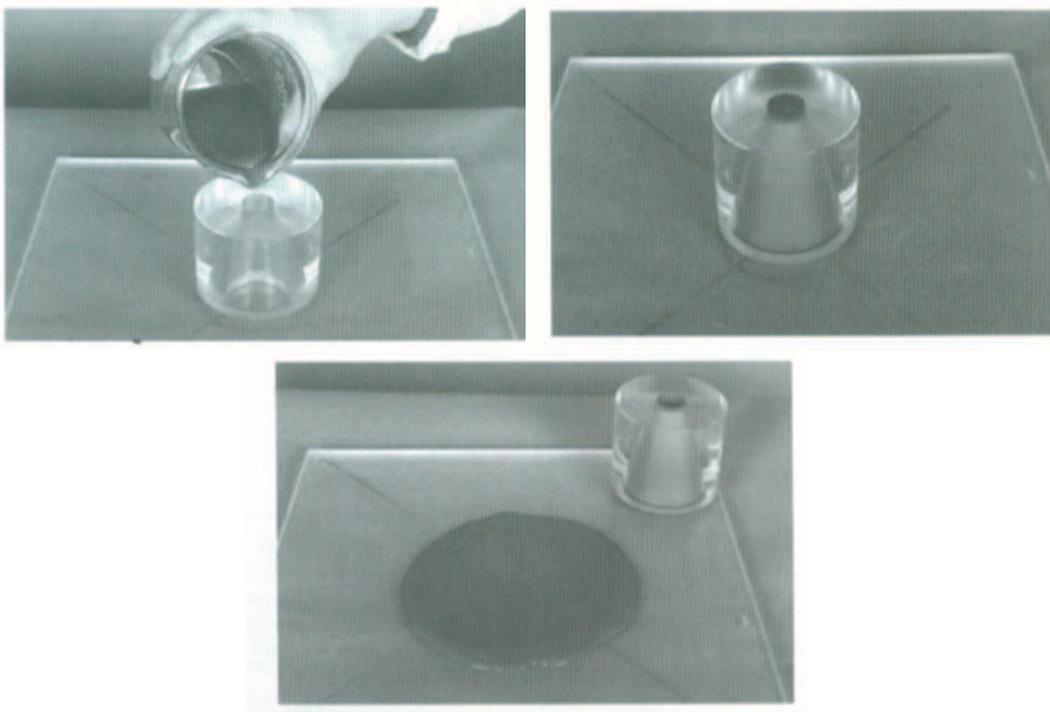
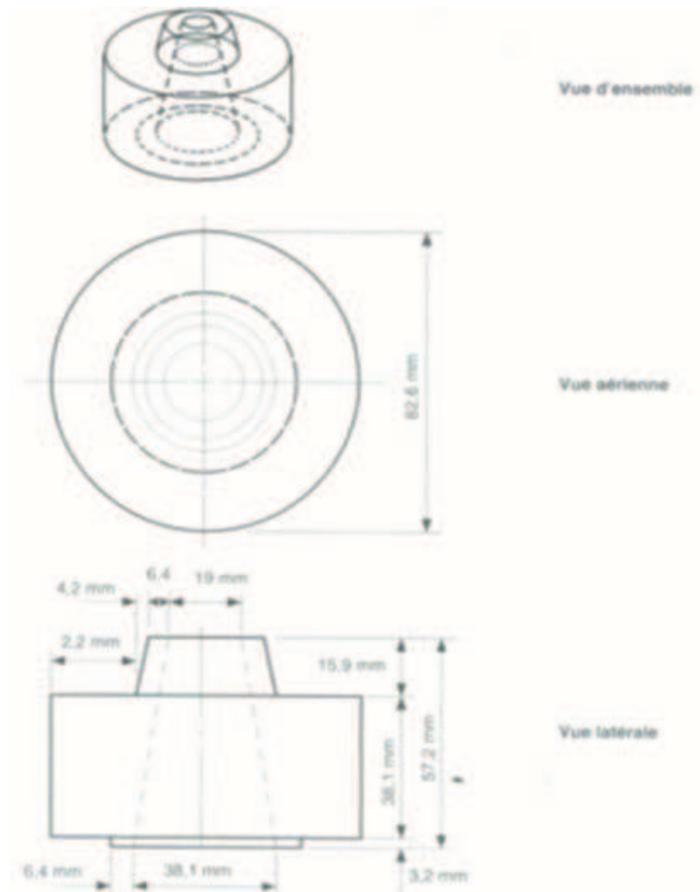


Figure 3.2 Essai de mini-affaissement

Cet essai servira essentiellement à la détermination des diamètres d'étalement (moyenne des deux diamètres perpendiculaires) sur une plaque métallique horizontale. Une attention

particulière a été donnée au paramètre temps, parce que les diamètres moyens ne seront plus représentatifs s'ils sont mesurés à des instants différents, pour cela et pour toutes les pâtes, les mesures des diamètres d'étalement sont effectuées après une minute du début de l'étalement. Le but des mesures des diamètres d'étalement par le mini-cône est d'obtenir des compositions de pâtes avec plusieurs pourcentages d'ajouts minéraux (filler calcaire et la pouzzolane naturelle) ayant un faible seuil de cisaillement (le diamètre d'étalement au mini-cône doit être supérieur à 14cm), bien sur il ne faut pas que ces pâtes présentent une ségrégation à la fin du malaxage (M.El Barrak, 2005).

3.3.2 Compositions des pâtes de ciment

Les compositions des différentes pâtes sur les quelles les mesures des diamètres d'étalement au min-cône ont été effectuées sont consignées dans le tableau 3.10. Le rapport E/L a été fixé à 0,45 pour tous les mélanges, ce rapport ($E/L=0,45$), est souvent utilisé pour la formulation des bétons autoplacants. Le dosage du superplastifiant se situe dans l'intervalle recommandé par le fabricant (0,6 - 1,2%). Le ciment a été substitué par la pouzzolane de Béni-Saf ou par les fillers calcaires à 10%, 15%, 20%, 25% et 30% de la masse du liant.

Tableau 3.10 Compositions des pâtes étudiées

Ciment (%)	90	85	80	75	70
Filler calcaire ou pouzzolane en substitution au ciment (%)	10	15	20	25	30
Eau/Liant (E/L) (%)	0,45				
Superplastifiant (Sp)(%)	0,6 - 0,7 - 0,8 - 0,9 - 1 - 1,1 - 1,2				

La figure 3.3 donne les étapes de l'approche expérimentale utilisée pour la confection des pâtes de ciment. Pour un dosage fixe de filler calcaire ou de pouzzolane naturelle, le dosage en superplastifiant varie comme indiqué sur le tableau 3.10, tout en gardant le rapport E/L constant et égal à 0,45. Donc le nombre total des pâtes étudié est de 70 pâtes.

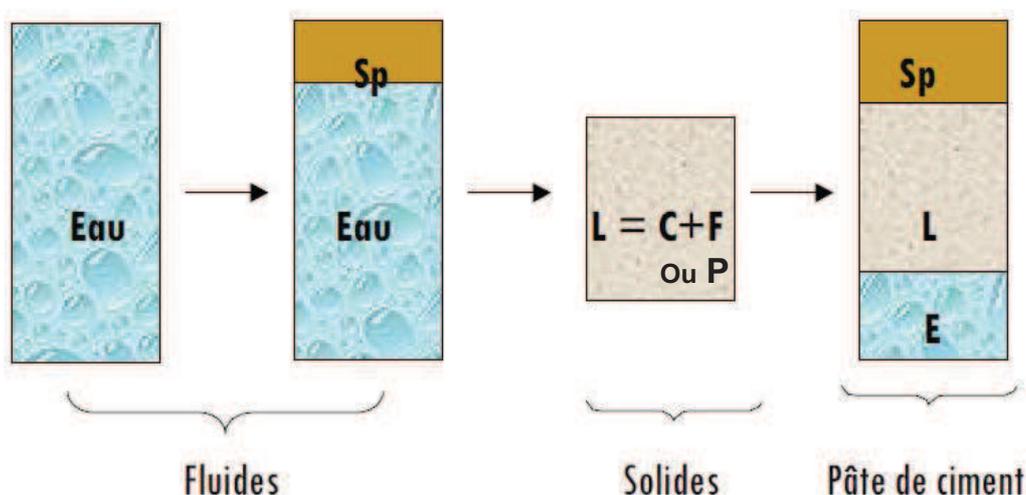


Figure 3.3 Approche expérimentale utilisée

3.3.3 Consistance des pâtes de ciment : aspect visuel

Une observation visuelle est effectuée sur tous les mélanges ainsi qu'une inspection manuelle avec la truelle, destinées à noter l'aspect de la pâte. Nous avons rejeté tous les mélanges qui présentent une ségrégation.

