



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie civil

INTERACTIONS SUPERPLASTIFIANT – LAITIER DANS LES CIMENTS AU
LAITIER. PROPRIÉTÉS DU BÉTON

Thèse de doctorat ès sciences appliquées

Spécialité: génie civil

Mladenka SARIC - CORIC

Sherbrooke (Québec) Canada

Décembre 2001

Les grands accomplissements sont réussis, non par la
force, mais par la persévérance.

SAMUEL JOHNSON

RÉSUMÉ

Les ciments aux ajouts minéraux sont de plus en plus utilisés dans l'industrie du béton pour plusieurs raisons, soit écologiques, soit économiques ou pour améliorer certaines propriétés du béton frais ou durci. Le laitier vitreux est un ajout possédant plusieurs qualités (composition chimique proche de celle du ciment Portland, stabilité des caractéristiques pour une même source de laitier, réactivité latente mais activée en présence de ciment Portland) ce qui fait que c'est un ajout très intéressant pour l'industrie du béton. Par contre, une bonne connaissance des paramètres contrôlant les propriétés du béton frais et durci fabriqué avec des ciments composés contenant des laitiers est nécessaire pour assurer l'augmentation de l'utilisation des bétons au laitier.

Pour assurer un bon avenir aux ciments au laitier en Amérique de Nord et dans le monde, il faut absolument faire progresser la connaissance dans ce domaine surtout dans le domaine de leur interaction avec les adjuvants. Jusqu'à maintenant, la plupart des études sur les bétons au laitier ont été effectuées en Europe sur les bétons aux rapports Eau/Liant (E/L) élevés préparés sans superplastifiant.

Notre étude a été effectuée sur les bétons à haute performance ayant un rapport E/L de 0,35 préparés avec quatre différents types de superplastifiant. L'objectif de cette recherche a été d'étudier les interactions entre les superplastifiants et les ciments contenant différents dosages en laitier et leurs effets sur les propriétés du béton frais et durci. Nous avons étudié la demande en superplastifiant, la cinétique d'hydratation, le comportement rhéologique, le temps de prise et le développement des résistances en compression ainsi que la durabilité des bétons au laitier, la "perméabilité aux ions chlore", le retrait endogène, la résistance au gel-dégel et plus spécialement la résistance à l'écaillage des bétons au laitier.

Il a été montré que la demande en superplastifiant des ciments contenant du laitier n'est pas nécessairement plus faible que celle du ciment Portland. Le type de superplastifiant influence beaucoup la fluidité des coulis. Le temps d'écoulement des coulis préparés avec les superplastifiants sulfonés accroît en augmentant le dosage en laitier, tandis qu'avec le polyméthacrylate, tous les coulis ont eu un temps d'écoulement voisin quel que soit le dosage en laitier. Les paramètres contrôlant le maintien de

l'affaissement des bétons n'ont pu être clairement identifiés et ce sujet demanderait d'autres études.

Il a été constaté que la cinétique d'hydratation est influencée par le type et le dosage en superplastifiant et par le dosage en laitier du ciment. Au niveau du temps de prise, le remplacement du ciment par du laitier ne prolonge le temps de prise d'un béton que pour des taux de remplacement très élevés (80 %) tandis que le temps de prise des bétons contenant jusqu'à 50 % de laitier est plus court ou du même ordre que celui du béton sans laitier.

L'importance de la longueur de la cure humide sur la résistance au gel-dégel, à l'écaillage et sur le retrait endogène des bétons au laitier a été également étudiée. Notre étude nous a permis de constater que la norme utilisée en Amérique de Nord pour déterminer la résistance à l'écaillage d'un béton n'est pas adaptée au cas des bétons contenant du laitier et qu'elle devrait être améliorée pour permettre une bonne évaluation des bétons contenant du laitier.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du groupe de recherche de béton à l'Université de Sherbrooke dans le cadre d'un projet COOP financé par la compagnie Handy Chemicals et le CRSNG.

Je voudrais d'abord exprimer ma profonde gratitude au professeur Pierre-Claude Aïtcin pour avoir dirigé cette thèse et pour m'avoir encadrée avec tant d'enthousiasme et d'énergie. Sa démarche scientifique et humaine restera pour moi un modèle dans ma vie.

Je tiens à remercier vivement Madame Micheline Moranville-Regourd, professeure à ENS Cachan, France et Monsieur Adam Neville, consultant, Angleterre, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Carmel Jolicoeur, professeur à l'Université de Sherbrooke, Madame Monique Pagé, vice-présidente de la compagnie Handy Chemicals, Monsieur Arezki Tagnit-Hamou, professeur à l'Université de Sherbrooke, qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je voudrais exprimer mes remerciements à la compagnie Handy Chemicals pour leur support financier et pour les superplastifiants fournis lors de cette étude, ainsi qu'à la compagnie Lafarge qui m'a fourni la majorité des matériaux cimentaires et également à la compagnie Obourg pour les matériaux cimentaires fournis lors de cette étude.

Je tiens à remercier Pierre-Claver Nkinamubanzi, chercheur à CANMET à Ottawa, pour ses nombreux conseils et discussions fructueuses tout au long de ce travail ainsi que Nikola Petrov pour son aide et les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, merci également à Denis Bolduc, Jean-Yves Roy, Ghislaine Luc et Sylvain Roy pour l'aide technique dans la réalisation du programme expérimental. Sans leur aide précieuse et dévouée cette étude n'aurait pas été terminée en si peu de temps. Merci également à Gilles Breton pour l'aide informatique apportée. Je voudrais aussi remercier Marc-André Simard pour ses nombreux conseils et les discussions que nous avons eues ensemble.

Merci à Miro, Dario, et Ljiljka pour leur énorme patience durant les longues heures que j'ai dû consacrer à mes études.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
2.1 Ciment Portland.....	4
2.1.1 Phases du clinker.....	5
2.1.2 Hydratation du ciment Portland.....	7
2.1.2.1 Hydratation des silicates C_3S et C_2S	10
2.1.2.2 Hydratation du C_3A	12
2.2 Laitier de haut fourneau.....	14
2.2.1 Bénéfices de l'utilisation du laitier dans l'industrie du ciment.....	15
2.2.2 Production du laitier de haut fourneau.....	16
2.2.3 Composition chimique et minéralogique du laitier.....	19
2.2.4 Réactivité du laitier de haut fourneau	20
2.2.5 Hydratation du laitier de haut fourneau	23
2.2.5.1 Hydratation du laitier activé	24
2.2.5.2 Activation alcaline du laitier de haut fourneau.....	24
2.2.5.3 Activation sulfatique du laitier de haut fourneau due au gypse.....	25
2.2.5.4 Activation calcio-sulfatique ou sodo-sulfatique	26
2.2.5.5 Hydratation du laitier dans les ciments au laitier.....	26
2.2.5.6 Influence du laitier sur l'hydratation des phases du ciment.....	28
2.3 Superplastifiants	29
2.3.1 Mode d'action des superplastifiants.....	32
2.3.2 Adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment	34
2.3.3 Effets des superplastifiants sur l'hydratation du ciment.....	38
2.3.4 Compatibilité ciment – superplastifiant	38
2.4 Agents entraîneurs d'air	41
2.5 Rhéologie des suspensions de ciment.....	43
2.6 Effets des ciments au laitier de haut fourneau broyé sur les propriétés du béton frais et durci	47
2.6.1 Effets des ciments au laitier sur les propriétés du béton frais.....	47
2.6.2 Effets des ciments au laitier sur les propriétés du béton durci.....	49

CHAPITRE 3 PROGRAMME EXPÉRIMENTAL ET PROCÉDURE D’ESSAIS.....	79
3.1 Introduction	79
3.2 Essais de caractérisation des matériaux	80
3.2.1 Diffraction aux rayons X	80
3.2.2 Microscope électronique à balayage.....	82
3.2.3 Granulométrie au laser	82
3.2.4 Finesse Blaine	83
3.3 Essais sur coulis.....	83
3.3.1 Temps d’écoulement au cône Marsh	83
3.3.2 Calorimétrie adiabatique.....	85
3.3.3 Conductivité électrique	86
3.4 Analyse de la solution interstitielle.....	87
3.4.1 Spectrophotométrie UV	87
3.4.2 Détermination de carbone organique total.....	88
3.4.3 Spectroscopie ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)	89
3.5 Essais sur béton	89
3.5.1 Comportement rhéologique des bétons.....	90
3.5.2 Temps de prise	91
3.5.3 Entraînement et perte d’air.....	91
3.5.4 Évaluation des caractéristiques du réseau d’air entraîné dans le béton durci	91
3.5.5 Résistance en compression	92
3.5.6 Essai d’écaillage de la surface	92
3.5.7 Résistance au gel-dégel.....	93
3.5.8 Perméabilité aux ions chlore.....	93
3.5.9 Retrait endogène et retrait au séchage	94

CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX UTILISÉS DANS L'ÉTUDE.....	96
4.1 Ciment Portland de Type 10.....	96
4.2 Ciments composés utilisés lors de l'étude.....	96
4.3 Laitiers de haut fourneau broyés.....	101
4.4 Adjuvants chimiques.....	105
4.5 Sable et gros granulat.....	108
CHAPITRE 5 ÉTUDE SUR PÂTE DE CIMENT AU LAITIER PRÉPARÉE AVEC QUATRE TYPES DE SUPERPLASTIFIANT.....	109
5.1 Demande en superplastifiant des ciments au laitier.....	109
5.1.1 Point de saturation des ciments au laitier en présence du polynaphtalène sulfonate (PNS).....	110
5.1.2 Point de saturation des ciments au laitier en présence de la polymélamine sulfonate (PMS).....	114
5.1.3 Point de saturation des ciments au laitier en présence du copolymère de polynaphtalène sulfonate (CopPNS).....	116
5.1.4 Point de saturation des ciments au laitier en présence du polyméthacrylate (PMA).....	118
5.1.5 Synthèse sur la demande en superplastifiant de différent type des ciments au laitier.....	120
5.2 Adsorption des superplastifiants de quatre différents types sur les ciments au laitier.....	123
5.2.1 Adsorption du polynaphtalène sulfonate (PNS) sur les ciments au laitier...	126
5.2.2 Adsorption du PNS sur les ciments commerciaux au laitier.....	129
5.2.3 Adsorption de superplastifiant de différent type par les ciments au laitier confectionnés au laboratoire.....	131
5.2.4 Conclusions concernant l'adsorption des superplastifiants sur les ciments au laitier.....	134
5.3 Analyse de la concentration en différents éléments des solutions interstitielles des ciments au laitier.....	135
5.3.1 Concentration en éléments en fonction du dosage en laitier dans les ciments.....	135
5.4 Cinétique d'hydratation des ciments au laitier en présence de superplastifiant de différent type étudiée à l'aide de la calorimétrie adiabatique et de la conductivité électrique.....	143
5.4.1 Calorimétrie adiabatique.....	143

