

## ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DURABILITE DES BHP AUX AJOUTS CIMENTAIRES LOCAUX

Reçu le 15/12/2006 – Accepté le 25/06/2008

### Résumé

Cette publication rapporte l'étude de la durabilité des bétons réalisés avec un ciment CEM I seul servant de référence, un ciment avec un filler pouzzolanique, un second avec ajout de fillers calcaire et le dernier avec laitier granulé.

Les milieux de conservation sont : l'eau de mer une, eau séléniteuse et l'eau du robinet servant de référence. Une dernière série est soumise à des cycles (eau - air) immersion - séchage. L'évolution des phases cristallines est suivie par diffraction X et les minéraux sont observés au MEB; la micro analyse qui lui est associée permet de cerner leur composition chimique.

Ces déterminations concernent aussi bien les formations superficielles dues aux bains de conservation que les formations internes initiales et leurs évolutions dans le temps.

**Mots clés :** BHP, laitier, pouzzolane, calcaire et durabilité.

### Abstract

This publication brings back the study of the durability of concretes produced with cement CEM I only being used as reference, cement with pozzolana fillers, a second with addition of limestone and the last with granulated slag.

The mediums of conservation are: sea water, the gypsum water and the water of the tap being used as reference. A last series is subjected to cycles (water - air) immersion - drying. The evolution of the crystalline phases is followed by X-rays diffraction and the minerals are observed with the SEM, micro analysis which is associated enables for him to confirm their chemical composition.

These determinations as well relate to the surface formations due to the baths of conservation as the initial internal formations and their evolutions in time.

**Keywords :** HPC, slag, pozzolana, limestone and durability.

R. CHAID<sup>1</sup>  
R. JAUBERTHIE<sup>2</sup>  
M. T. ABADLIA<sup>1</sup>  
A. BALI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Matériaux Minéraux & Composites, Université de Boumerdès – Algérie

<sup>2</sup>Laboratoire des Matériaux du Génie Civil et Génie Mécanique, INSA-Rennes – France

<sup>3</sup>Laboratoire de l'Environnement et des Matériaux, ENP Alger - Algérie

### ملخص

هذا المقال ينقل دراسة ديمومة خرسانة اسمنت CEM I لوحده يستعمل كمرجع، اسمنت زائد مائي البوزولان (صخرة بركانية)، الثاني زائد مائي حجر جيرى و الأخير زائد سمد خبث الفرن العالي.

العينات حفظة في الأوساط التالية : ماء البحر، ماء بالجبس، ماء الحنفية كمرجع و الأخيرة من العينات أخضعت إلى دورات (ماء - هواء) غطس - تجفيف. نمو أطوار البلورين تتبع بالأشعة X والمواد رقبة بالمجهر الإلكتروني الكانس، التحليل المجهرى المرافق له ساعد على تأكيد مركباتهم الكيماوية.

هذه التعيينات خصت على حد سواء المكونات السطحية الناتجة عن الأوساط المحافظة و المكونات الداخلية الأولية و نموهم في الزمن.

**الكلمات المفتاحية:** خ س م، خبث الفرن العالي، بوزولان، حجر جيرى و ديمومة.

La durabilité des mortiers normaux dans différents milieux sulfatiques [1, 2, 3, 4] est liée, non seulement à l'ion sulfate, mais aussi à la nature du cation associé. Ces études ont mis en évidence le comportement sensiblement différent entre les ciments CEM I, CEM I PM, CEM II et fondu alumineux. Pour affiner ces résultats, il paraît nécessaire de tester l'influence de la nature des fillers du ciment avec ajout CEM II.

Pour ce faire, cette étude rapporte les différences de comportement de bétons hautes performances et ceci réalisés avec des fillers soit calcaire, soit de pouzzolanes naturelles, soit de laitier de haut fourneaux.

Un béton ne sera à hautes performances ou à haute résistance que si la matrice cimentaire est plus dense et plus compacte. La pâte de ciment sera densifiée par introduction d'ajout de particules ultrafines [5]. qui par leur seule présence colmatent les micro pores ou qui réagissent et forment une deuxième génération de CSH à l'intérieur de ces pores.