La ségrégation peut être observée lors de l'essai au mini-cône par un halo de laitance en périphérie de la galette. La ségrégation peut également être observée en versant le mélange dans un bol : une partie très concentrée peut se décanter à la partie inférieure du mélange, et une phase liquide blanchâtre peut surnager le mélange.

La figure 3.4 (A) montre que la pâte formée est plastique. Pour la figure 3.4 (B) contrairement à la précédente, la pâte peut s'écouler mais présente une ségrégation dans le pourtour de la galette formée par la pâte. Sur la figure 3.4 (C), nous remarquons que les mélanges s'écoulent facilement, et ne présentent pas une ségrégation.



(A)



(B)



(C)

Figure 3.4 Aspect visuels des pâtes élaborées

3.4 Résultats et discussions

Nous présentons dans cette partie, les résultats des essais au mini-cône effectués sur les différents mélanges. L'analyse des résultats conduira à comprendre l'effet des fillers calcaires et la pouzzolane naturelle sur l'écoulement des pâtes autoplacantes.

Les figures 3.5 et 3.6 donnent les résultats des essais au mini-cône effectués sur les différentes pâtes.

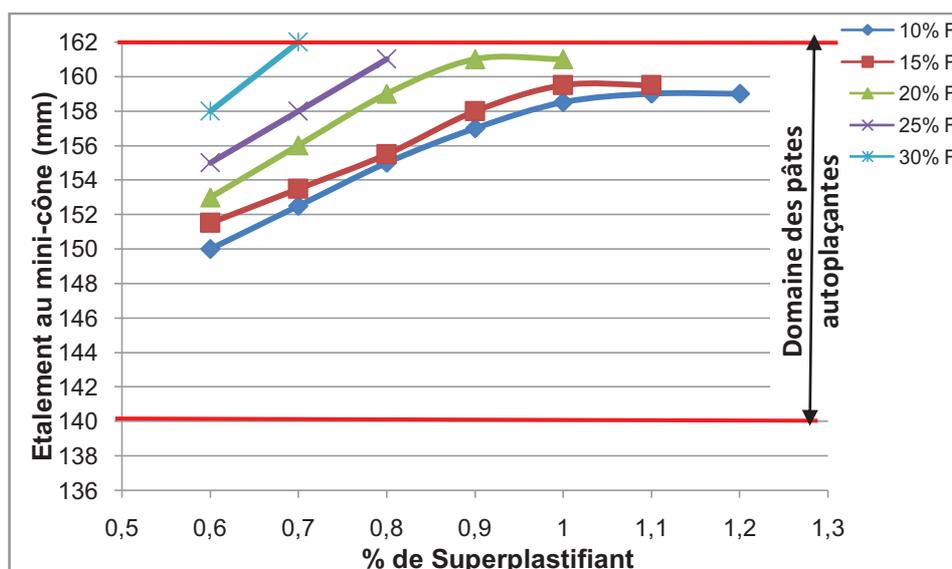


Figure 3.5 Evolution du diamètre d'étalement au mini-cône en fonction du dosage en superplastifiant pour les pâtes contenant des fillers calcaires

Pour les pâtes contenant des fillers calcaires, les résultats sont présentés sur la figure 3.5. Les points relatifs à 30% de fillers (avec $Sp \geq 0,8\%$), à 25% de fillers (avec $Sp \geq 0,9\%$), à 20% de fillers (avec $Sp \geq 1,1\%$) et à 15% de fillers (avec $SP=1,2\%$), ne sont pas représentés sur la courbe (figure 3.5), à cause de la présence de ségrégation.

Nous remarquons que l'ajout de 30% de fillers calcaires dans une pâte de ciment, nous a permis d'obtenir un diamètre d'étalement égal à 162mm, avec un faible dosage de superplastifiant ($Sp=0,7\%$).

L'introduction des dosages élevés de fillers calcaires ($\geq 25\%$) dans des pâtes cimentaires, diminue la stabilité des pâtes de ciment (apparition de la ségrégation), même avec des dosages moyens de superplastifiant ($SP \geq 0,9\%$).

Nous remarquons aussi que l'augmentation du dosage des fillers calcaires contribue à la diminution de la demande en superplastifiant, ce qui engendre une augmentation de la fluidité des pâtes autoplacantes, ceci est dû aux faibles réactions chimiques des fillers calcaires avec les composants du ciment ou l'eau de gâchage. Ce résultat rejoint d'autres données de la littérature (J.L.Gallias et col, 2000) (M.Cyr et col, 2003).

Les résultats des essais d'étalement au mini-cône effectués sur les pâtes contenant de la pouzzolane naturelle, sont présentés sur la figure 3.6. Nous observons que le diamètre d'étalement maximal est de 154mm, ce dernier est obtenu avec 10% de pouzzolane et un dosage de superplastifiant égal à 1%.

Pour les dosages élevés de la pouzzolane (25% et 30%), et un dosage minimal de superplastifiant (0,6%), le diamètre d'étalement est inférieur à 140mm (seuil de cisaillement plus important).

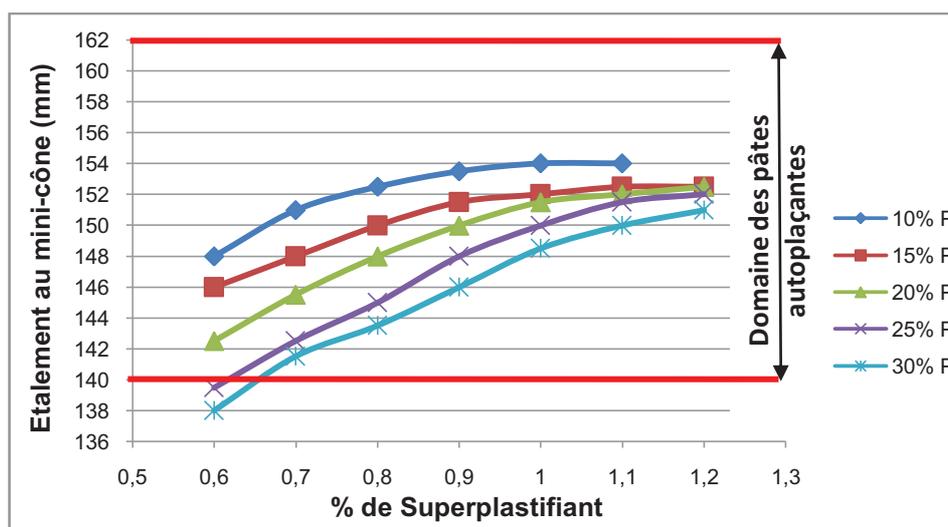


Figure 3.6 Evolution du diamètre d'étalement au mini-cône en fonction du dosage en superplastifiant pour les pâtes contenant de la pouzzolane naturelle.

Nous observons aussi que l'utilisation croissante de la pouzzolane naturelle entraîne une diminution des diamètres d'étalement au mini-cône (augmentation du seuil de cisaillement), cette diminution de l'étalement est due à la forte demande en eau et en superplastifiant de la pouzzolane utilisée. Ce résultat est peut être traduit par la finesse élevée de cette addition minérale par rapport à la finesse du ciment, et aussi par la présence d'alumine (Al_2O_3) dans la pouzzolane naturelle. Ce composant chimique a une influence sur la consommation du superplastifiant qui a pénalisé l'étalement.

En revanche pour la pouzzolane nous avons obtenu 32 pâtes autoplaçantes, alors que pour les fillers calcaires, nous avons obtenu que 23 pâtes autoplaçantes.

Le domaine des pâtes autoplaçantes pour le programme expérimental étudié s'étend de 140 mm à 162 mm.

3.5 Conclusion

Cette étude a été entreprise afin de caractériser les pâtes autoplaçantes confectionnées à base de différents teneurs en pouzzolane et en fillers calcaires. Ces pâtes doivent être stables, homogènes et fluide (ayant un faible seuil de cisaillement). Cette caractérisation est effectuée à l'aide d'un essai très simple et facile à manipuler il s'agit de l'essai d'étalement au mini-cône. Les résultats de cet essai ont montrés que :

- Les diamètres d'étalement des pâtes autoplaçantes augmentent (diminution du seuil de cisaillement) sous l'effet du superplastifiant, jusqu'à atteindre le dosage de saturation. Au-delà du point de saturation, il est inutile de rajouter du superplastifiant dans la pâte car nous n'améliorons en rien la fluidité de la pâte de ciment.
- L'influence des additions minérales sur les diamètres d'étalement des pâtes autoplaçantes est en fonction de leur dosage, de leur finesse et de leur état (inerte ou actif).

Chapitre 4

**Caractérisation des pâtes autoplçantes à l'état durci
(Mesure de la porosité et la résistance à la compression)**

4.1 Introduction

Pour étudier l'influence des fillers calcaires et la pouzzolane naturelle sur la porosité totale, la distribution des tailles des pores et la résistance à la compression des pâtes autoplaçantes, nous avons mis au point un programme expérimental permettant de caractériser ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous présentons les compositions des pâtes testées ainsi que le mode de maturation de ces dernières pour les préparer aux essais. Nous montrons aussi le matériel utilisé pour la mesure de la porosité et la résistance à la compression. Nous terminons ce chapitre par l'interprétation des résultats obtenus.