5.4.2	Conductivité électrique des pâtes au laitier	151
5.4.3	Effet du type de superplastifiant sur la cinétique d'hydratation des ciments au laitier	156
5.4.4	Conclusions sur la cinétique d'hydratation des ciments au laitier en présence de quatre différents types de superplastifiant.....	162
CHAPITRE 6 ÉTUDE SUR BÉTONS AU LAITIER.....		164
6.1	Introduction.....	164
6.2	Étude du comportement rhéologique des bétons au laitier.....	165
6.2.1	Perte de l'affaissement des bétons au laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant	167
6.2.2	Paramètres rhéologiques des bétons au laitier en présence de superplastifiant de différent type mesurés à l'aide du rhéomètre pour béton	183
6.3	Entraînement d'air dans les bétons au laitier.....	192
6.4	Temps de prise des bétons au laitier	196
6.4.1	Temps de prise en fonction de la teneur en laitier	196
6.4.2	Temps de prise des bétons au laitier en fonction du type de superplastifiant.....	200
6.4.3	Effet de la sorte du laitier sur le temps de prise des bétons au laitier	201
6.4.4	Conclusions partielles concernant le temps de prise des bétons au laitier	202
6.5	Résistance en compression des bétons au laitier préparés avec différent type de superplastifiant	203
6.5.1	Résistance en compression des bétons au laitier en fonction de la teneur du laitier	203
6.5.2	Résistance en compression des bétons au laitier en fonction du type de superplastifiant et des caractéristiques du laitier	207
6.6	Durabilité des bétons au laitier	210
6.6.1	"Perméabilité aux ions chlore".....	210
6.6.2	Comportement au gel des bétons au laitier.....	214
6.6.2.1	Résistance au gel-dégel des bétons au laitier.....	214
6.6.2.2	Résistance à l'écaillage des bétons au laitier	219
6.6.3	Retrait des bétons au laitier.....	238
6.6.3.1	Résultats du retrait des poutres mûries en conditions de mûrissement 1	242

6.6.3.2	Retrait des poutres en conditions de mûrissement 2 (mûrissement scellé)	254
6.6.3.3	Retrait des poutres en conditions de mûrissement 3 (mûrissement dans l'eau)	259
6.6.3.4	Effet de la finesse Blaine du laitier sur le retrait des bétons.....	262
6.6.3.5	Conclusions sur le retrait des bétons au laitier	264
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE.....		267
7.1	Interaction entre le superplastifiant de différent type et le ciment contenant différent dosage en laitier	267
7.2	Propriétés des bétons contenant du laitier à l'état frais et durci	272
CONCLUSIONS		275
RÉFÉRENCES.....		278

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Système ternaire CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4
Figure 2.2	Différentes périodes de la réaction d'hydratation du ciment	8
Figure 2.3	Hydratation à partir de la solution.....	9
Figure 2.4	Hydratation sur la surface du ciment.....	9
Figure 2.5	Consommation du ciment dans le 20 ^e siècle	15
Figure 2.6	Schéma de la production du laitier de haut fourneau	17
Figure 2.7	Diagramme de phase pour la formation de la melilite	18
Figure 2.8	Structure du laitier	19
Figure 2.9	Schéma de l'hydratation du laitier	27
Figure 2.10	Influence du laitier sur l'hydratation du C ₃ S.....	28
Figure 2.11	Types des superplastifiants.....	30
Figure 2.12	Grains du ciment dans la solution sans et avec le superplastifiant.....	31
Figure 2.13	Microstructure des pâtes de ciment à différents rapports E/C	32
Figure 2.14	Adsorption du PMS sur le ciment et ses phases.....	35
Figure 2.15	Schéma de la répulsion électrostatique du polynaphtalène sulfonate et de la répulsion stérique des polyacrylates sur la dispersion des grains du ciment .	36
Figure 2.16	Interactions superplastifiant – sulfate de calcium dans le ciment	40
Figure 2.17	Mode de fonction des agents entraîneurs d'air et l'adsorption sur les grains du ciment ou du sable.....	43
Figure 2.18	Schéma de la double couche	45
Figure 2.19	Potentiel zêta de différents types de superplastifiant	46
Figure 2.20	Changement du potentiel zêta dépendant de la masse molaire du polynaphtalène	47
Figure 2.21	Résistances en compression des bétons au laitier	50
Figure 2.22	Résistances en compression des bétons au laitier d'une autre étude.....	51
Figure 2.23	Amélioration des résistances des bétons au laitier par les fumées de silice...	52
Figure 2.24	Amélioration de la réaction alcalis-granulats par les laitiers	53
Figure 2.25	Ions chlore dans le béton.....	57
Figure 2.26	Triangle éternel de l'hydratation du ciment	60
Figure 2.27	Développement du module d'élasticité et de la résistance en traction pendant la prise du béton.....	64

Figure 2.28	Influence de la grandeur de l'élément sur ses changements volumétriques ..	65
Figure 2.29	Retrait chimique du béton	68
Figure 2.30	Détermination du point de structuration de la pâte de ciment.....	69
Figure 2.31	Relation entre la résistance au gel-dégel et le degré d'hydratation des bétons au laitier	75
Figure 2.32	Pressions lors de l'application du sel de déglçage.....	76
Figure 2.33	Relation entre écaillage initial et profondeur de carbonatation.....	78
Figure 2.34	Pertes initiales des bétons (OPC – bétons préparés avec le ciment Portland, BL – bétons au laitier).....	78
Figure 3.1	Diffraction par des plans réticulaires	81
Figure 3.2	Cône Marsh	84
Figure 3.3	Point de saturation d'un coulis.....	84
Figure 3.4	Schéma du calorimètre adiabatique.....	85
Figure 3.5	Cellule utilisée pour mesurer la conductivité électrique des pâtes de ciment	86
Figure 3.6	Spectres caractéristiques de trois types de superplastifiants détectables par la spectrophotométrie UV	88
Figure 3.7	Schéma du rhéomètre utilisé	90
Figure 3.8	Schéma des échantillons avec les dimensions.....	93
Figure 3.9	Emplacement des jauges extensométriques dans les poutres.....	95
Figure 4.1	Spectre DRX du ciment de Type 10 après le traitement SAL	96
Figure 4.2	Distribution granulométrique du ciment de Type 10 et des ciments au laitier.....	98
Figure 4.3	Spectres DRX des ciments européens composés traités à l'acide salicylique.....	100
Figure 4.4	Spectres DRX du ciment ternaire et de ses fractions après le traitement SAL	100
Figure 4.5	Fraction plus fine que 5 µm du ciment ternaire	101
Figure 4.6	Grains du ciment ternaire (L – laitier, F – filler calcaire, C – ciment).....	101
Figure 4.7	Distribution granulométrique des deux laitiers et du ciment de Type 10	103
Figure 4.8	Spectres DRX des laitiers utilisés	104
Figure 4.9	Forme des grains du laitier nord-américain.....	104
Figure 4.10	Structure moléculaire du polynaphtalène sulfonate et de la polymélamine sulfonate	106

Figure 4.11	Structure moléculaire du copolymère de polynaphtalène sulfonate (X – groupe actif inconnu)	106
Figure 4.12	Structure moléculaire du polyméthacrylate.....	107
Figure 4.13	Granulométrie du sable et du granulat utilisés	108
Figure 5.1	Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier nord-américain en présence du polynaphtalène sulfonate	111
Figure 5.2	Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier européen et nord-américain en présence du polynaphtalène sulfonate	112
Figure 5.3	Temps d'écoulement des ciments commerciaux au laitier en présence du polynaphtalène sulfonate.....	113
Figure 5.4	Temps d'écoulement des ciments au laitier nord-américain en présence de la polymélamine sulfonate	114
Figure 5.5	Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier européen et nord-américain en présence de la polymélamine sulfonate	115
Figure 5.6	Temps d'écoulement des ciments au laitier nord-américain en présence du copolymère de polynaphtalène sulfonate	117
Figure 5.7	Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier européen et nord-américain en présence du copolymère de polynaphtalène sulfonate.....	118
Figure 5.8	Temps d'écoulement à 5 min et 60 min des ciments au laitier nord-américain en présence du polyméthacrylate.....	119
Figure 5.9	Temps d'écoulement des ciments commerciaux au laitier en présence du PMA	120
Figure 5.10	Demande en superplastifiant de différent type des ciments au laitier.....	121
Figure 5.11	Temps d'écoulement des coulis au laitier à 5 et 60 min.....	122
Figure 5.12	Adsorption du polynaphtalène sulfonate sur les ciments contenant du laitier nord-américain	127
Figure 5.13	Adsorption du PNS par les ciments contenant deux différents laitiers (LA – laitier nord-américain, LE – laitier européen).....	129
Figure 5.14	Adsorption du PNS par les ciments binaires et le ciment ternaire au laitier comparée à l'adsorption par les ciments composés de laboratoire.....	130
Figure 5.15	Adsorption des superplastifiants de différent type par les ciments au laitier composés au laboratoire	132
Figure 5.16	Adsorption des superplastifiants de différent type par surface BET des ciments au laitier composés au laboratoire	133
Figure 5.17	Concentration en K, Na et S versus dosage en laitier	136
Figure 5.18	Concentration en Mg et Si versus dosage en laitier	136