La durabilité d'un béton n'est pas une caractéristique en soi, mais plutôt sa réponse aux charges en service et aux conditions environnementales. Ainsi, la durabilité d'un béton dépend d'une multitude de caractéristiques du matériau, mais aussi de l'agressivité de son environnement. Dans un élément en béton exposé à un milieu chimiquement agressif, les agents extérieurs peuvent pénétrer dans sa matrice à travers des fissures et microfissures et, par la suite, réagir avec les hydrates pour diminuer sa capacité portante.

Par exemple, dans le cas d'une solution d'acide sulfurique deux phénomènes physico-chimiques principaux entrent en jeu :

- Expansion et fissuration par formation très localisée d'ettringite. Les contraintes sont dues à une ettringite "naissante" mal cristallisée. Les cristaux bien formés n'apparaissent qu'après fissuration quand ils disposent de l'espace nécessaire à leur croissance.
- Dissolution partielle de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et des C-S-H augmentant la porosité de la matrice [6].

La durabilité des bétons dans un environnement agressif est normalement assurée par une teneur suffisante en ciment et par la structure dense de la pâte hydratée. La combinaison avec le ciment Portland de l'ajout cimentaire tel que : laitier, calcaire ou pouzzolane permet de développer des bétons ayant des propriétés mécaniques et une durabilité de loin supérieure à celle d'un béton sans ajout.

La quantité d'eau est nécessairement augmentée pour conserver une bonne rhéologie à ce mélange ; sa

diminution n'a été possible que lors des avancées des adjuvants polynaphthalène et polymélamine sulfonates [7-8]. Grâce à l'utilisation de ces polymères synthétiques, il devint facile d'augmenter, presque à souhait, la résistance à la compression jusqu'à 100 MPa sans aucun effet négatif sur la rhéologie du béton. Au fil des ans, le nom de ces « bétons à haute résistance » s'est transformé en « bétons à haute performance » parce qu'on a réalisé que ces bétons avaient bon nombre d'autres propriétés améliorées.

Ces bétons ont été utilisés dans des ouvrages extérieurs tels que des plates-formes de forage, des ponts, des routes, etc., où ils sont soumis à un environnement agressif. Petit à petit, le marché de ces bétons s'est montré plus vaste que la simple haute résistance, mais s'étendait de façon plus générale au marché du béton durable qui représente environ un tiers du marché actuel [9].

## 1. MATERIAUX UTILISES ET MODE OPERATOIRE

Les matériaux utilisés sont le sable et les graviers conformes aux normes CEN EN 196-1 ISO 679 et NF P 18-101 et le ciment CEM I 52.5 dont la composition chimique est donnée Tableau 1. La composition minéralogique potentielle déduite de la composition chimique par les équations de Bogue est résumée dans le Tableau 2.

**Tableau 1** : Composition chimique du ciment CEM I 52.5

Composants	%
Insolubles	0,2
$\text{SiO}_2$	19,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,8
$\text{TiO}_2$	
$\text{Na}_2\text{O}$	0,2
$\text{CaO}$	64,5
$\text{MgO}$	0,9
$\text{K}_2\text{O}$	0,9
$\text{SO}_3$	3,0
$\text{S}^-$	< 0,01

Une série d'essais préliminaires, élaborée par la méthode de Dreux, a permis d'optimiser la composition initiale du béton. L'adjuvant utilisé est un super plastifiant réducteur d'eau SIKAMENT FF 86 commercialisé par la société SIKA (France). La composition sélectionnée a les caractéristiques suivantes : rapport eau/ciment ( $E/C = 0,30$ ), affaissement au cône d'Abrams du béton frais 6,0 cm, masse volumique du béton durci 2 394  $\text{kg/m}^3$  et une résistance à la compression à 28 j égale à 50 MPa. Ces résultats sont obtenus pour un dosage en adjuvant de 2% de la masse du ciment.

**Tableau 2 :** Composition minéralogique du ciment CEM I 52.5

Composants	%
C <sub>3</sub> S	79,84
C <sub>2</sub> S	2,22
C <sub>3</sub> A	9,10
C <sub>4</sub> AF	9,44

Les ajouts utilisés sont des fillers de laitier (L), de pouzzolane (Z) et de calcaire (C). Leurs compositions chimiques sont déterminées par microanalyse (EDS) couplée au MEB. Pour obtenir un dosage global représentatif : les différents échantillons sont réduits en poudre passant entièrement au tamis de 50 µm puis homogénéisés et pastillés sous presse de façon à obtenir une face plane pour l'exposition sous le faisceau d'électrons. La diode d'analyse a ainsi un angle invariant par rapport à la surface observée. D'autre part, la surface irradiée analysée est la plus grande possible. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le Tableau 3.