4.2 Méthode expérimentale et matériel utilisé

4.2.1 Composition des pâtes étudiées

Les compositions des différentes pâtes autoplaçantes sur les quelles des mesures de la porosité et de la résistance à la compression ont été effectuées, sont regroupées dans le tableau 4.1. Ces pâtes sont des mélanges homogènes et ayant un faible seuil de cisaillement (fluides). Elles ont été préparées avec un rapport E/L égal à 0,45 et un % Sp=0,9.

Tableau.4.1 Choix des pâtes autoplaçantes

	Addition minérale (%)	Etalement (mm)
Pouzzolane naturelle	10	153,5
	15	151,5
	20	150
Fillers calcaires	10	157
	15	158
	20	161

Le ciment a été substitué de 10%, 15% et 20% de fillers calcaires. Les pâtes contenant 25% et 30% de fillers calcaires, ont été éliminées à cause de la présence de la ségrégation. Concernant la pouzzolane naturelle, nous avons gardé les mêmes pourcentages utilisés pour les fillers calcaires 10%, 15% et 20%.

4.2.2 Préparation des échantillons

Pour la mesure de la porosité totale, la distribution des tailles des pores et la résistance à la compression, une série d'éprouvettes prismatiques (4x4x16) cm³ (figure 4.1) réalisées au laboratoire à partir de pâtes autoplaçantes sous une température ambiante de 20±2° C et une humidité relative d'environ 48%. La maturation de ces échantillons a été effectuée conformément à la norme NFP 18-404.

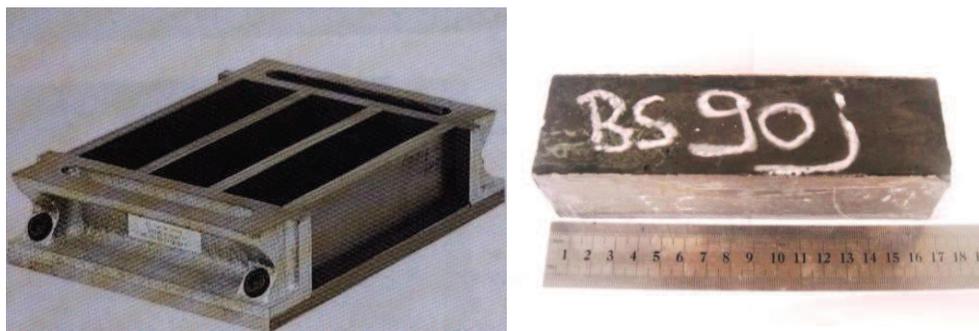


Figure 4.1 L'échantillon prismatique de pâte de ciment.

Après démoulage, les éprouvettes sont conservées dans l'eau, sous une température ambiante de $20\pm 2^\circ\text{C}$. Ce type de conservation est le plus favorable vis-à-vis du processus d'hydratation du ciment.

Pour chaque mélange et pour chaque échéance, un prisme de $(10\times 10\times 15)\text{ mm}^3$ (mesure de la porosité) et 3 cubes de $(40\times 40\times 40)\text{ mm}^3$ (mesure de la résistance mécanique) sont découpés sous l'eau à l'aide d'une scie circulaire (figure 4.2) pour éviter toute fissuration et modification de la microstructure des échantillons.



Figure 4.2 Scie circulaire

Le problème majeur que présente la mesure de la porosité par intrusion de mercure est que l'eau résiduelle, ainsi que les gaz et les vapeurs contenues dans les pores de l'échantillon à analyser, doivent être évacuées par un séchage et un dégazage de l'échantillon, préalablement à la mesure proprement dite. Ce prétraitement est indispensable pour que l'ensemble du réseau poreux soit accessible au mercure à injecter.

Aussi, lors du prétraitement, un séchage insuffisant réduira l'accès au réseau poreux et l'on obtiendra alors des valeurs sous-estimées de porosité. Par ailleurs, un prétraitement trop violent peut conduire à des altérations de la microstructure de l'échantillon.

Le prétraitement effectué pour notre cas est un séchage des prismes (10x10x15) mm³ durant 7 jours sous une température de 45° C en présence du gel de silice pour absorber l'humidité (ISO 15901-1) (figure 4.4).



Figure 4.3 L'échantillon prismatique de (10x10x15) mm³

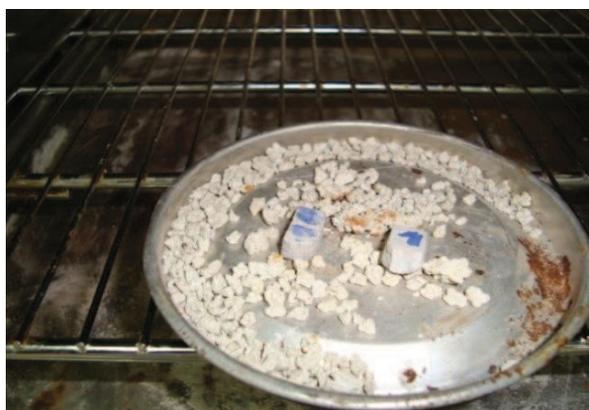


Figure.4.4 Prétraitement des échantillons en présence de gel de silice à 45°C.

Au cours de ce prétraitement, les échantillons sont pesés à l'aide d'une balance de précision de 0.01g, afin d'évaluer leur perte de masse relative en fonction du temps.

Les échéances utilisées pour la mesure de la porosité, la distribution des tailles des pores et la résistance à la compression sont : 7, 28 et 90 jours.

4.2.3 Le matériel utilisé

Les mesures de la porosité totale et la distribution des tailles des pores ont été réalisées avec le porosimètre à mercure PASCAL 140, couvrant une gamme de pores (rayon de pores) allant de 1,8 µm à 58 µm, et pouvant aller jusqu'à une pression de 400 kPa. Le haut niveau d'automatisation dont il est muni assure une bonne reproductibilité des résultats (figure 4.5).

La méthode d'utilisation du PASCAL 140 consiste à placer l'échantillon dans le dilatomètre sous vide, l'ensemble est pesé puis placé sur son support dans lequel il est dégazé jusqu'à 0,02 Kpa, la cellule est remplie d'un volume de mercure défini (figure 4.6).



Figure 4.5 Porosimètre PASCAL 140



Figure 4.6 Préparation du dilatomètre

A la fin du remplissage, l'appareil affiche le volume rempli. Il faut vérifier, ensuite, les paramètres de l'analyse (pression maximale, la vitesse de montée et la vitesse de descente, type de dilatomètre).

Pour le suivi de l'évolution de la résistance à la compression des échantillons cubiques (40x40x40) mm³, nous avons utilisé le portique didactique (figure 4.7).



Figure 4.7 Essai de compression sur un échantillon cubique 40x40x40 mm³

4.3 Résultats et discussions

4.3.1 Résistance à la compression

Les résultats des résistances à la compression aux différents âges des pâtes autoplaçantes confectionnées sont présentés sur la figure 4.8. Ils sont la moyenne de trois essais.

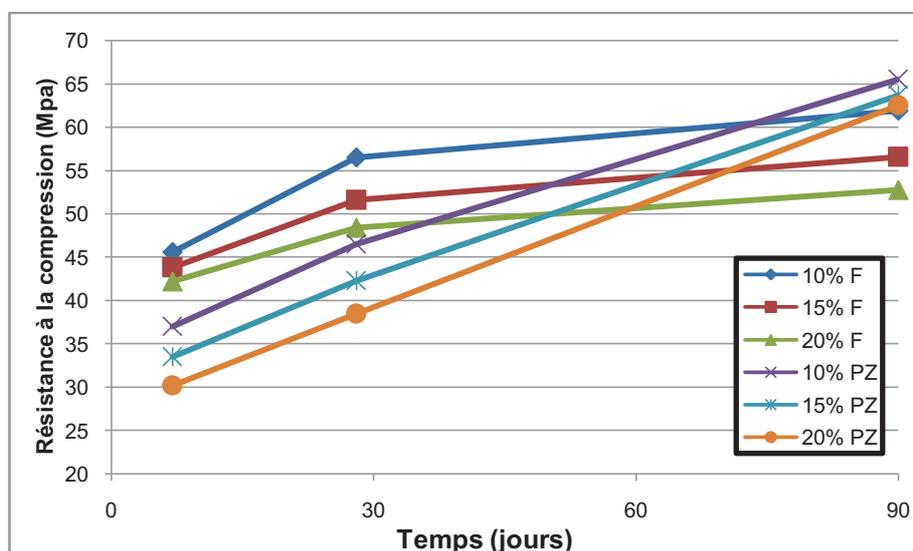


Figure 4.8 Evolution des résistances à la compression des pâtes autoplaçantes

A 7 et 28 jours, les pâtes confectionnées à base de fillers calcaires ont donné des résistances à la compression plus élevées par rapport aux pâtes contenant de la pouzzolane naturelle. Ceci est dû à la cinétique lente des réactions d'hydratations de la pouzzolane naturelle à cet âge. Ce résultat s'explique aussi par l'action des fillers qui accélère l'hydratation du C_3S au jeune âge en servant de sites de nucléation (P.Mounanga, 2003) (A-M.Poppe et al, 2005).