Figure 5.19	Concentration en alumine et fer des solutions versus dosage en laitier des ciments	138
Figure 5.20	Concentration en calcium des solutions versus dosage en laitier des ciments	139
Figure 5.21	Changement du rapport Ca/Si des solutions en fonction du teneur en laitier des ciments	139
Figure 5.22	Temps d'écoulement des coulis versus concentration en ions SO_3 solubles ..	140-141
Figure 5.23	Adsorption des superplastifiants en fonction de la quantité d'ions SO_3 solubles dans la solution interstitielle.....	141-142
Figure 5.24	Température développée dans les pâtes de ciment au laitier en présence du PNS.....	145
Figure 5.25	Flux thermique des coulis au laitier préparés avec le PNS	145
Figure 5.26	Température développée dans les pâtes de ciment au laitier en présence de PMS.....	146
Figure 5.27	Flux thermique des coulis au laitier en présence de PMS.....	146
Figure 5.28	Température développée dans les pâtes de ciment au laitier en présence du CopPNS.....	148
Figure 5.29	Flux thermique des coulis au laitier en présence du CopPNS.....	148
Figure 5.30	Température développée dans les pâtes de ciment au laitier en présence du PMA	149
Figure 5.31	Flux thermique des coulis au laitier en présence du PMA.....	149
Figure 5.32	Cinétique d'hydratation des coulis contenant deux différents laitiers en présence du PNS.....	150
Figure 5.33	Cinétique d'hydratation des coulis contenant deux différents laitiers en présence du PMA	150
Figure 5.34	Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec PNS.....	153
Figure 5.35	Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec PMS	154
Figure 5.36	Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec CopPNS	154
Figure 5.37	Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec PMA	155
Figure 5.38	Montée de la température des pâtes préparées avec quatre types de superplastifiant	157
Figure 5.39	Flux thermique des pâtes préparées avec quatre types de superplastifiant	157
Figure 5.40	Conductivité électrique des pâtes préparées avec quatre types de superplastifiant	158
Figure 5.41	Montée de la température et flux thermique des pâtes contenant 80 % de laitier préparées avec quatre types de superplastifiant	160

Figure 5.42	Conductivité électrique des pâtes contenant 80 % de laitier préparées avec quatre types de superplastifiant	160
Figure 6.1	Perte d'affaissement des bétons contenant différents dosages du laitier nord-américain en présence du polynaphtalène sulfonate (PNS).....	169
Figure 6.2	Perte d'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence du polynaphtalène sulfonate.....	170
Figure 6.3	Perte d'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence de la polymélamine sulfonate	171
Figure 6.4	Perte d'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence du copolymère polynaphtalène sulfonate	173
Figure 6.5	Perte de l'affaissement des bétons contenant différents dosages du laitier nord-américain en présence du polyméthacrylate (PMA).....	175
Figure 6.6	Perte de l'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence du polyméthacrylate	175
Figure 6.7	Perte de l'affaissement des bétons préparés avec le ciment ternaire nord-américain en présence de quatre différents types de superplastifiant	176
Figure 6.8	Perte de l'affaissement des bétons préparés avec les ciments binaires européens en présence de deux différents types de superplastifiant	178
Figure 6.9	Affaissement des bétons contenant 50 % de laitier nord-américain préparés avec le polynaphtalène sulfonate.....	182
Figure 6.10	Affaissement des bétons contenant 50 % de laitier nord-américain préparés avec le polyméthacrylate.....	183
Figure 6.11	Seuil de cisaillement des bétons au laitier préparés avec PNS	185
Figure 6.12	Viscosité des bétons au laitier préparés avec PNS	186
Figure 6.13	Valeurs du seuil de cisaillement des bétons au laitier préparés avec PMA ...	187
Figure 6.14	Valeurs de la viscosité des bétons au laitier préparés avec PMA	187
Figure 6.15	Relation entre le seuil de cisaillement et l'affaissement des bétons au laitier	189
Figure 6.16	Propriétés rhéologiques des bétons sans laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiants	190
Figure 6.17	Propriétés rhéologiques des bétons contenant 30 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiants	191
Figure 6.18	Propriétés rhéologiques des bétons contenant 50 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiants	191
Figure 6.19	Dosage en agent entraîneur d'air des bétons préparés avec le PNS.....	195
Figure 6.20	Temps de prise initiale et finale des bétons au laitier nord-américain préparés avec le polynaphtalène sulfonate.....	197

Figure 6.21	Durée entre la prise initiale et la prise finale des bétons au laitier nord-américain préparés avec le polynaphtalène sulfonate	198
Figure 6.22	Temps de prise des bétons préparés avec le polyméthacrylate	199
Figure 6.23	Durée de la prise des bétons au laitier préparés avec le polyméthacrylate	199
Figure 6.24	Temps de prise initiale des bétons préparés avec différent type de superplastifiant	201
Figure 6.25	Temps de prise finale des bétons préparés avec différent type de superplastifiant	201
Figure 6.26	Temps de prise initiale et finale des bétons préparés avec deux laitiers différents.....	202
Figure 6.27	Résistances en compression des bétons préparés avec le laitier nord-américain et le polynaphtalène sulfonate, entre les parenthèses les résistances du béton contenant 5 % de fumée de silice.....	205
Figure 6.28	Résistances en compression des bétons préparés avec le laitier nord-américain et le polyméthacrylate.....	206
Figure 6.29	Résistance en compression des bétons sans ajouts minéraux	208
Figure 6.30	Résistance en compression des bétons contenant 30 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant	209
Figure 6.31	Résistance en compression des bétons contenant 50 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant	209
Figure 6.32	"Perméabilité aux ions chlore" des bétons contenant du laitier nord-américain comparé avec du béton sans ajouts et du béton contenant de la fumée de silice.....	212
Figure 6.33	"Perméabilité aux ions chlore" des bétons contenant deux différents laitiers	213
Figure 6.34	Deux procédures de la cure des échantillons pour l'essai de la résistance au gel-dégel	214
Figure 6.35	Facteur de durabilité des bétons au laitier après 300 cycles de gel-dégel selon la norme ASTM C666 (procédure A modifiée).....	215
Figure 6.36	Allongement des poutres après 300 cycles de gel-dégel.....	218
Figure 6.37	Procédures de la cure des plaques d'écaillage	219
Figure 6.38	Écaillage des plaques mûries selon la norme ASTM C672	220
Figure 6.39	Écaillage des plaques mûries selon la procédure modifiée	222
Figure 6.40	Surface écaillée de deux plaques du béton contenant 80 % de laitier ayant subi la cure différente	222
Figure 6.41	Surfaces exposées à l'écaillage mûries selon ASTM C672 après 50 cycles de gel-dégel	224

Figure 6.42	Surface exposée à l'écaillage du béton contenant 80 % de laitier mûri 28 jours dans l'eau après 50 cycles de gel-dégel	225
Figure 6.43	Formation de la couche de la calcite sur la surface du mortier	226
Figure 6.44	Débris du béton sans laitier mûri dans l'eau pendant 28 jours	228
Figure 6.45	Débris du béton sans laitier mûri dans l'eau pendant 14 jours	229
Figure 6.46	Débris du béton contenant 80 % de laitier mûri dans l'eau pendant 28 jours	229
Figure 6.47	Débris du béton contenant 80 % de laitier mûri dans l'eau pendant 14 jours	230
Figure 6.48	Débris du béton contenant 50 % de laitier mûri dans l'eau pendant 28 jours	230
Figure 6.49	Débris du béton contenant 50 % de laitier mûri dans l'eau pendant 14 jours	231
Figure 6.50	Structure du béton contenant 50 % de laitier après 50 cycles de gel-dégel ...	232
Figure 6.51	Surface du béton contenant 80 % de laitier mûri à l'eau 14 jours	233
Figure 6.52	Surface exposée à l'écaillage du béton contenant 80 % de laitier mûri selon ASTM C672.....	233
Figure 6.53	Fracture fraîche du béton contenant 80 % de laitier près de la surface attaquée par les ions chlore	234
Figure 6.54	Bulles d'air près de la surface attaquée par la solution des chlorures.....	235
Figure 6.55	Surface non-attaquée par les ions chlore du béton contenant 50 % de laitier mûri 14 jours dans l'eau.....	235
Figure 6.56	Disposition de la jauge extensométrique dans la poutre	239
Figure 6.57	Changement du coefficient de dilatation thermique du béton ayant le rapport E/C de 0,35	240
Figure 6.58	Conditions de mûrissement des poutres	242
Figure 6.59	Déformations totales des bétons dans les conditions de cure humide.....	244
Figure 6.60	Déformations isothermes des bétons dans les conditions de cure humide.....	244
Figure 6.61	Retrait endogène enregistré pendant la cure scellée.....	249
Figure 6.62	Valeurs du retrait endogène des poutres	250
Figure 6.63	Déformations totales enregistrées jusqu'à la fin de l'essai	251
Figure 6.64	Déformations isothermes enregistrées jusqu'à la fin de l'essai	252
Figure 6.65	Déformations du retrait au séchage des poutres.....	253
Figure 6.66	Déformations endogènes développées dans les conditions scellées dans les deux premiers jours	255
Figure 6.67	Déformations endogènes développées dans les conditions scellées jusqu'à la fin de l'essai.....	256
Figure 6.68	Déformations développées dans les poutres sans et avec cure humide (C.H. – cure humide).....	258

Figure 6.69	Déformations isothermes enregistrées pendant deux premiers jours dans les conditions de la cure humide constante	259
Figure 6.70	Déformations isothermes enregistrées jusqu'à la fin de l'essai dans les conditions de la cure humide constante.....	260
Figure 6.71	Déformations isothermes jusqu'à 28 jours.....	262
Figure 6.72	Déformations isothermes jusqu'à la fin des essais.....	263
Figure 7.1	Adsorption des superplastifiants de différent type par surface BET des ciments au laitier composés au laboratoire	269
Figure 7.2	Temps d'écoulement des coulis au laitier à 5 et 60 min.....	270