**Tableau 3 :** Composition chimique des ajouts cimentaires locaux

Composants	Pouzzolane (Z)	Calcaire (C)	Laitier (L)
SiO <sub>2</sub>	44,95	0,85	41,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,91	0,93	7,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,47	0,56	1,41
CaO	14,59	53,08	39,77
MgO	3,70	0,23	5,49
K <sub>2</sub> O	1,35	0,53	0,44
Na <sub>2</sub> O	1,34	0,08	0,10
RI	0,56	0,52	0,12
SO <sub>3</sub>	0,20	0,60	0,15
PAF	4,30	42,55	0,11

Le laitier est ajouté à raison de 15% de la masse du ciment, la pouzzolane 5% et le calcaire 10%. Les fillers utilisés sont broyés à une finesse de mouture mesurée sur tamis 80 % égale à zéro, leurs dosages en sont ajustés de façon à obtenir une résistance en compression à 28 jours maximale pour une ouvrabilité acceptable.

La formulation des bétons réalisée après essais de convenance basés sur la méthode de Dreux Gorisse conjuguée à celle de coulis et après optimisation des divers constituants est la suivante:

- **Ciment** ..... 475 kg/m<sup>3</sup>.
- **Sable** ..... 573 kg/m<sup>3</sup>.
- **Gravier 3/8** ..... 130 kg/m<sup>3</sup>.
- **Gravier 8/15** ..... 915 kg/m<sup>3</sup>.
- **Eau** ..... 150 l/m<sup>3</sup>.

Les différentes éprouvettes de béton ainsi préparées sont conservées en salle humide (20°C, 95% HR d'humidité relative) pendant 24 h. Elles sont ensuite mises dans les différents bains de conservation (eau de mer, eau séléniteuse, eau courante); une autre série est soumise à des cycles eau/air de 24 h jusqu'à la réalisation des essais.

## 2. RESULTATS

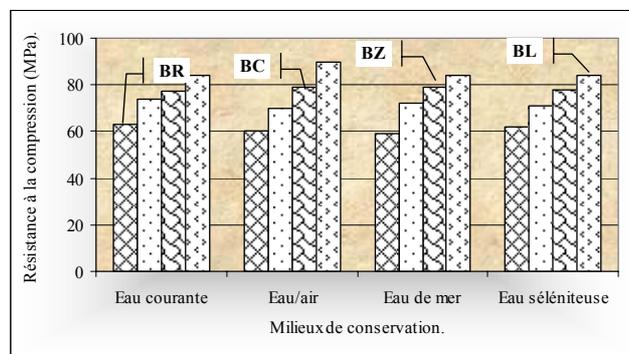
Dans tout ce qui suit la légende suivante a été adoptée :

- **BR** : Béton de référence (sans ajout).
- **BL** : Béton de laitier.
- **BZ** : Béton de pouzzolane
- **BC** : Béton aux fines calcaires.

### 2.1. Evolution des résistances mécaniques

L'évolution des résistances mécaniques des éprouvettes conservées dans les différents milieux est suivie pendant 3 mois. Elle est illustrée par la figure 1. Les résistances en compression de tous les bétons avec ajouts et quelque soit le mode de conservation sont toutes supérieures au béton de référence. Nous avons donc à faire à des bétons de haute performance chimique.

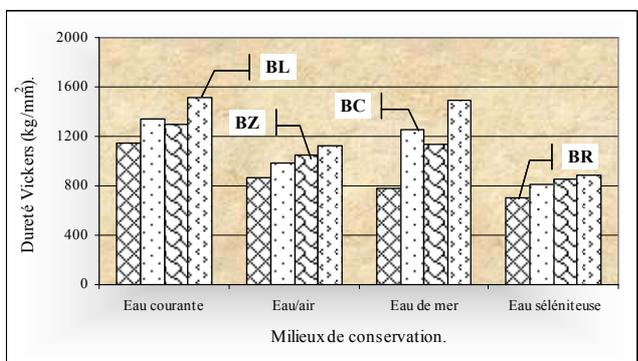
Cette qualité n'est en rien affectée par le milieu. Bien qu'en partie masquée par d'autres phénomènes, l'effet pouzzolanique peut être caractérisé par l'augmentation relative de la résistance en compression entre 7 et 90 j. Il est le plus marqué avec le laitier (50%) pour les éprouvettes soumises aux cycles eau/air et de façon légèrement moindre, avec la pouzzolane (34%) pour les éprouvettes conservées dans l'eau de mer. Bien sûr, les augmentations de résistance obtenues avec les fillers calcaires sont relativement plus faibles (15%) pour les éprouvettes conservées dans l'eau séléniteuse, puisque ces fillers sont chimiquement non réactifs.