A 90 jours, la tendance s'inverse. Nous constatons que la résistance à la compression des pâtes contenant de la pouzzolane naturelle est plus importante par rapport aux pâtes contenant des fillers calcaires. Ce résultat est dû au fait qu'à long terme, la réaction pouzzolanique continue son effet en formant un deuxième C-S-H supplémentaire, et augmente de cette manière avec le dosage de l'ajout pouzzolanique. Ce résultat rejoint ceux de Siad (2010).

En effet, la résistance à la compression entre 7 jours et 90 jours a augmenté de 35% pour 10% de fillers, de 29% pour 15% de fillers et de 25% pour 20% de fillers. Concernant les pâtes contenant de la pouzzolane naturelle le taux de croissance de la résistance à la compression entre 7 jours et 90 jours est de 77% pour 10% de pouzzolane, de 90% pour 15% de pouzzolane et de 107% pour 20% de pouzzolane.

Aussi, la substitution croissante d'une partie du ciment portland par une addition minérale (10, 15 ou 20% de filler ou pouzzolane) est à l'origine d'une diminution grandissante des résistances mécaniques.

4.3.2 Prétraitement

Les pertes de masse pour les pâtes autoplaçantes, sont présentées sur les figures 4.9, 4.10 et 4.11.

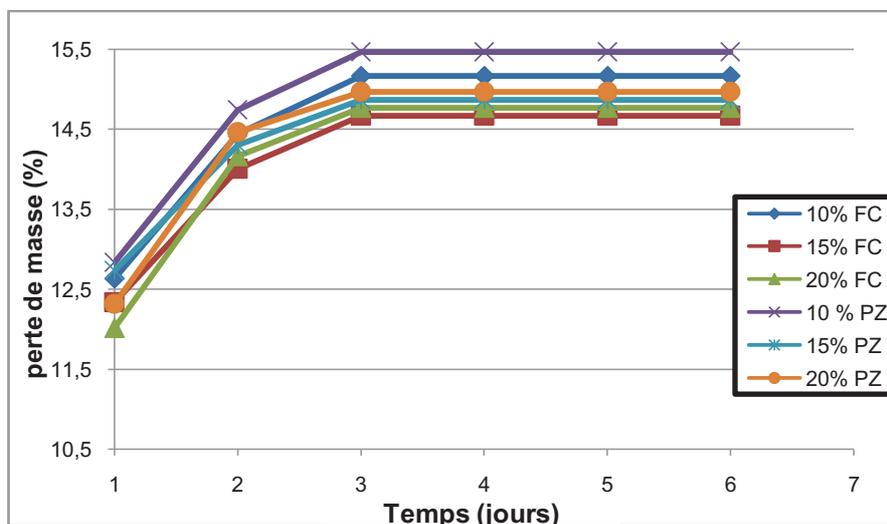


Figure 4.9 Courbes de séchage des échantillons de pâtes autoplaçantes étuvés à 45°C jusqu'à l'âge de 7 jours

La figure 4.9 regroupe les résultats de prétraitement des échantillons des pâtes autoplaçantes jusqu'à l'âge de 7 jours. Les six échantillons prismatiques de (10x10x15) mm³ ont été étuvés directement après démoulage et découpage dès le premier jour sans aucune maturation sous l'eau. Nous remarquons que les pertes de masse pour les six pâtes sont presque identiques. A partir du quatrième jour, nous remarquons une stabilisation de la masse pour les six échantillons.

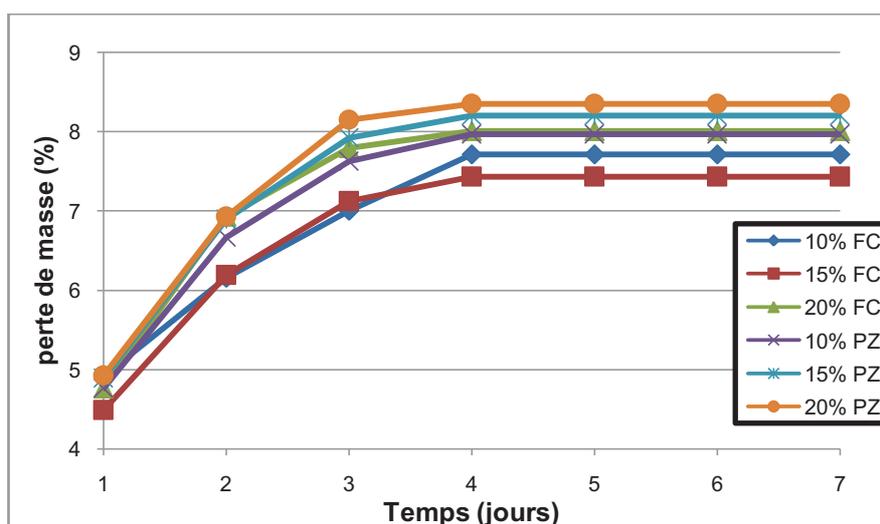


Figure 4.10 Courbes de séchage des échantillons de pâtes autoplaçantes étuvés à 45°C pour l'âge entre 22 jours et 28 jours

La figure 4.10 présente les résultats des pertes de masse pour des échantillons maturés sous l'eau pendant 21 jours puis étuvés pendant 7 jours. Après une journée d'étuvage, nous

remarquons que les échantillons présentent des pertes de masse qui varie entre 4,5-5 %, ces dernières sont moins importantes par rapport aux pertes de masse des échantillons testés à 7 jours, ce résultat est traduit par l'avancement des réactions d'hydratations du ciment. A partir du quatrième jour nous remarquons une stabilisation de la masse pour les six échantillons.

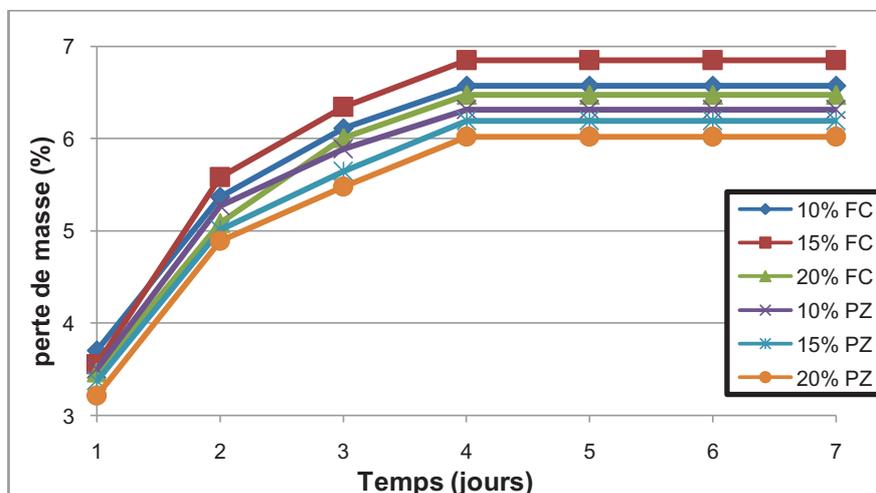


Figure 4.11 Courbes de séchage des échantillons étuvés à 45°C pour l'âge entre 84 jours et 90 jours

La figure 4.11 donne les pertes de masse pour les échantillons testés *entre 84 jours et 90 jours*. Nous observons que la quantité d'eau qui s'est évaporée dans les premiers jours est très faible, ce résultat est dû à l'avancement des réactions d'hydratation du ciment. A partir du quatrième jour nous remarquons une stabilisation de la masse pour les six échantillons.

4.3.3 Porosité totale

Nous présentons dans ce qui suit, les porosités totales obtenues par porosimétrie au mercure pour les pâtes autoplçantes où les fillers calcaires et la pouzzolane ont été substitués au ciment composé dans des taux de 10, 15 et 20%.

La figure 4.12 présente l'évolution de la porosité des différentes pâtes étudiées en fonction du temps.

En comparant les résultats de la porosité de nos six pâtes, nous constatons que les pâtes contenant des fillers calcaires présentent des porosités plus faibles par rapport à celle des pâtes contenant de la pouzzolane naturelle.