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Résultats des temps de prise et du ressuage des bétons de laitier	49
Tableau 2.2	Expansion du béton contenant du laitier	54
Tableau 4.1	Composition chimique des ciments.....	97
Tableau 4.2	Composition de Bogue du ciment de Type 10 et caractéristiques physiques des ciments utilisés.....	98
Tableau 4.3	Analyse chimique et caractéristiques physiques des laitiers utilisés.....	102
Tableau 4.4	Différents modules hydrauliques de deux laitiers	103
Tableau 4.5	Caractéristiques de quatre superplastifiants utilisés.....	105
Tableau 6.1	Composition des bétons	165
Tableau 6.2	Demande en PNS des bétons.....	169
Tableau 6.3	Demande en polymélamine sulfonate des bétons	172
Tableau 6.4	Demande en copolymère de polynaphtalène sulfonate des bétons	173
Tableau 6.5	Demande en polyméthacrylate des bétons	174
Tableau 6.6	Demande en superplastifiant des bétons binaires européens au laitier	177
Tableau 6.7	Dosage en agent entraîneur d'air des bétons au laitier en présence du PNS et caractéristiques d'air entraîné.....	194
Tableau 6.8	Dosage en agent entraîneur d'air des bétons au laitier en présence du PMA et caractéristiques d'air entraîné	195
Tableau 6.9	Paramètres caractérisant le réseau de bulles d'air entraîné.....	216

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La tendance actuelle dans l'industrie du béton est d'accroître l'utilisation des ajouts minéraux en remplacement du ciment et ce pour plusieurs raisons, soit écologiques, économiques ou pour améliorer certaines propriétés du béton frais ou durci. Le laitier de haut-fourneau est un de ces ajouts qui est utilisé depuis de nombreuses années par l'industrie du ciment en Europe, au Japon et en Australie, et depuis peu en Amérique du Nord (Hooton, 2000). Certains effets des ciments de laitier ne sont pas complètement compris, surtout en présence de différents adjuvants chimiques, entre autres, les superplastifiants qui ont été assez peu utilisés en Europe jusqu'à tout récemment. Certains inconvénients semblent aussi liés à l'utilisation du laitier dans les bétons, par exemple la résistance problématique des bétons au laitier exposés à des cycles de gel-dégel ou à l'écaillage; ces problèmes sont peut-être la conséquence de nos connaissances insuffisantes de ces phénomènes.

Les superplastifiants sont devenus des adjuvants indispensables pour produire des bétons avec de meilleures performances. Malgré les avancées scientifiques réalisées dans l'industrie des adjuvants, certains de leurs effets sont encore mal connus, surtout dans leur utilisation de plus en plus fréquente dans des bétons à haute performance contenant des ajouts minéraux. Dans le cadre de cette étude, les interactions des systèmes à trois composants (ciment-superplastifiant-laitier) ont été étudiées sur plusieurs aspects. La première partie d'étude a été faite sur des coulis et la deuxième sur des bétons.

Les effets des superplastifiants sur certaines propriétés des coulis contenant différents dosages en laitier sont présentés dans le chapitre 5. La performance de dispersion de chaque type de superplastifiant a été étudiée à l'aide de l'essai au cône Marsh. Pour avoir une fluidité élevée, il faut que des forces de répulsion puissent repousser les particules dans la suspension. Certains types de superplastifiants dispersent surtout par répulsion électrostatique, d'autres par répulsion stérique. Les polymères sont adsorbés sur les particules en suspension et donnent aux particules une charge négative

(répulsion électrostatique) ou empêchent les grains de se rapprocher par les longues chaînes de polymères dans la solution (répulsion stérique). Les superplastifiants à base des sels de l'acide sulfonique s'adsorbent plus que les superplastifiants à base de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, ce qui mène à leur consommation et à une perte d'efficacité résultant en une perte de la maniabilité du béton.

La concentration en certains ions dans la solution (ions SO_4^{2-} surtout) est très importante car elle peut influencer l'adsorption des superplastifiants et par conséquent la fluidité des coulis.

Toutes ces interactions sont très complexes à cause de la complexité du ciment Portland et des variations en quantité ou en forme de certains constituants du ciment qui peuvent changer considérablement les résultats. La complexité du sujet augmente en utilisant des matériaux de différente réactivité, dans notre cas du ciment Portland et du laitier.

Les superplastifiants prolongent la période dormante et le laitier réagit plus tard et plus lentement que le ciment Portland. C'est pourquoi la cinétique d'hydratation des ciments au laitier dans les premières 24 heures est un sujet important à maîtriser car elle peut nous renseigner sur les résistances à jeune âge du béton et nous permet de faire une optimisation du temps de décoffrage, une information très importante pour les coûts des opérations sur le chantier. Nous avons tenté d'évaluer l'effet de chaque type de superplastifiant et du dosage en laitier sur la cinétique d'hydratation à l'aide de la calorimétrie adiabatique et de la conductivité électrique des coulis. Chacun de ces essais nous a permis de comprendre mieux les interactions entre les quatre types différents de superplastifiants et les ciments au laitier en fonction du dosage et de la sorte de laitier dans le ciment.

Dans le chapitre 6 la rhéologie des bétons a été étudiée en suivant le maintien de l'affaissement et en mesurant le seuil de cisaillement et la viscosité des bétons dans le temps à l'aide d'un rhéomètre pour béton. Une bonne fluidité du béton est indispensable pour l'application des bétons au laitier et les connaissances des paramètres qui la contrôlent sont très importantes pour augmenter l'utilisation des bétons au laitier.

Une grande partie de l'étude est consacrée à la durabilité des bétons au laitier, à la perméabilité aux ions chlore, à la résistance au gel-dégel et à l'écaillage, au retrait endogène et à l'effet de la cure dans l'eau sur ces propriétés. La problématique de l'entraînement d'air dans les bétons de laitier a été également étudiée. L'entraînement d'un bon réseau d'air entraîné est essentiel pour obtenir une bonne résistance au gel-dégel et à l'écaillage des bétons. Les résultats contradictoires existent sur le comportement des bétons contenant du laitier durant les cycles de gel-dégel sans et avec exposition aux sels de déverglaçage. Habituellement on n'utilise pas de dosages en laitier plus élevés que 20 % pour les bétons exposés à l'écaillage car il est considéré que la résistance à l'écaillage s'affaiblit au-delà de ce dosage. Mais nous avons montré qu'une cure humide suffisamment longue peut assurer un degré d'hydratation élevé des bétons au laitier et une excellente résistance au gel-dégel et à l'écaillage pour des bétons qui contiennent jusqu'à 80 % de laitier.

Chacune de ces méthodes d'analyse a été une source d'informations qui, ensemble, nous a permis d'obtenir une bonne image des interactions entre le superplastifiant de chaque type et les ciments au laitier ainsi que sur les paramètres contrôlant certaines propriétés du béton frais et durci. Nous avons pu démontrer que les bétons au laitier ont un avenir très prometteur comme les bétons à haute performance.

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Ciment Portland

Les Romains connaissaient déjà le secret de la production d'un matériau hydraulique dense et durable en mélangeant de la chaux avec des matériaux d'origine volcanique pour former du silicate de calcium hydraté, très semblable à celui qu'on retrouve dans la pâte du ciment hydraté. Les connaissances des Romains furent perdues après les invasions des barbares et ne furent retrouvées qu'à la fin du 18^e siècle (Neville, 2000).

Le ciment Portland est obtenu par la cuisson de matières premières qui apportent de la chaux CaO, de la silice SiO₂, de l'alumine Al₂O₃ et de l'oxyde de fer Fe₂O₃. Le calcaire (75 – 80 % du cru) est utilisé pour apporter de la chaux. Les autres oxydes sont apportés par l'argile, le sable et le minerai de fer. Les matières premières sont toujours bien dosées pour assurer la bonne composition chimique du clinker. Pour produire un ciment de composition voulue, on peut utiliser le diagramme ternaire C-S-A (Figure 2.1).

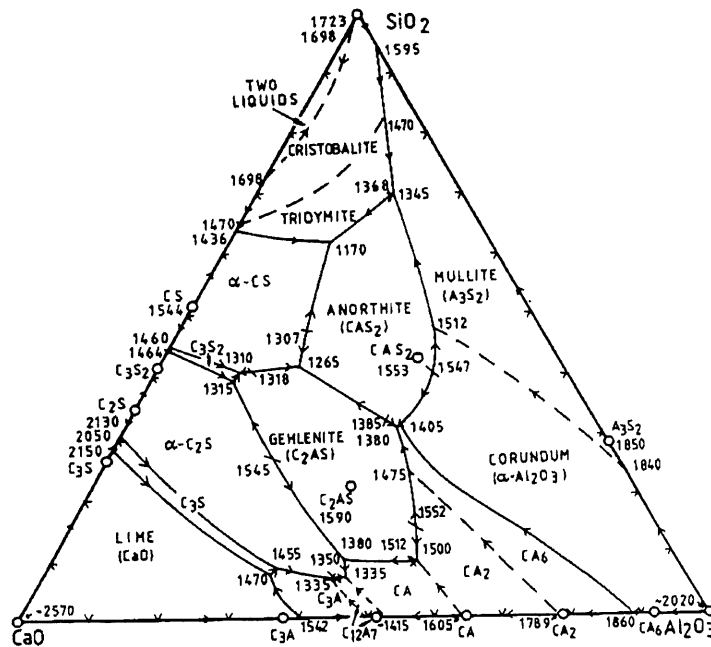


Figure 2.1 Système ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Osborn et coll. 1960)

2.1.1 Phases du clinker

Les matières premières sont d'abord concassées, homogénéisées et broyées. Le cru est ensuite chauffé à haute température (environ 1450 °C). En refroidissant, les granules de clinker se forment, ils sont ensuite broyées avec du sulfate de calcium, le plus souvent sous forme de gypse. L'addition du sulfate de calcium est nécessaire pour contrôler la prise du ciment. Le clinker est composé de quatre phases principales, ce sont :

- le silicate tricalcique C_3S
- le silicate bicalcique C_2S
- l'aluminate tricalcique C_3A
- l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF .

Le silicate tricalcique représente 50-70 % de clinker. La forme polymorphique du C_3S contenant les impuretés présentes dans le cru s'appelle l'alite. Les ions étrangers dans l'alite sont le plus souvent les ions Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} avec parfois de petites quantités de K^+ et Na^+ . Selon la température de sa formation, le C_3S peut prendre plusieurs formes polymorphiques, une forme rhomboédrique, trois formes monocliniques et trois formes tricliniques. Les différentes formes polymorphiques de l'alite n'ont pas une grande influence sur son activité hydraulique.

Le silicate bicalcique représente entre 15 et 30 % du ciment Portland. Dans la bélite (C_2S impur) on peut retrouver les ions étrangers Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et K^+ et des anions SO_4^{-2} et PO_4^{-2} . Le C_2S , lui aussi, a plusieurs formes polymorphiques, α , α'_h , α'_l , β et γ . Dans le ciment Portland on retrouve habituellement la forme β qui a les propriétés hydrauliques les plus intéressantes, mais la forme α' peut être aussi retrouvée à l'occasion. La forme α' est plus hydraulique que la forme β , mais la solution solide formée avec les ions PO_4^{-2} rend la première non-hydraulique (Bye, 1983).

Le C_3A constitue en général 5-10 % du ciment, et il joue un rôle important lors de la réaction d'hydratation. Le C_3A pur n'a pas de forme polymorphique, mais impur il peut se présenter sous quatre formes polymorphiques. Les ions étrangers dans sa structure peuvent être Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ et Si^{4+} , mais seuls les ions alcalins changent sa structure (Regourd, 1983). Le plus souvent c'est l'ion Na^+ que l'on retrouve dans le C_3A ; selon sa teneur la forme de C_3A peut être :

% Na ⁺ < 1,9 %	forme de C ₃ A cubique
% Na ⁺ entre 1,9 et 3,7 %	forme de C ₃ A cubique et orthorhombique
% Na ⁺ entre 3,7 et 4,6 %	forme de C ₃ A orthorhombique
% Na ⁺ entre 4,6 et 5,7 %	forme de C ₃ A monoclinique (Bye, 1983).

Dans la structure de C₃A, un ion Na⁺ remplace un ion Ca²⁺, et pour équilibrer le système un autre ion Na⁺ va au centre de l'anneau de tétraèdre Al₆O₁₈ dans la structure de C₃A. La substitution jusqu'à 1 % de Na⁺ ne provoque pas de changement dans la structure (Bye, 1983). Le C₃A cubique réagit plus rapidement que le C₃A orthorhombique qui est stabilisé par les ions Na⁺.

La phase aluminoferrite tétracalcique est une solution solide de C₂F_{1-x}A_x, où x varie de 0 à 0,7. Si x est égal à 0,5 la structure correspond à la brownmillerite qui a pour formule C₄AF. Cette phase joue le rôle de fondant dans le procédé de cuisson du clinker. L'aluminoferrite tétracalcique représente 5-15 % de ciment. La réactivité de C₄AF dépend du rapport A/F de cette phase.

Les phases mineures trouvées dans le ciment peuvent être le MgO, les alcalis, les sulfates et la chaux libre CaO. Si le Mg est présent dans le ciment à une teneur plus élevée que 1,5 % il cristallise sous forme de périclase, MgO. Les alcalis se combinent préférentiellement avec les sulfates qui proviennent des impuretés des matières premières ou du combustible utilisé lors de la cuisson et forment des sels de sodium, simple ou double, et de calcium si le rapport SO₃/(K₂O+Na₂O) est plus faible que 0,5. S'il y a un excès de sulfates (rapport SO₃/(K₂O+Na₂O) compris entre 0,5 et 1), il se forme un sel double 2CaSO₄.K₂SO₄. Si le rapport SO₃/(K₂O+Na₂O) est plus élevé que 1, alors les sulfates vont dans les phases silicates ou aluminates ou il y a une formation d'anhydrite insoluble. Si il y a un excès d'alcalis, ils vont se piéger dans les phases majeures (Taylor, 1990).

La présence d'une trop grande quantité de chaux libre dans le ciment peut être la conséquence d'un mauvais dosage ou d'un mauvais broyage des matières premières ou d'un refroidissement lent du clinker qui favorise la décomposition du C₃S et la formation de la bélite secondaire. Il en faut toujours un peu pour être sûr d'avoir formé le maximum de C₃S.

2.1.2 Hydratation du ciment Portland

Les réactions d'hydratation des différentes phases du ciment Portland se passent en même temps et leur étude n'est pas facile. Il y a trois phénomènes qui se passent durant la réaction d'hydratation, ce sont :

- un gain des résistances mécaniques,
- un développement de chaleur,
- une contraction volumétrique, (Aïtcin, 1996).

Le développement de la chaleur accélère les réactions d'hydratation. La loi d'accélération des réactions chimiques quand la température augmente a été établie par Arrhenius (Regourd, 1982). Il est généralement considéré que cette loi est valable pour décrire l'évolution de la réaction d'hydratation du ciment :

$$V = A \exp. [- E / (R T)] \quad (2.1)$$

où :

V – vitesse de réaction

A – constante

E – énergie d'activation en J / mol

T – température (°K)

R – constante des gaz parfaits.

Dépendant du dégagement de chaleur, qui en même temps représente la vigueur de la réaction d'hydratation du ciment, la réaction d'hydratation peut être décomposée en plusieurs périodes (Figure 2.2).

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau il se produit une réaction exothermique instantanée (période de pré-induction ou période 1 sur la figure 2.2) durant laquelle le C_3A réagit essentiellement. Les ions Ca^{2+} passent en solution, et il se forme une couche d'hydrates sur la surface du C_3S et du C_3A qui empêche leur surface de continuer à s'hydrater.

Après cette réaction, il y a une période d'inactivité (la période dormante ou la période d'induction, période 2 sur la figure 2.2) au cours de laquelle les ions Ca^{2+} continuent leur passage

en solution, cette réaction est très lente puisque la couche sur les grains ralentit la dissolution et le passage des ions Ca^{2+} .

Dès que la quantité d'ions dans la solution atteint une quantité suffisante pour la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du gel de C-S-H, cette réaction déclenche vigoureusement un autre passage des ions en solution et une accélération de l'hydratation (période 3 sur la figure 2.2).

À un moment donné, la quantité des produits d'hydratation dans l'espace intergranulaire atteint un degré où la porosité du système diminue, cela gêne la circulation des ions dans la solution et la formation de nouveaux produits d'hydratation. Cette période s'appelle la période de décélération (période 4 sur la figure 2.2), après laquelle la réaction est contrôlée par diffusion (période 5).

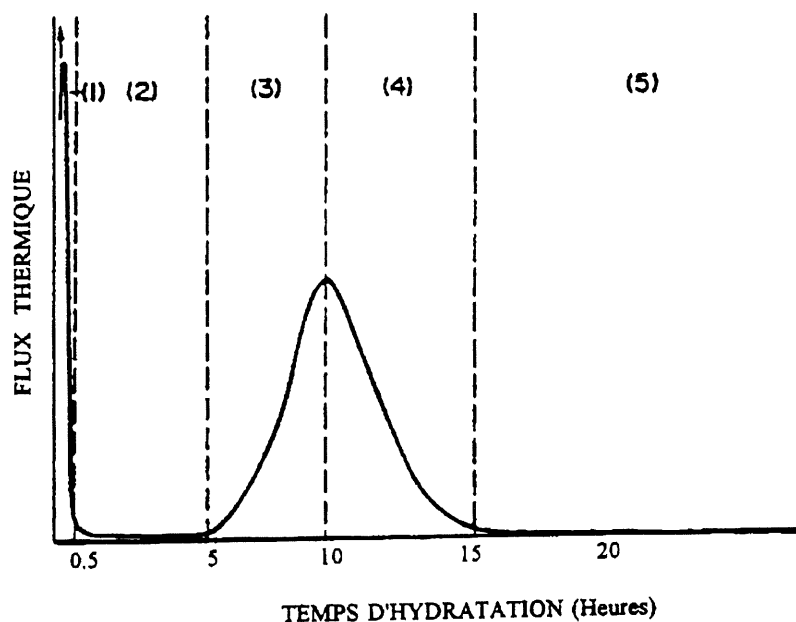


Figure 2.2 Différentes périodes de la réaction d'hydratation du ciment (Ghosh, 1983)

Au cours des ans, plusieurs théories ont essayé d'expliquer le mécanisme d'hydratation du ciment. Les deux premières théories datent de la fin de 19^e siècle et elles sont encore valables.

Le Chatelier (1882) a proposé l'approche dite de dissolution – cristallisation ou la théorie cristalloïdale. Selon cette théorie, il y a la dissolution des phases anhydres du ciment et la formation des cristaux précipités comme des produits d'hydratation dans la solution. La

nucléation et la croissance des cristaux sont fonction du degré de dissolution des phases anhydres (Figure 2.3).

Selon l'approche de Michaelis (1893) les produits d'hydratation se forment sur la surface du ciment à partir d'un gel d'hydrosilicate pauvre en chaux (Figure 2.4).