**Figure 1 :** Résistance à la compression des bétons après 3 mois d'exposition dans les différents milieux de conservation

## 2.2. Mesure de la micro dureté Vickers

La mesure de la micro dureté Vickers a été précédemment appliquée lors de suivis des dégradations de surfaces de mortier. Moyennant un certain nombre de précaution et en particulier un nombre de mesures important lié à la présence du sable, elle nous a permis de quantifier la durabilité des différents mortiers après des attaques sulfatiques [10-11].

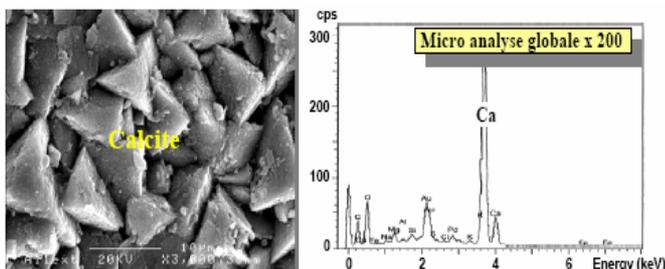
Cette technique a donc été appliquée aux différents bétons conservés pendant 3 mois dans les bains et au béton ayant subi les cycles eau/air. Ces micros duretés sont mesurées directement sur la surface exposée en ayant soin de ne pas prendre la surface supérieure lors du moulage (effet de peau). Les résultats sont illustrés sur la figure 2.



**Figure 2 :** Micro dureté Vickers des bétons après 3 mois d'exposition dans les différents milieux de conservation

Les micros duretés Vickers (MDV) sont plus grandes pour les bétons avec ajouts cimentaires que pour le béton de référence dont les valeurs sont respectivement :

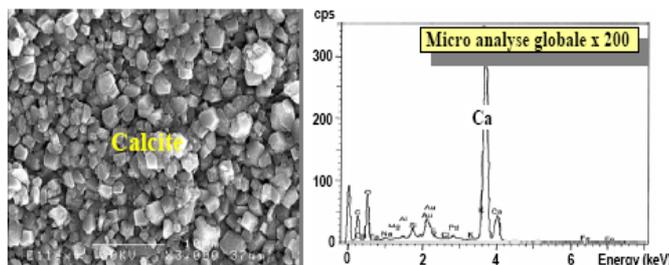
- cycles eau/air MDV = 867 kg/mm<sup>2</sup> ;
- eau courante MDV = 1 148 kg/mm<sup>2</sup> ;
- eau de mer MDV = 778 kg/mm<sup>2</sup> ;
- eau séléniteuse MDV = 698 kg/mm<sup>2</sup>.



**Figure 3 :** Observation au MEB des éprouvettes soumises à des cycles eau/air de (24 h) pendant 3 mois

Les éprouvettes conservées dans l'eau séléniteuse ont les micros duretés les plus faibles, 889 kg/mm<sup>2</sup>

(valeur supérieure obtenue pour le laitier). Par contre, dans l'eau courante la surface des éprouvettes est saine, ce qui conduit aux valeurs les plus grandes, 1 515 kg/mm<sup>2</sup> (valeur supérieure obtenue pour le laitier). Pour les éprouvettes de bétons soumises aux cycles eau/air ou conservées dans l'eau de mer leurs valeurs sont intermédiaires.