Nous remarquons aussi que l'ajout des fillers calcaires réduit la porosité. Ce résultat rejoint ceux de Hamami (2009). Contrairement au fillers calcaires, l'utilisation croissante de la pouzzolane naturelle semble entraîner une augmentation de la porosité des pâtes autoplçantes. Nous observons aussi que la porosité des pâtes autoplçantes diminue sensiblement avec l'âge de ces dernières. Cette diminution est traduite par l'avancement des réactions d'hydratation de ciment et la création des produits d'hydratation qui comblerent les vides dans la matrice cimentaire (Choinska, 2006).

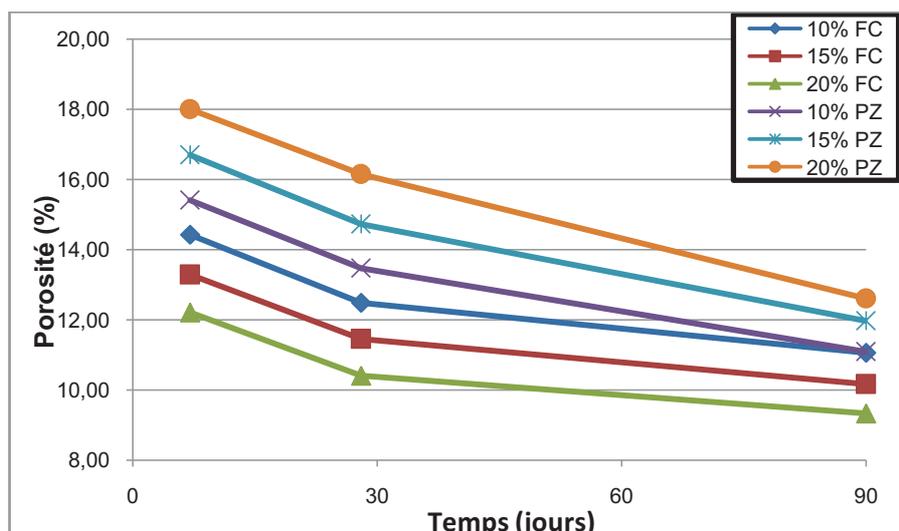


Figure 4.12 Evolution de la porosité des pâtes autoplaçantes

4.3.4 Distribution des tailles des pores

a- Pâtes autoplaçantes contenant des fillers calcaires

La figure 4.13 présente les diagrammes que nous avons obtenus par le biais du porosimètre au mercure pour les pâtes autoplaçantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 7 jours. Nous remarquons que pour les trois pâtes la distribution est monomodale, où la classe d'accès de pores apparaît au voisinage de 1,85-57 μm . Nous pouvons remarquer aussi que l'ajout des fillers calcaires a diminué la taille des pores capillaires inférieurs à 5 μm . Ce résultat rejoint ceux de Hamami (2009).

La distribution des tailles des pores des pâtes autoplaçantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 28 jours est présentée sur La figure 4.14, cette dernière révèle une diminution du volume cumulé des pores pour les trois pâtes par rapport à 7 jours. Ceci est traduit par l'avancement des réactions d'hydratations de ciment.

A l'âge de 90 jours (figure 4.15), Les distributions porosimétriques des pâtes présentent des allures semblables. La diminution du volume poreux est toujours remarquable pour les trois pâtes. A cette échéance, le volume cumulé devient presque identique pour les pores capillaires de plus petites dimensions (< 2 μm). Aussi nous remarquons une diminution de la taille des pores capillaires (< 3 μm).

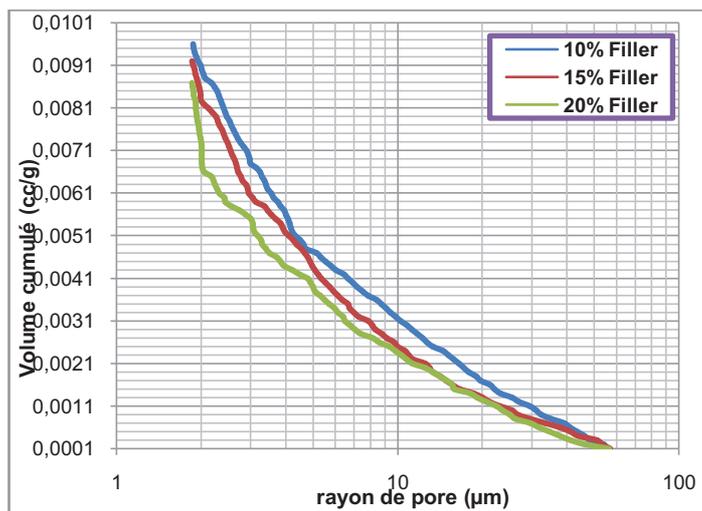


Figure 4.13 Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 7 jours

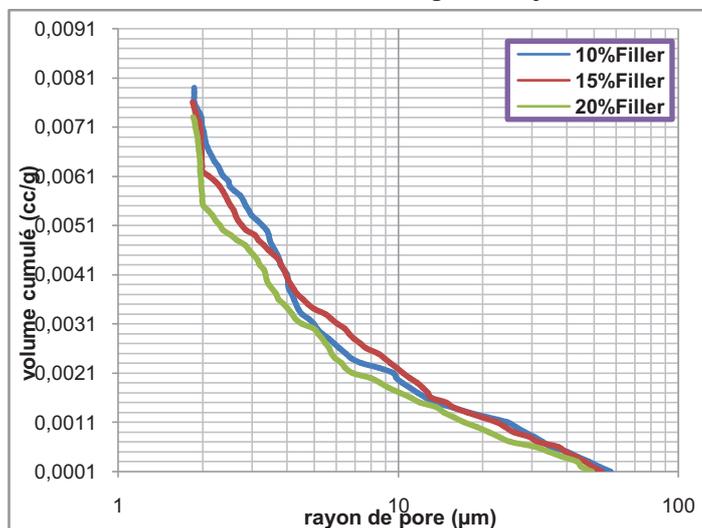


Figure 4.14 Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 28 jours

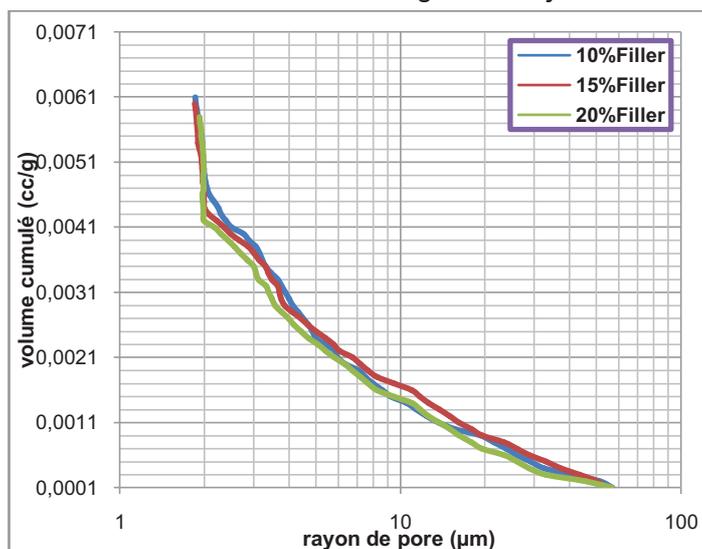


Figure 4.15 Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant des fillers calcaires à l'âge de 90 jours

b-Pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane naturelle

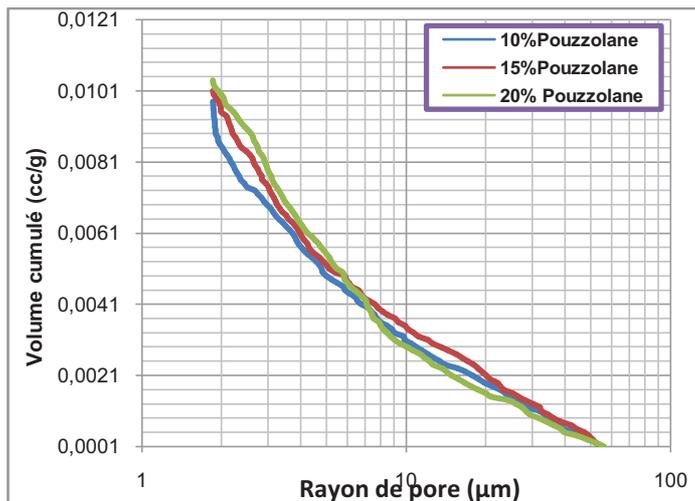


Figure 4.16 Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane à l'âge de 7 jours