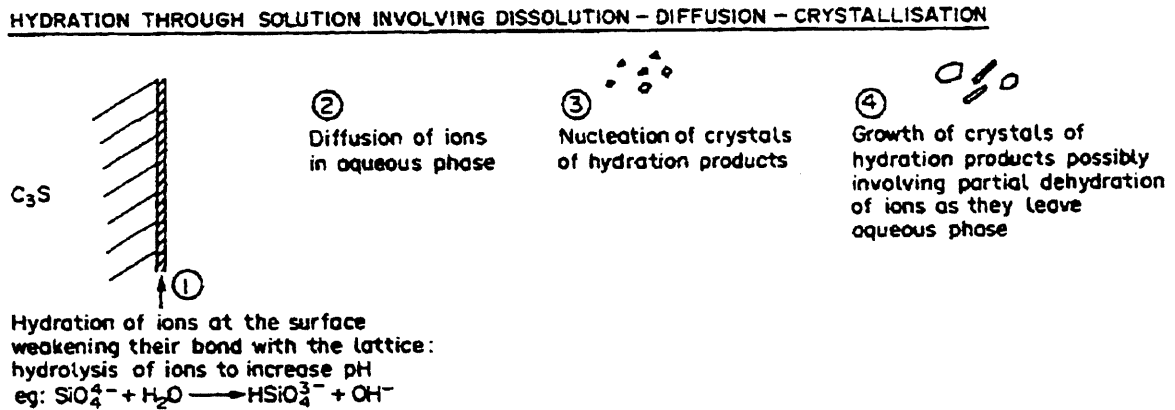


Figure 2.3 Hydratation à partir de la solution (Bye, 1983)

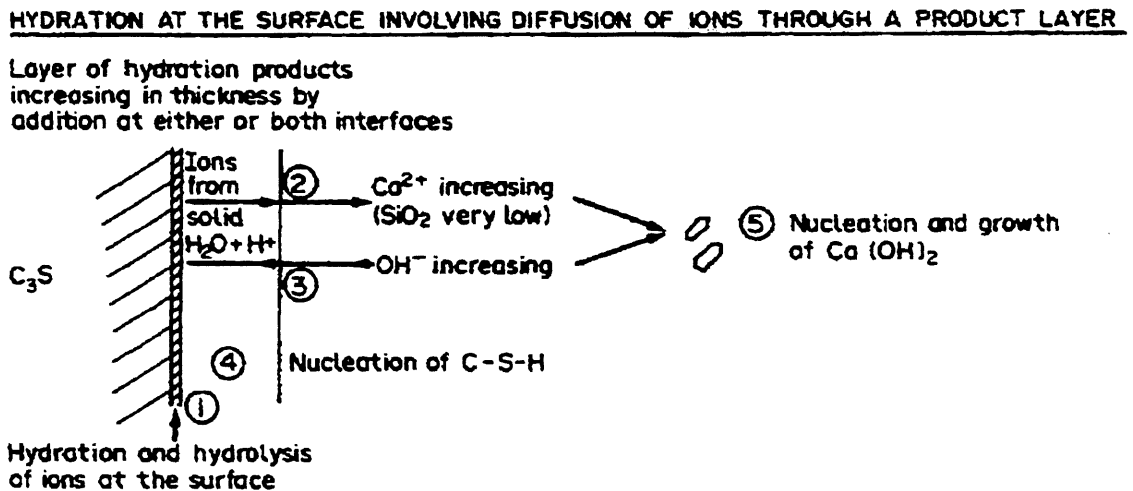
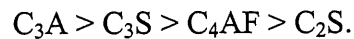


Figure 2.4 Hydratation sur la surface du ciment (Bye, 1983)

Ces deux théories sont, aujourd'hui, combinées en une théorie moderne. Selon cette théorie, il se passe une réaction en solution où les réactifs se dissolvent en ions qui, par la suite,

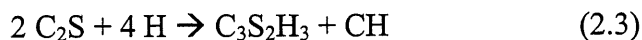
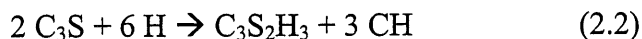
sont combinés dans la solution pour donner des produits d'hydratation précipités. Sur la surface des grains de ciment il se passe une réaction "topochimique" (réaction à l'état solide) sans passage des ions en solution. Cette réaction va prédominer durant l'hydratation du ciment et dépend du rapport eau/solide. Quand ce rapport est faible (0,20 à 0,70) c'est la réaction topochimique qui prédomine puisque une grande partie du solide n'est pas dissoute (Nkinamubanzi, 1993).

La réactivité de toutes les phases du ciment n'est pas la même, elle peut être présentée selon l'ordre suivant :



2.1.2.1 Hydratation des silicates C_3S et C_2S

Les réactions d'hydratation des phases silicatées du ciment sont :



Dans les réactions d'hydratation des silicates C_3S et C_2S , les produits d'hydratation sont semblables, ce sont les silicates de calcium hydratés et la portlandite. Le silicate de calcium hydraté est un produit peu cristallin et très poreux. Son rapport Ca/Si varie, et sa structure dépend de l'âge de l'hydratation, habituellement on appelle C-S-H le gel obtenu. Quand la réaction d'hydratation est complétée la composition de ce produit serait $3CaO.2SiO_2.3H_2O$ ($C_3S_2H_3$).

Nonat et Mutin (1991) rapportent qu'à l'aide de l'analyse RMN du Si^{29} , les anions de silice dans le gel de C-S-H sont arrangés en courtes chaînes linéaires (dimères et trimères) qui tendent à devenir plus longues (pentamères) avec le temps d'hydratation ou avec l'ajout de la fumée de silice.

Le $Ca(OH)_2$ ou portlandite cristallise sous forme des plaquettes hexagonales. Elle est facilement dissoute par les eaux de percolation, et possède une faible résistance. Son apport positif consiste en sa grande basicité qui favorise la résistance à la corrosion des armatures.

Il a été montré que les sulfates et les alcalis accélèrent l'hydratation du C_3S . L'hydratation de cette phase contribue le plus au pic II de l'hydratation du ciment (Nonat et Mutin, 1991).

Les causes de la période dormante et la réaction qui déclenche la fin de la période dormante et le début de l'accélération du C_3S ont été le sujet de nombreuses discussions et ne sont pas encore complètement élucidées. En principe, il existe deux groupes de théories sur ce sujet.

Le premier groupe de théories se fonde sur la présence d'une couche protectrice des hydrates. Selon ce groupe, l'origine de la période dormante est la formation d'une couche d'hydrates sur la surface des grains. Certaines de ces théories sont énumérées ci-dessous :

1.a) Cette couche n'est pas perméable au passage des ions. Elle serait transformée en une couche plus perméable ayant un rapport Ca/Si plus faible (0,8-1,5). La formation de cette nouvelle couche se passe à la fin de la période dormante et déclenche la période d'accélération de l'hydratation au cours de laquelle un troisième hydrate de structure fibreuse se forme à partir du précédent (Taylor, 1990).

1.b) Selon certains auteurs, la couche externe des grains de ciment est semi-perméable, elle permet l'entrée des ions OH^- et H^+ mais ne permet pas la sortie des ions Ca^{2+} . Alors, une pression osmotique se forme à l'intérieur, cette pression osmotique serait la conséquence de la formation des cristaux de $Ca(OH)_2$ sur la surface de cette enveloppe et la fin de la période dormante serait à l'origine de la brisure de cette dernière (Taylor, 1990).

Le deuxième groupe de théories se basent sur la théorie de la nucléation retardée. Selon ces théories l'origine de la période dormante est due à la nucléation retardée du gel de C-S-H et /ou de $Ca(OH)_2$:

2.a) Taylor (1990) émet l'hypothèse selon laquelle le degré des réactions durant la période dormante serait contrôlé par la nucléation et la croissance du gel de C-S-H, la période dormante se terminerait quand les germes de C-S-H dépassent la taille critique et commencent à grandir.

2.b) Selon Young dans Nkinamubanzi (1993) la période dormante est due au ralentissement de la dissolution du C_3S . Au début de l'hydratation, les ions Ca^{2+} passent en solution, mais restent chimisorbés sur la surface. Comme sur la surface (maintenant chargée

positivement) il y a une concentration élevée d'ions Ca^{2+} , cela retarde le passage d'autres ions en solution jusqu'à une concentration de sursaturation et un début de précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. C'est la fin de la période dormante. La sursaturation est favorisée par les ions silicates qui retarderaient la nucléation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

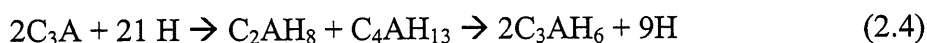
2.c) Le rapport Ca/Si du gel de C-S-H varie selon l'endroit où se forme le gel. Ce rapport varie entre une valeur égale à 1 près de l'interface solution et une valeur de 3 à la surface pour le gel de C-S-H formé sur la surface des grains par la réaction topochimique au-dessous de la couche protectrice. Dans la solution ensuite le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le gel de C-S-H commencent à se précipiter mettant fin à la période dormante. Il y a conversion continue de C-S-H de surface en gel de C-S-H précipité.

2.d) La période dormante survient parce que les germes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont empoisonnés par le SiO_2 et ne peuvent pas croître ; quand le niveau de supersaturation atteint un certain degré pour dépasser cet effet d'empoisonnement, la période dormante est terminée (Taylor, 1990).

Les recherches ont montré que l'addition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ne raccourcit pas la période dormante, tandis que l'addition de la silice réactive s'est montrée très efficace. Selon Taylor (1990), la combinaison des hypothèses 1.a et 2.a serait la plus probable pour expliquer le phénomène. Selon lui, dans la réaction initiale il y a une dissolution du C_3S et le dépôt d'un produit appelé le produit B qui forme une couche d'une épaisseur moyenne d'environ 1 nm à la surface du C_3S ou plus sur les sites actifs du C_3S . Dans les 30 premières secondes le C_3S est isolé de la solution et un équilibre non-stable se forme entre le produit B et la solution. Les germes de gel de C-S-H se forment durant la période dormante et commencent à grandir. Le produit B est instable par rapport au gel de C-S-H. Cela implique la dissolution du produit B et expose la surface de C_3S à la solution ce qui augmente la vitesse de sa dissolution. Alors, le degré d'hydratation de cette phase serait contrôlé par le degré de croissance des germes du gel de C-S-H (Théorie 2.c).