**Figure 4 :** Observation au MEB des éprouvettes conservées 3 mois dans l'eau courante

## 2.3. Observations au MEB

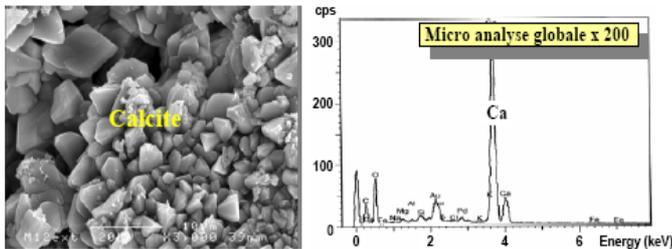
Les éprouvettes conservées dans les différents bains pendant 3 mois, sont ensuite cassées et leur surface au contact du milieu de conservation est observée au MEB. Les formes cristallines examinées sont soumises à la micro analyse EDX qui est couplée au MEB. Les principales formes cristallines observées sont reportées :

- Figure 3 pour les éprouvettes ayant subi les cycles eau/air,
- Figure 4 pour les éprouvettes conservées dans l'eau courante,
- Figure 5 pour les éprouvettes conservées dans l'eau de mer et enfin,
- Figure 6 pour les éprouvettes conservées dans l'eau séléniteuse.

Les observations au MEB mettent en évidence les dégradations de la surface par passage de certains éléments vers la solution et les cristallisations éventuelles de nouvelles phases. Les cristaux nouvellement formés sont dans certains cas de la calcite par carbonatation de la Portlandite. Ces formations, sont la cause des micros duretés Vickers plus élevées que dans le cas où il y a dégradation par passage en solution de certains composés de la pâte de mortier ou formation du gypse par sulfatation de la Portlandite avec les ions sulfates des eaux séléniteuses.

Pour les éprouvettes soumises à des cycles de 24 h eau/air, les cristallites ont un aspect anguleux et peuvent dépasser 10 µm (figure 3). Cette formation est superficielle. La carbonatation n'a pas pénétré à l'intérieur du mortier : la porosité faible des mortiers avec les différents ajouts de fillers a bien joué son

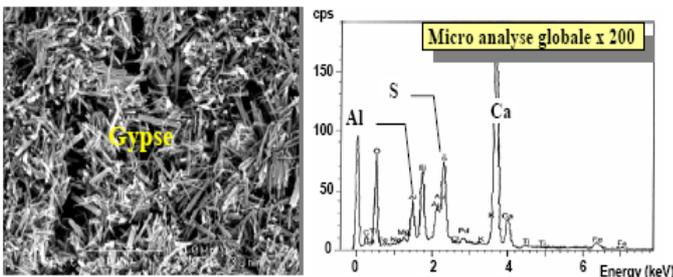
rôle de frein. La formation de ces cristaux de calcite en lieu et place de la Portlandite s'accompagne d'une augmentation du volume occupé et par là même, forme une peau plus étanche.



**Figure 5 :** Observation au MEB des éprouvettes conservées 3 mois dans l'eau de mer

La surface des éprouvettes conservées dans l'eau courante (figure 4) est couverte d'une couche de calcite d'un aspect globuleux de petite taille et très dense, ce qui explique les micros duretés Vickers élevées.

Les cristaux de calcite observés sur les éprouvettes au contact de l'eau de mer (figure 5) sont de forme parallélépipédique. L'altération partielle, provoquée par le milieu a généré la formation de cristaux de dimensions non uniforme (2 à 10 µm), d'où des micros duretés Vickers moyennes.



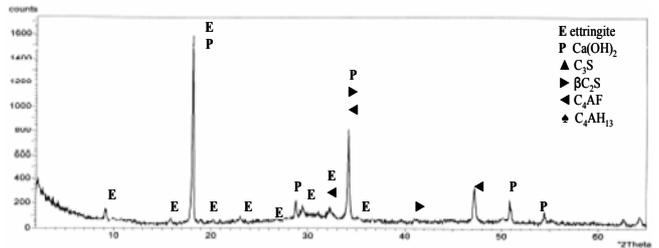
**Figure 6 :** Observation au MEB des éprouvettes conservées 3 mois dans l'eau séléniteuse

Quant aux éprouvettes conservées dans l'eau séléniteuse (figure 6), elles contiennent toutes des sulfates sur leur surface. Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) apparaît sous la forme d'aiguilles. Il est à noter que la sulfatation est la plus importante pour le béton au ciment seul et, au contraire, les ajouts pouzzolaniques ou laitiers limitent la formation gypseuse. Sur le diagramme de la micro analyse EDX, on note un taux élevé de silice, ce qui confirme la présence des CSH avec leur aspect en éponge observée dans certaines zones mais aussi les quartz du sable qui se trouvent légèrement déchaussés.