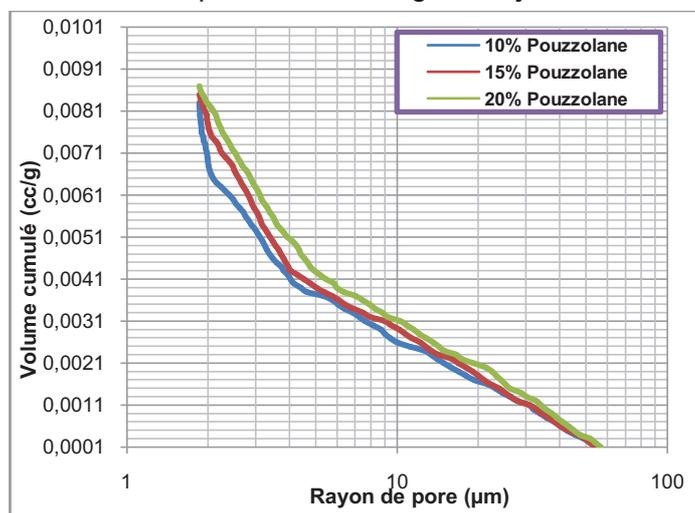


Figure 4.17 Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane à l'âge de 28 jours

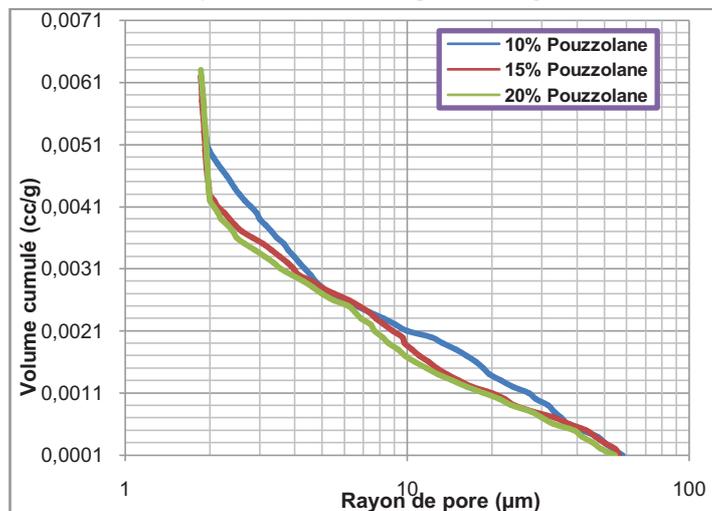


Figure 4.18 Courbe de distribution du volume des pores des pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane à l'âge de 90 jours

Le résultat des essais de porosimétrie à mercure sur les pâtes autoplçantes contenant de la pouzzolane naturelle, sont présentés sur les figures 4.16, 4.17 et 4.18.

Sur la figure 4.16 nous remarquons que pour les trois pâtes la distribution est monomodale, où la classe d'accès de pores apparait au voisinage de 1,85-56 µm. Nous constatons aussi que l'utilisation croissante de la pouzzolane a augmenté le volume cumulé des pores. Ce résultat est traduit par la cinétique lente des réactions d'hydratation de la pouzzolane naturelle à cette échéance.

À 28 jours (figure 4.17), nous constatons une légère diminution du volume cumulé des pores par rapport à 7 jours, ce résultat est traduit aussi par la cinétique lente des réactions d'hydratations en présence de la pouzzolane naturelle.

À l'âge de 90 jours (figure 4.18), nous remarquons que la présence de la pouzzolane naturelle dans les trois pâtes a conduit à une réduction importante du volume cumulé des pores, ce résultat est dû à l'avancement des réactions pouzzolaniques qui sont plus actives à cette période. Nous remarquons à cette échéance la présence dominante des petits pores (<2 µm), ce résultat est dû au tapissage des parois des pores capillaires au cours du temps par les produits des réactions pouzzolaniques.

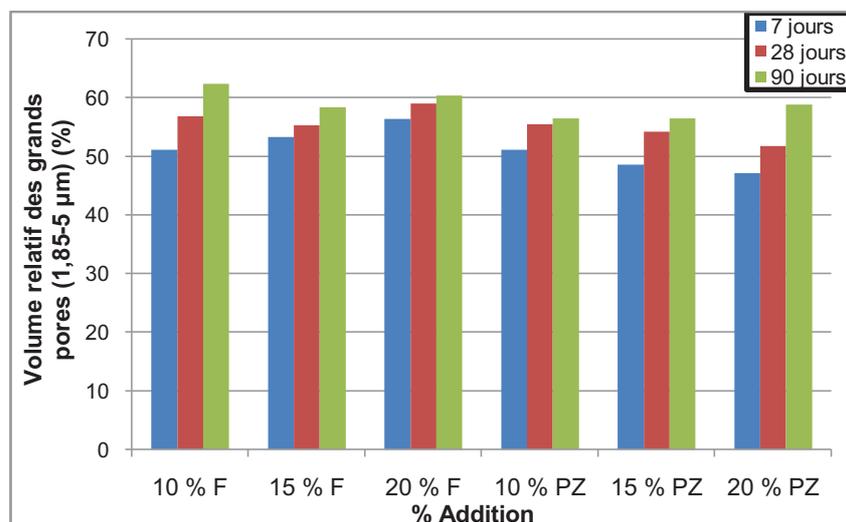


Figure 4.19 Diagramme du volume relatif des grands pores capillaires (1,85 - 5 µm)

La figure 4.19, présente l'évolution du volume relatif des grands pores capillaires dont la taille est comprise entre (1,85 – 5 µm). Au jeune âge (à 7 jours), nous constatons que l'utilisation croissante des fillers calcaires a augmenté le volume relatif des grands pores capillaires. A 90 jours, nous observons que l'utilisation croissante de la pouzzolane naturelle semble entraîner une légère augmentation du volume relatif des grands pores capillaires.

4.4 Conclusion

Au cours de cette campagne expérimentale, nous avons étudié l'effet de deux types d'ajouts minéraux (les fillers calcaires et la pouzzolane naturelle) sur l'évolution de la porosité totale, la distribution des tailles des pores et la résistance à la compression. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que :

- Au jeune âge (7 jours), les résistances à la compression des pâtes autoplçantes contenant de fillers calcaires sont supérieures par rapport aux pâtes autoplçantes

contenant de la pouzzolane. Cependant, à long terme (90 jours), les pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane ont développé des résistances à la compression supérieures à celles des pâtes autoplaçantes confectionnées à base de fillers calcaires.

- L'étude du milieu poreux que nous avons présenté révèle l'influence positive de l'addition fillers calcaires sur la porosité ouverte des pâtes autoplaçantes. Les pâtes autoplaçantes confectionnées à base de fillers calcaires présentent des porosités inférieures à celles des pâtes autoplaçantes contenant de la pouzzolane.
- La substitution d'une partie du ciment portland composé par la pouzzolane de Béni-Saf a tendance, à long terme, à réduire la taille des pores capillaires des pâtes autoplaçantes, et aussi l'écart de la porosité des différentes pâtes (10, 15, 20% de substitution) semble se réduire à long terme.

CONCLUSION GENERALE

Les bétons autoplçants (BAP) constituent une nouvelle avancée pour la construction en béton et ils offrent en cela des avantages aussi bien d'ordre économique et technique. L'absence de vibration qui caractérise leur mise en place permet en effet de réduire le coût, de construire des éléments à géométrie complexe ou fortement ferraillés et également de constituer une véritable alternative aux bétons traditionnels. Cependant, ces bétons autoplçants contiennent un volume élevé de pâte ce qui implique une quantité de ciment importante. Pour des raisons à la fois environnementale, mécanique et économique il est indispensable de substituer une partie de ciment par des ajouts minéraux. Ces derniers ont une incidence directe sur le développement microstructural de la pâte des bétons autoplçants.

Ce travail a pour objectifs, d'étudier l'influence de deux ajouts minéraux qui sont les fillers calcaires de l'Entreprise Nationale Algérienne des Granulats (E.N.G) et la pouzzolane naturelle de Béni-Saf, d'abord sur la fluidité des pâtes autoplçantes et par la suite étudier l'effet de ces ajouts minéraux sur l'évolution de la porosité et sa distribution porale.

Pour mener à terme ce travail, nous avons procédé comme suit :

Dans un premier temps, une revue bibliographique est faite sur l'effet des différents constituants de la pâte autoplçante sur la fluidité de cette dernière, ainsi que les techniques de caractérisation de la pâte autoplçante à l'état frais. Dans la deuxième partie bibliographique la microstructure de la pâte de ciment est décrite.

Ensuite, nous avons mis en place un programme expérimental visant d'une part à caractériser différentes pâtes autoplçantes à l'état frais et d'une autre part mesurer la porosité, la distribution des tailles des pores et la résistance à la compression de ces pâtes à l'état durci.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette partie, révèlent que :

A l'état frais :

- La substitution partielle du ciment par des additions de type fillers calcaires a permis d'améliorer la fluidité des pâtes autoplçantes. Cet avantage présenté par la présence dans le mélange de filler est consolidé par la réduction du coût du béton, car le ciment est non seulement plus coûteux que les fillers, mais en plus sa demande en superplastifiant est plus importante, élément qui conditionne beaucoup le prix d'une formule de béton.
- Contrairement aux fillers calcaires, la substitution partielle du ciment par la pouzzolane naturelle a diminué la fluidité des pâtes autoplçantes.