2.1.2.2 Hydratation du C_3A

Les aluminates réagissent très rapidement avec de l'eau :

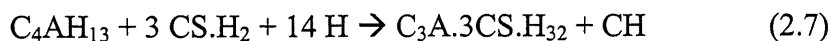


Les premiers produits d'hydratation (C_2AH_8 et C_4AH_{13}) ne sont pas stables et ils se transforment en C_3AH_6 après 24 heures ou plus. Si la température d'hydratation est plus élevée que $40\text{ }^\circ\text{C}$ le dernier produit se forme directement.

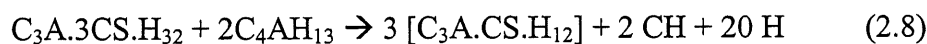
En présence de la chaux (comme dans la solution de ciment), il se forme du C_4AH_{13} qui est stable à température ambiante. Cette réaction est très rapide et est suivie par un raidissement rapide du mélange de ciment appelé la prise éclair.



Pour avoir suffisamment de temps pour mettre en place le béton sur les chantiers il faut qu'il reste fluide pendant une certaine période de temps, c'est ainsi que pour remédier à la prise éclair, les cimentiers ajoutent un dosage bien déterminé du sulfate de calcium pendant le broyage du clinker. Le sulfate de calcium réagit avec C_4AH_{13} pour former l'ettringite. La réaction d'hydratation de C_3A en présence du gypse est la suivante :



L'ettringite est très insoluble dans un milieu alcalin et elle se dépose sur les grains de C_3A en hydratation en créant une barrière contre l'hydratation rapide. L'avancement de l'hydratation est déterminé par la diffusion des ions à travers cette couche. Quand le sulfate de calcium est consommé et s'il reste du C_3A (entre 6 et 16 heures d'hydratation), l'ettringite sert de source d'ions sulfates pour former une forme plus stable de ce produit d'hydratation - le monosulfoaluminate :



Le monosulfoaluminate cristallise sous la forme des plaquettes hexagonales. Après quelques semaines, l'ettringite est complètement transformée en monosulfoaluminate, et le produit final de l'hydratation du C_3A est le monosulfoaluminate.

L'hydratation du C_4AF est semblable à celle de C_3A , mais plus lente et dégage moins de chaleur. Les produits d'hydratation sont similaires à ceux du C_3A avec les ions Al^{3+} partiellement remplacés par les ions Fe^{3+} .

2.2 Laitier de haut fourneau

La conférence de Kyoto au Japon en 1997 a montré les dangers d'une constante augmentation du CO_2 et d'autres gaz néfastes dans l'atmosphère, et leurs effets sur les changements climatiques. Les pays les plus industrialisés ont, alors, décidé de baisser jusqu'en l'an 2010 l'émission de ces gaz au niveau de l'année 1990, en premier lieu dans le cas du CO_2 . Comme l'industrie cimentière est parmi les plus grands émetteurs du CO_2 , après l'industrie de l'aluminium et de l'acier, l'aspect environnemental du développement de l'industrie cimentière est devenu très important. Pour une tonne de ciment il est émis 0,89 tonne de CO_2 dans le procédé de fabrication moderne avec précalcineur et 1,1 tonne dans le procédé humide. La moitié vient de la calcination du CaCO_3 et l'autre moitié du combustible (Malhotra, n.d.).

En 1997, selon CEMBUREAU la production du ciment a été de 1,6 billion tonnes, c'est-à-dire de 1 m³ de béton par habitant ou de 2,5 tonnes de béton par habitant si on utilise 250 kg de ciment pour 1 m³ de béton. Cette demande va rester en hausse pendant les prochaines années (Figure 2.5) et il est donc primordial de trouver différentes façons de baisser l'émission de CO_2 (Aïtcin, 1999).

L'industrie cimentière est un grand consommateur d'énergie, ce qui également devient un sérieux problème. Elle a réussi avec différentes améliorations du procédé à abaisser la consommation d'énergie de 7 GJ en 1970 à 5,5 GJ en 1991 par tonne de ciment (Malhotra, n.d.). Mais de futures améliorations s'avèrent peu probables.

Toutes ces raisons mènent à la seule chose qui reste à faire : diminuer l'implantation de nouvelles usines de ciment. Comme la demande en ciment va croître surtout dans certaines régions moins développées du monde, il est impératif d'accroître l'utilisation de différents matériaux comme le laitier du haut fourneau, les cendres volantes, les fumées de silice, les écorces de riz brûlées, qui sont des coproduits de différentes industries, en remplacement de ciment. Le laitier, également, peut être utilisé comme la matière première dans la production du ciment comme source de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et de Fe_2O_3 . Cela diminuerait la quantité de CO_2 émise dans l'atmosphère par la calcination de CaCO_3 , puisque le laitier contient en moyenne 40 % de CaO . Le laitier cristallisé peut être utilisé aussi (Nkinamubanzi et Aïtcin, 1999).

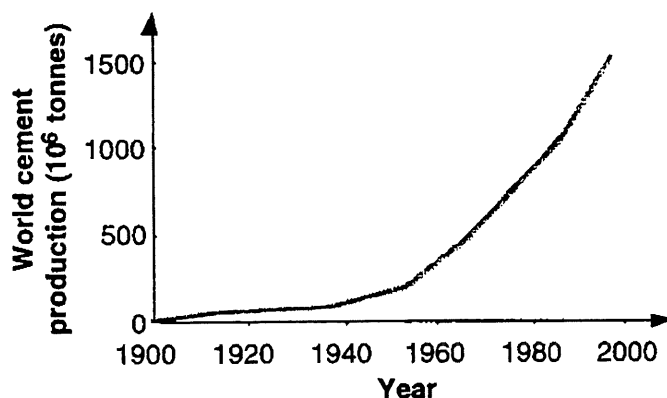


Figure 2.5 Consommation du ciment dans le 20^e siècle (Aïtcin, 1999)

L'utilisation des ajouts minéraux en remplacement du ciment est très importante, car en plus des économies d'énergie et de la diminution de l'émission du CO₂ les ajouts minéraux améliorent les propriétés du béton frais et durci, des dosages de remplacement du ciment aussi élevés que 60-80 % peuvent être utilisés.

Dans le monde, on dispose d'à peu près 250 millions de tonnes par an de laitier de haut fourneau. Cependant l'utilisation des ajouts minéraux n'est que d'environ 90 millions de tonnes pour produire au moins 280 millions de tonnes de béton aux ajouts minéraux (Bucchi, 1986).

Le laitier de haut fourneau est l'ajout le plus connu et le plus fiable pour sa qualité. Les laitiers de même origine ont des propriétés assez constantes, tandis que la composition des cendres volantes peut être très variable.

2.2.1 Bénéfices de l'utilisation du laitier dans l'industrie du ciment

Les bénéfices qui pourraient être tirés en utilisant les ciments de laitier sont nombreux (Nkinamubanzi et Aïtcin, 1999) :

- écologiques et environnementaux (utilisation d'un sous-produit, diminution de l'émission de CO₂),
- économiques (bien souvent le coût du laitier est égal à ses coûts de transport et de manipulation seulement, économie des coûts de combustible pour la production de même quantité de ciment),
- amélioration des propriétés du béton frais et durci,

- diminution de demande en eau, ce qui permet de baisser le rapport E/C pour atteindre les résistances désirées en fonction du dosage en laitier,
- meilleure rhéologie du béton (ciment moins réactif),
- viscosité du béton plus faible (mise en place plus facile),
- moins de chaleur dégagée (très important dans les bétons de masse),
- durabilité largement améliorée (à l'exception de la résistance au gel-dégel et à l'écaillage).

2.2.2 Production du laitier de haut fourneau

La fabrication du laitier de haut fourneau constitue un procédé continu (Figure 2.6). Le minerai et le coke sont introduits dans la partie supérieure du haut fourneau et à mesure que ces matériaux sont déplacés vers le bas ils sont chauffés par le bas. De l'air est injecté en partie inférieure et le coke qui brûle, dégage à la longue une chaleur suffisante pour faire fondre le minerai. Le laitier provient de la fusion du fondant (pierre à chaux ou dolomite) avec la gangue (résidus silico-alumineux du minerai de fer) et les cendres du coke dans le haut fourneau. Puisque la densité de la fonte en fusion est d'environ 7,0 et celle du laitier d'environ 3,0 (Nkinamubanzi et coll., 1998), le laitier en fusion flotte au-dessus du fer en fusion et au-dessous de la charge non-fondue. À intervalles réguliers, les deux matériaux en fusion sont extraits du fourneau. Pour 1 m³ du métal en fusion, on produit environ 280 à 340 kg de laitier dans les hauts fourneaux modernes. Comme la composition des matières premières et des fondants est strictement contrôlée afin de baisser le point de fusion et d'assurer une production uniforme du fer, la composition chimique du laitier varie peu pour un procédé donné et se situe dans une zone précise du diagramme CaO-SiO₂-Al₂O₃ où la température de fusion est la plus basse (Malhotra, 1987).

Le laitier refroidi lentement cristallise, habituellement sous forme de la melilite qui est une solution solide de l'akermanite et de gehlenite. Le laitier cristallisé n'a aucune propriété liante et après concassage il peut être utilisé comme granulats dans le béton.