## 2.4. Analyse par diffraction X

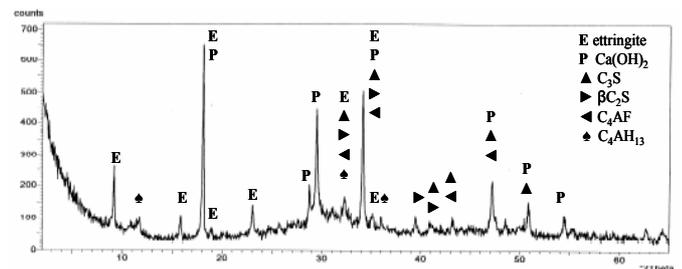
Les analyses par diffraction des rayons X sont reportées sur les figures 7, 8, 9 et 10. Celles ci illustrent l'influence du milieu de conservation sur les

différentes formations. Les hydrosilicates de calcium formés (C-S-H) sont semi - cristallins et difficilement identifiables par diffraction des rayons X. Seules quelques raies apparaissent (3<sup>ème</sup> indice de Miller nul) [12].



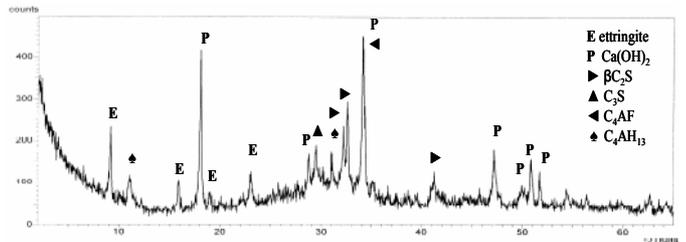
**Figure 7 :** Diffractogramme des éprouvettes de béton de référence conservées 3 mois dans l'eau courante

Les composés anhydres du ciment s'hydratent progressivement et leurs raies diminuent. Cette diminution est variable, elle est liée à la cinétique de l'hydratation de ces composés. Les deux silicates, alite et bélite, donnent des hydrates de formule générale C-S-H et de la Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Figure 8 :** Diffractogramme des éprouvettes de béton de laitier soumises à des cycles eau/air de (24 h) pendant 3 mois

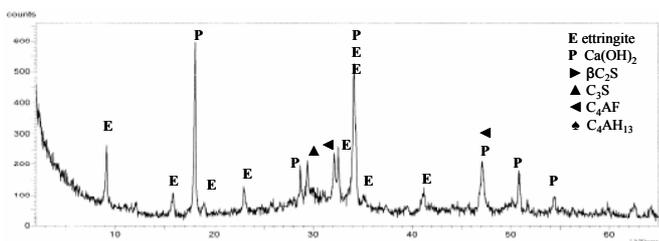
L'hydratation de l'aluminate tricalcique, par réaction avec le gypse, forme les sulfoaluminates : d'abord le trisulfoaluminate  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  ou ettringite qui se transforme ensuite en monosulfoaluminate  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et en solution solide  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  puis l'aluminate tétra calcique hydraté hexagonal  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  et  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .



**Figure 9 :** Diffractogramme des éprouvettes de béton de calcaire conservées 3 mois dans l'eau de mer

Dans tous les mortiers et ceci quel que soit le filler et quel que soit la solution de conservation il y a

toujours présence de phases non hydratées. Ceci met clairement en évidence que la pénétration de l'eau est quasi inexistante et de ce fait les ions agressifs ne peuvent pas altérer la matrice cimentaire.



**Figure 10** : Diffractogramme des éprouvettes de béton de pouzzolane conservées 3 mois dans l'eau séléniteuse

Cependant, pour les bétons avec ajout cimentaire, les fines ont conduit à la formation de d'hydrates de deuxième génération et à la densification de la matrice. Ceci a entraîné l'augmentation des résistance chimique observées précédemment résultat lié essentiellement à une diminution de la porosité. De façon concomitante :

- Les réactions d'hydratation sont freinées et la teneur en composés anhydres est plus élevée ;
- La formation de l'ettringite se trouve limité, à l'encontre celle de l'aluminate tétracalcique hydraté hexagonal est plus développée [13].