A l'état durci :

- Nos résultats expérimentaux ont montré qu'à 7 et 28 jours, les pâtes confectionnées à base de fillers calcaires ont donné des résistances à la compression plus élevées par rapport aux pâtes contenant de la pouzzolane naturelle. Tandis qu'à long terme les pâtes confectionnées à base de la pouzzolane ont montré des résistances supérieures à celle obtenues sur les pâtes confectionnées à base de fillers calcaires.

- A travers les résultats des essais de porosité au mercure nous avons pu remarquer que, les pâtes contenant de fillers calcaires ont montré des porosités inférieures à celle des pâtes confectionnées à base de la pouzzolane.
- En revanche la substitution d'une partie du ciment portland composé par la pouzzolane de Béni-Saf a tendance, à long terme, à réduire la taille des pores capillaires des pâtes autoplaçantes, et aussi l'écart de la porosité des différentes pâtes (10, 15, 20% de substitution) semble se réduire à long terme.

Perspectives :

De nouvelles études pourront faire suite à ce travail. Plusieurs perspectives d'études sont envisageables :

La première concerne l'étude de l'effet de la finesse des fillers calcaires sur les propriétés de la pâte autoplaçante à l'état frais (début de prise, la fluidité et le dosage de saturation en superplastifiant) et à l'état durci (développement microstructural).

Concernant le développement microstructural des pâtes autoplaçantes, il nous paraît essentiel de chercher à mieux caractériser la distribution en taille des pores. Pour cela des techniques autres que la porométrie au mercure devront être envisagées, par exemple la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) qui permet d'obtenir des informations sur des gammes de pores allant d'environ 10 μm à 1 nm (Aligizaki, 2006). Ces techniques complémentaires permettraient notamment de préciser les résultats issus de la porométrie au mercure, technique sujette à de nombreuses critiques dans la littérature (Diamond, 2000, Schüth et al, 2002, Moro et Böhni, 2002) à cause de l'effet bouteille d'encre.

En outre, il serait également intéressant de réaliser des essais expérimentaux pour la caractérisation de la microstructure des mortiers et des bétons autoplaçants pour tenir compte des auréoles de transition.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amiri O., Aït-Mokhtar A., Sarhani M., (2005) «Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests». *Advances in Cement Research*, 17 (1), 39-45.
- Atahan H.N., Oktar O.N., Tasdemir M.A., (2009), «Effects of water-cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste», *Construction and Building Materials*, 23, 1196-1200.
- Aydın S., H Aytac A., Ramyar K., (2009), «Effects of fineness of cement on polynaphthalene sulfonate based superplasticizer–cement interaction», *Civil Engineering Department, Dokuz Eylül University*, 35160 Izmir, Turkey, *Construction and Building Materials* 23, 2402–2408
- Aïtcin P.C., (2001), «Le béton à haute performance», Eyrolles, France, pp 225-228.
- Aïtcin PC., Jiang S., Kim BG., Nkinamubanzi PC., and Pétrov N., (2002) «L'interaction ciment superplastifiant cas des polysulfonates», *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Vol. 233 :87-98.
- Baroghel-Bouny V., (1994), «Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons» : méthodes, analyse, interprétations, LCPC, Paris.
- Baron J., Lesage R., (1969), «Compacité et maniabilité des bétons hydrauliques», *Rapport de recherche LPC N°3*.
- Baron J., et Ollivier J.P., (1992), «La durabilité des bétons», *Collection de l'Association technique de l'industrie des liants hydrauliques*, Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Bensted J., (1983), «Hydration of Portland cement», Pergamon Press, S. N. Ghosh Editor, New York.
- Bertolini L., Elsener B., Pedferri P., Polder R., (2004), «Corrosion of Steel in Concrete», *Prevention, Diagnosis, Repair*, WILEY-VCH, ISBN: 3527308008, 3-19.
- Bethmont S., (2005), « Mécanisme de ségrégation dans les bétons autoplacants (BAP) », *Thèse de Doctorat – spécialité : « structures et matériaux »*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, décembre, 159 p.
- Bogue R.H., (1952), «La chimie du ciment Portland», Edition Eyrolles, pp 586.
- Bombled J.P., Kalvenes O., (1967), «Comportement rhéologique des pâtes, mortiers et bétons», *Revue des Matériaux de Construction*, n° 617.
- Bonneau O., (1997) «Etude des effets physico-chimiques des superplastifiants en vue d'optimiser le comportement rhéologique des bétons à Ultra-Hautes Performances», *Thèse de doctorat en contutelle*, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France et Université de Sherbrooke, Canada.
- Boukli Hacene S.M., (2010), «Contribution a l'étude de la résistance caractéristique des bétons De la région de Tlemcen», *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen, Algérie

Bury M.A., and Christensen B.J., (2002), «The role of innovative chemical admixture in producing self consolidation concrete», Proceedings of the first North American conference on the design and use of self consolidating concrete - Chicago, ACBM :141-146.

Chen J.J., Thomas J.J., Taylor H.F.W., et Jennings H.M., (2004), «Solubility and structure of calcium silicate hydrate», Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp. 1499-1519.

Choinska M., (2006), «Effet de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure», Thèse de doctorat de l'École Centrale de Nantes et de l'Université de Nantes.

Cook D.J., Cao H.T., Coan E.P., (1987), «Pore structure development in Portland/fly ash blends», Materials Research Society, Symposia proceedings: Microstructural development during hydration cement, Ed. Struble L.J., Brown P.W., USA, 85, p. 201-213.

Cyr M., (1999), «Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires», Thèse de doctorat en cotutelle, INSA de Toulouse, France et Université de Sherbrooke, Canada.

Cyr M., Mouret M., (2003), «Rheological characterization of superplasticized cement pastes containing mineral admixtures : Consequences on self-Compacting Concrete design», Proceedings of the Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, Allemagne, pp. 241-255.

De Larrard F., (2002), «Construire en béton», Presses de l'ENPC.

Delmi M., (2004), «Étude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons», Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, France.

Diamond S., Bonen D., (1993), «Microstructure of hardened cement paste» – A new interpretation. Journal of American Ceramic Society, 76 (12), 2993-2999.

Diamond S., (2000), «Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distribution in cement-based materials». Cement and Concrete Research, 30 (10), 1517-1525.

El Barrak M., (2005), « Contribution à l'étude de l'aptitude à l'écoulement des bétons autoplaçants à l'état frais », Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France.

El Barrak M., Mouret M., Bascoul A., (2008), «Self-compacting concrete paste constituents: Hierarchical classification of their influence on flow properties of the paste», Université de Toulouse, UPS, INSA, LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), Cement & Concrete Composites.

El Hilali A., (2009), «Etude expérimentale de la rhéologie et du Comportement des bétons autoplaçants (BAP): Influence des fines calcaires et des fibres végétales», Thèse de doctorat, Université Cergy Pontoise, France.

Fares H., (2009), «Propriétés mécaniques et physico-chimiques de bétons autoplaçants exposés à une température élevée», thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise

Feldman R.F., and Sereda P.J., (1968), «A model of hydrated portland cement paste as deduced from sorption length-change and mechanical properties», *Mat. And Struct. RILEM*, 1(6):509–520.

Feldman R.F., (1983), «Significance of porosity measurement on blended cement performance», American Concrete Institute, Symposia proceedings: 1st International Conference on Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-products in Concrete, Montebello, Ed. Malhotra V.M., USA, 1, p 415-433.

Feraris Chiara F., Karthik H. O., Rusell H., (2001), «The influence of mineral admixtures on the Rheology of cement paste and concrete», *Cement and Concrete Research (CCR)*, volume 32 issue 2: 245- 255.

Flatt R.J., Houst Y.F., (2001), «A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers», *Cement and Concrete Research*, 31, 8, pp. 1169-1176.

Gallias J.L., Kara-Ali R., Bigas J.P., (2000), «The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes», *Cement and concrete research* 30, 10, pp. 1543-1549.

Garcia Boivin S., (1999), «Retrait au jeune âge du béton : développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène», thèse de doctorat, ENPC, 251 pages.

Gaweska Hager I., « Comportement à haute température des bétons à haute performance – évolution des principales propriétés mécaniques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.

Hamami A., Tahlaoui M., Turcry P., Amiri O., Aït-Mokhtar A., (2007), «Etude de l'influence de la proportion de pâte sur la perméabilité au gaz des BAP», LEPTAB - Université de La Rochelle, France.

Hamami A.E., (2009), «Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires», Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, France.

Hooton R. D., (1984), «Permeability and pore structure of cement pastes containing fly ash, slag, and silica fume», *Blended cements*, American Society for testing and materials, Ed Frohnsdorff G., ASTM STP 897, Philadelphia, USA, p.128-143.

Hua C., Acker P., Ehlacher A., (1996), «Retrait d'autodessiccation du ciment analyse et modélisation macroscopique», *Bulletin de liaison des Laboratoires des ponts et chaussées*, N° 196, pp 79 – 89.

Jin J., (2002) «Properties of mortar for self compacting concrete», In PhD thesis, University of London, page 398.

Johannesson B., Utgenannt P., (2001), «Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar». *Cement and Concrete Research*, 31 (6), 925-931.

Kalifa P., and Tsimbrovska M., (1998), «Comportement des BHP à hautes températures - Etat de la question et résultats expérimentaux». *Cahier du CSTB*, n° 3078.

- Kantro D.L., (1980), «Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – a miniature slump test», *Cement, Concrete and Aggregates*, 2, 2, pp. 95- 102.
- Khatib J.M., Mangat P.S., (1999), «Influence of superplasticizer and curing on porosity and pore structure of cement paste Cement», *Concrete Composites* 21, 431-437
- Koehler E.P., Fowler D.W., (2007), «aggregates in self-consolidating concrete», *Aggregates Foundation for Technology, Research, and Education (AFTRE), International Center for Aggregates Research (ICAR) and The University of Texas at Austin.*
- Krachai R.M., Bouabdallah M.A., bdelhadi H.A., Hamou k., (2009), «influence de la pouzzolane de beni-saf sur les performances mecaniques des betons autoplaçants», 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries ENSET Oran, Alegria.
- Lange F., Mörte H., Rudert V., «Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties», *Cement and Concrete Research*, 27, 10, pp. 1481-1488, 1997.
- Laugesen J.L., (2005), «Density functional calculations of elastic properties of portlandite, Ca(OH)₂», *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, No. 2, pp. 199-202.
- Le Chatelier H., (1904) «Observations préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer», Édition Dunod. Dans Thèse Delmi, université de La Rochelle, 2004.
- Li H., Xiao H., Yuan J., Ou J., (2004), «Microstructure of cement mortar with nano-particles, Composites» Part B: engineering, 35 (2), 185-189.
- mamouri S., (2009), «Evolution de la porometrie des pâtes de ciment», Mémoire de magister, Université de Tlemcen-Algérie.
- Mebrouki A., Belas N., Bouhamou N., (2008), «Contribution à la formulation d'une pâte autoplaçante à base de matériaux locaux», *Afrique SCIENCE*, pp 1-19.
- Mehta P.K., (1986), «Concrete: Structure, properties and materials», *International series in civil engineering end engineering mechanics*, ED. William J.H. 33 p.
- Menou A., (2004) «Étude du comportement thermomécanique des bétons à haute température : approche multiéchelles de l'endommagement thermique», Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Michel F., Courard L., (2006), «Apport de la granulométrie laser dans la caractérisation physique des fillers calcaires», Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton (RF)2B, Toulouse, 40-49.
- Mounanga P., (2003), «Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retrait, propriétés thermophysiques», Thèse de doctorat, Université de Nantes, France.
- Nakamura H., Ogawa S., (1999), «Influence of interaction between sand and superplasticizer on the fluidity of concrete», *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol. 21, N°2 ,181-186.

Nanthagopalan P., Haist M., Santhanam M., Müller H.S., (2008), «Investigation on the influence of granular packing on the flow properties of cementitious suspensions», *Cement & Concrete Composites* 30, pp. 763–768.

Nehdi M., Mindess S., Aïtcin P.-C., (1998), «Rheology of high-performance concrete: Effect of Ultrafine particles», *Cement and Concrete Research*, 28, 5, pp. 68-697.

NF EN 1008., (2003), «Eau de gâchage pour bétons -Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton», (indice de classement : P18-211).

Nguyen T.L.H., (2007), «Outils pour la modélisation de la mise en œuvre des bétons», Thèse de Doctorat à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, décembre.

Noumowé A., Clastres P., Debicki G., and Costaz J.L., (1995), «High performance concrete for severe thermal conditions»: Environment and loading. E & FN Spon ISBN, Vol. 2.

Noumowé A., Clastres P., Debicki G., and Costaz J.L., (1996) «Transient heating effect on high strength concrete». *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 166 : 99-108.

Ollivier J.P., et Vichot A., (2008), «La durabilité des bétons. Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement», Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, Paris.

Sous la direction de Ollivier J.P., (1997), «Les résultats des essais croisés AFREM pour la détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau des bétons, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité», Toulouse, 59-64.

Pandey S.P., Sharma R.L., (2000), «The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar», *Cement and Concrete Research*, 30, p. 19-23.

Patel R., Hossain K.M.A., Shehata M., Bouzoubaâ N., and Lachemi M., (2004), «Development of Statistical Models for Mixture Design of High-Volume Fly Ash Self Consolidating Concrete», *ACI Materials Journal/July-August*.

Park C.K., Noh M.H., and Park T.H., (2005), «Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures», *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 842-849.

Perlot C., (2005), «Influence de la decalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs» Thèse de doctorat Université Paul Sabatier de Toulouse U.F.R. P.C.A. et Faculté de Génie de l'université de Sherbrooke.

Phan T.H., Chaouche M., Moranville M. (2005), «Comportement rhéologique de pâte de bétons autoplaçants», Ecole normale supérieure de cachan-61av. du président wilson-94235 cachan Cedex.

- Pigeon M., (1891), «Composition et hydratation du ciment Portland», Dans Séminaire : Progrès dans le domaine du béton, 36-72. Dans Thèse Delmi, université de La Rochelle 2004.
- Poppe A-M., De Schutter G., (2005), «Cement hydration in the presence of high filler contents». Cement and Concrete Research, 35, 2290-2299.
- Powers T.C., Brownyard T.L., (1948), «Study of the physical properties of hardened cement paste», 22, Dans Thèse Delmi, université de La Rochelle 2004.
- Powers T.C., (1958), «Structure and physical properties of hardened Portland cement paste», J. Amer. Ceram. Soc., No. 41, pp. 1-6.
- Regourd M., (1995), «L'hydratation du ciment portland, le béton hydraulique», Paris presse de l'ENPC, sous direction de Jacques BARON et Raymond SAUTEREY, chapitre 11, pp191-211.
- Roussel N., Stefani C., Leroy R., (2005), «From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests», Cement and concrete Research (CCR), N° 35: 817-822.
- Sakai E., Kasuga T., Sugiyama T., Asaga K., Daimon M., (2006), «Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement». Cement and Concrete Research, 36(11), 2049-2053.
- Schüth F., Sing K.S.W., et Weitkamp J., (2002), «Handbook of porous solids», Wiley, Haboken, NJ.
- Schwartzentruber L., Le Roy R., Cordin J., (2006), «Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a self compacting concrete», Cement and Concrete Research, Vol. 36 N°7: 1203-1211.
- Shi C., Wu Y., Shao Y. And Riefler M., (2002), «Comparison of two design approaches for self-consolidating concrete», First North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete, ACBM center, pp. 349-354, 12-13 novembre
- Siad H., (2010), «Influence du type d'addition minérale sur le comportement physico-mécanique et sur la durabilité des bétons autoplaçants», Thèse de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.
- Sugamata T., Umezawa K., Okazawa S., (2000), «A study of particle dispersing retention effect of polycarboxylate-based superplasticizers», Transactions of NMB Central Research Laboratories - Japan, Vol. 13: 7-14.
- Taleb O., (2009), «Optimisation de la formulation des bétons autoplaçants à base de matériaux locaux», mémoire de magister de l'université de Tlemcen, Algérie.
- Taylor H.F.W., (1997), «Cement chemistry», 2nd ed., Thomas Telford, London.
- Verbeck G.J., et Helmuth R.H., (1968), «Structures and physical properties of cement paste», Proc. of the Vth Int. Symp. On the Chemistry of Cements, session III-1, Tokyo.

Vikan H., Justnes H., Winnefeld F., Figi R., (2007) «Correlating cement characteristics with rheology of paste SINTEF Building and Infrastructure, Concrete», *Cement and Concrete Research* 37 1502–1511.

Vu T-H., (2009), «Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires», Thèse de doctorat l'Université de Toulouse

Winslow D.N., (1985), «The fractal nature of the surface of cement paste», *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, No. 5, pp. 817-824.

Winslow D.N., Cohen M.D., Bentz D.P., Snyder K.A., Garboczi E.J., (1994), «Percolation and pore structure in mortars and concrete», *Cem. Conc. Res.*, 24, p. 25-37.

Yahia A., Tanimura M., Shimoyama Y., (2005), «Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio», *Cement and concrete Research*, 35, 3, pp. 532-539.

Yves Freddy HOUST, (1993)., « Diffusion de gaz, Carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie » *PHD Thesis*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Zhang X., Han J., (2000), «The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste», *Cement and Concrete Research*, 30, 5, pp. 827-830.