## CONCLUSION

Moyennant une composition correctement ajustée, les ajouts de fillers calcaire, laitier ou pouzzolane conduisent bien à des bétons de hautes performances.

Le laitier utilisé présente une cinétique de réaction très correcte et un effet pouzzolanique plus important que la pouzzolane elle même. Les essais de durabilité de ces matériaux dans différentes eaux : eau courante, eau de mer et eau séléniteuse montrent des modifications de la surface par passage en solution de la chaux ou par cristallisation de la calcite ou du gypse.

Dans le cas de la dissolution partielle, la micro dureté Vickers se trouve très affaiblie à cause de l'augmentation de la porosité tandis que toute cristallisation nouvelle comble partiellement la porosité initiale et augmente ainsi cette micro dureté.

Les observations au MEB et les mesures de dureté sont deux essais très complémentaires. Ces résultats obtenus après 3 mois de conservation dans les milieux plus ou moins agressifs se poursuivent sur de longues durées pour confirmation mais aussi pour leur couplage éventuel avec les résistances en compression. Il est à noter que, même après 3 mois de conservation, les caractéristiques mécaniques de ces

bétons à hautes performances ne sont pas affectées par les dégradations probablement à cause de la porosité très faible qui est un frein à la pénétration des agents agressifs et aussi un frein à la sortie des cations, comme le montre l'analyse par diffraction des rayons X.

## RÉFÉRENCES

- [1] F. Rendell, R. Jaubertie, Deterioration of mortars in sulphate environments, *Construction and building materials*, vol.13, n° 6, pp. 321-327, 1999.
- [2] F. Rendell, R. Jaubertie, J. P. Camps, The effect of surface gypsum deposits on the durability of cementitious mortars under sulphate attack, *Concrete Science and Engineering*, vol. 2, n° 5, pp. 32-38, 2000.
- [3] R. Jaubertie, F. Rendell, M. Laquerbe, Dégradation des mortiers sous différents milieux sulfatiques, *Annales du Bâtiment et des Travaux Publics*, n° 4, pp. 21-28, 1999.
- [4] F. Rendell, R. Jaubertie, C. Lanos, J. P. Camps, Mortiers en milieu agressif, *Revue Française de génie Civil*, vol. 4, n° 2-3, pp. 231-244, 2000.
- [5] Y. Ghermouti, M.T. Abadlia et R. Chaïd, Étude de la durabilité et du comportement mécanique des bétons à base des ajouts cimentaires, *Proceeding : Premier Congrès National du Génie Civil, CNCG 2002, Université de Laghouat*, 15-16 avril 2002, p. 33-39.
- [6] R. Chaïd, A. Bali, R. Jaubertie and M-T. Abadlia, « Chemical strength of the HPC cured in sea water », *NucPerf 2006, Corrosion and Long Term Performance of Reinforced Concrete in Nuclear Power Plants and Waste Facilities on March 27-30, 2006 Caradache, French*.
- [7] K. Hattori, Experience with Mighty superplasticizer in Japan, *ACI SP 62*, pp. 37-66, 1978.
- [8] A. Meyer, Experience in the use of superplasticizer in Germany, *ACI SP 62*, pp. 21-36, 1978.
- [9] Aïtcin, P.-C. (1998) *High-Performance Concrete*, E & FN Spon, London, 591 p.
- [10] F. Rendell, Le comportement des bétons dans les systèmes d'assainissement. Thèse de Doctorat, DOO-01, INSA Rennes France, 1999.
- [11] R. Jaubertie, J. Fejean, Ch. Lanos, Formation et stabilité de l'ettringite responsable de la durée de prise du ciment Portland, *Rayons X et Matière, Strasbourg, Journal de Physique*, vol. 12, pp. 4-7, 2002.
- [12] I. Robu, R. Jaubertie, Y. Meline et Ch. Lanos, Etude diffractométrique de l'évolution des phases au cours du durcissement du ciment Portland, *Journal de physique IV, EDS Sciences, Les Ulis, Pr10*, pp. 473-479, France 10 (2000).
- [13] R. Chaïd, R. Jaubertie, A. Bali, and M-T. Abadlia, Apport des fillers calcaires à la durabilité des BHP en milieu sulfatique, *Revue : Matériaux & Techniques, EDP - sciences*, vol 94, p. 199-207, 2006.