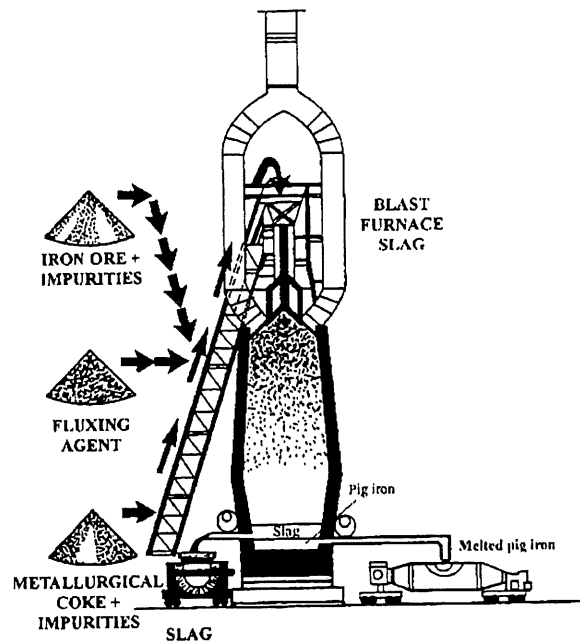


Figure 2.6 Schéma de la production du laitier de haut fourneau (Malhotra, 1987)

Par contre, si on refroidit brusquement le laitier en fusion ou autrement dit si on trempe le laitier, il peut développer des propriétés liantes en présence d'un activateur. Autrefois, la trempe dans les bassins d'eau était la façon la plus courante de refroidir le laitier, cette façon de tremper le laitier présentait plusieurs désavantages au niveau écologique et environnemental. En fait, l'eau de trempe est contaminée par le soufre et les sulfures combinés à l'eau se transforment en acide sulfurique. Un autre inconvénient du laitier granulé est qu'il contient une importante quantité d'humidité et il doit être séché avant d'être broyé, ce qui augmente la consommation d'énergie (Malhotra, 1987).

Aujourd'hui la trempe se fait avec des jets d'eau sous la pression sur le laitier en fusion à la sortie de haut fourneau et on obtient du laitier en boulettes. Le laitier en fusion est exposé à des jets d'eau à la sortie du haut fourneau, le matériau ainsi obtenu est projeté sur un tambour rotatif muni d'ailettes qui fragmentent le laitier et le projettent dans l'air à une distance d'environ 15 m pour que la tension superficielle forme des boulettes. Ainsi, les gaz sulfureux restent emprisonnés dans les pores, ce qui réduit leur émanation dans l'atmosphère. Également, les laitiers trempés de cette façon ont une faible teneur en humidité (environ 5 %), ce qui réduit ou élimine l'utilisation de l'énergie nécessaire pour le séchage. En raison de sa structure plus

poreuse, il est possible que ce type de laitier demande une énergie de broyage plus faible que les laitiers granulés pour obtenir une finesse égale (Malhotra, 1987). Ces boulettes peuvent être aussi utilisées comme granulats semi-légers (Aïtcin 2001-a).

Avant les années 1980, 90 % du laitier en Amérique du Nord était refroidi lentement à l'air (Malhotra, 1987), tandis que l'Europe a une longue tradition d'utilisation des ciments au laitier vitreux en quantité allant jusqu'à 80 %. En Amérique du Nord jusqu'à très récemment, pour les besoins de l'industrie du béton le laitier vitreux se vendait séparément et il était mélangé avec le ciment dans les centrales à béton (Nkinamubanzi et coll., 1998).

La couleur du laitier trempé dans l'eau peut varier de beige pâle à noire selon la température de sa formation. Plus la couleur est pâle, plus le laitier est poreux et fragile parce qu'il est formé à la température plus élevée (Figure 2.7). La couleur du laitier trempé dans l'air est habituellement beige.

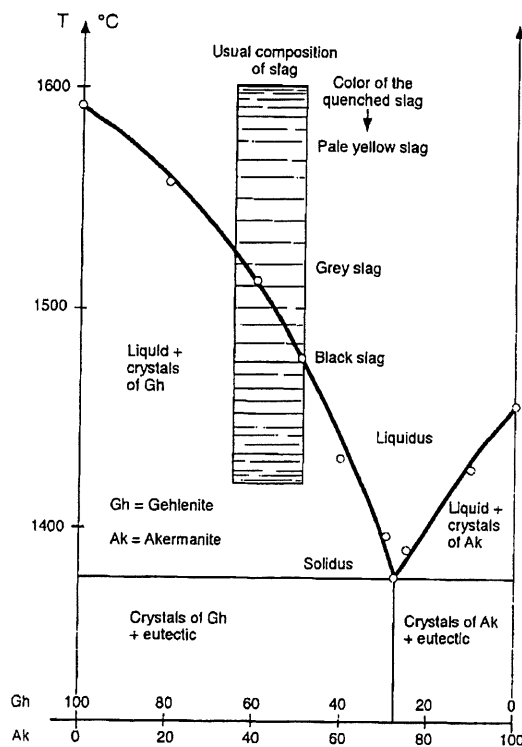


Figure 2.7 Diagramme de phase pour la formation de la melilite (Nkinamubanzi et Aïtcin, 1999)

2.2.3 Composition chimique et minéralogique du laitier

La composition chimique des laitiers a évolué dans le temps puisque le procédé métallurgique a évolué. Aujourd'hui les laitiers ont une composition chimique assez constante. En moyenne, le laitier contient 35 % de SiO_2 , 40 % de CaO , 8 % de MgO et 12 % de Al_2O_3 (Regourd, 1986). Les laitiers peuvent être divisés en deux groupes dépendant du rapport CaO/SiO_2 :

- laitiers acides ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$)
- laitiers alcalins ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$).

Un refroidissement lent entraîne la cristallisation de silicates d'aluminium et de magnésium, les plus courants sont la mélilite (solution solide entre la gehlénite C_2AS et l'akermanite C_2MS_2) et la merwinite C_3MS_2 . Le laitier trempé est vitreux. La trempe fige à la température ambiante une configuration instantanée de la structure désordonnée du laitier fondu (Regourd, 1986).

La structure du laitier peut être assimilée à celle d'un filet dont l'ossature est formée d'un réseau silicaté covalent et dont certaines mailles ont été coupées aux ponts les plus faibles (Figure 2.8). Les éléments structuraux de la phase vitreuse sont les tétraèdres SiO_4 isolés et les groupes anioniques de silice dont les charges sont neutralisées par des cations, comme Ca^{2+} et Mg^{2+} (Regourd, 1986).

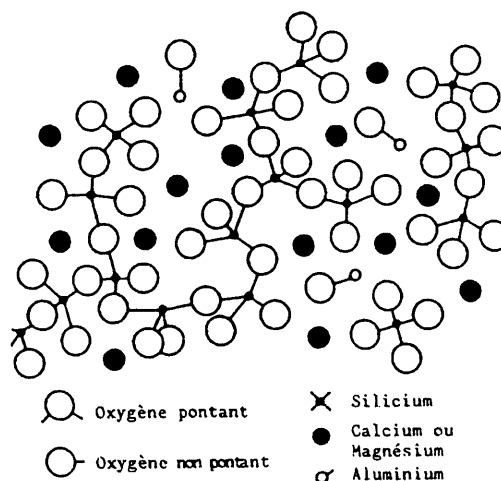


Figure 2.8 Structure du laitier (Regourd, 1986)

2.2.4 Réactivité du laitier de haut fourneau

Les facteurs qui influent sur la réactivité des laitiers sont les suivants (Malhotra, 1987) :

- le degré de vitrification (teneur en verre)
- la composition chimique
- la composition minéralogique
- la finesse de broyage
- l'activation des verres du laitier.

Le **degré de vitrification** obtenu au cours de la trempe dépend de la température du matériau en fusion à la sortie du haut fourneau, de sa composition chimique et de la viscosité du laitier, ainsi que du taux de refroidissement obtenu par la trempe. Les trois premiers paramètres sont optimisés en tenant compte du fonctionnement du haut fourneau et de l'obtention d'un métal ayant les propriétés constantes. Alors, les laitiers de la même provenance ont une composition chimique plus ou moins uniforme et avec le même système de trempe une teneur en verre constante aussi (Malhotra, 1987).

Le degré de vitrification du laitier est très difficile à quantifier par l'absence d'un ordre de grandeur et l'impossibilité d'observer les pics par voie de diffraction de rayons X. C'est pourquoi les méthodes pour la quantification de la teneur en verre donnent des résultats qui ne concordent pas toujours. Pour les mêmes raisons, il est très difficile de déterminer la quantité minimale de verre dans un laitier pour assurer une bonne réactivité. Pour évaluer la réactivité d'un laitier les normes canadiennes et américaines (CSA A 363-M83 et ASTM C 989-85) prévoient les essais de rendement des résistances.

Selon Uchikawa (1986) en augmentant le rapport $(\text{CaO}+\text{MgO}) / (\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) > 1,15$ la teneur en verre diminue parce que le réseau du verre formé de SiO_2 et de Al_2O_3 est réduit.

Selon Uchikawa et Okamura (1983) la réactivité du laitier augmente avec sa basicité, le contenu en acide soluble SiO_2 et Al_2O_3 et le contenu en CaO . L'augmentation du contenu du Fe_2O_3 dans la structure vitreuse diminue le degré de condensation des anions silicates dans la structure vitreuse ce qui également augmente la réactivité du laitier. La surface spécifique et la distribution granulométrique affectent aussi la réactivité du laitier.

Coale et coll. (1973) ont étudié 98 laitiers préparés synthétiquement ayant à peu près la même masse de particules cristallisées et différente composition chimique. Ils voulaient évaluer l'effet de la composition chimique sur la réactivité du laitier en éliminant le facteur de différente structure. Le dosage en SiO_2 variait de 20 à 50 %, le dosage en Al_2O_3 de 10 à 35 %, le dosage en MgO de 0 à 35 % et le dosage en CaO de 10 à 50 %. Alors, toute la plage des laitiers ayant l'utilisation possible dans l'industrie cimentière a été représentée. La réactivité a été représentée par la résistance en compression à différents âges. Les résultats de leur étude ont indiqué que :

- l'augmentation du rapport CaO/MgO cause l'augmentation des résistances jusqu'à un rapport CaO/MgO de 4, après quoi l'augmentation est moins marquée,
- la baisse de la quantité de silice cause l'augmentation des résistances pour les laitiers contenant moins que 30 % d'alumine,
- pour les laitiers contenant entre 30 et 35 % d'alumine les résistances augmentent en baissant le dosage en silice jusqu'à un dosage en 25 % de silice, après ce dosage en baissant le dosage en silice les résistances baissent aussi.

Dans cette étude les résistances maximales sont atteintes avec les laitiers contenant plus que 25 % d'alumine. À partir de leurs résultats, ils ont comparé plusieurs modules hydrauliques et trouvé que le module suivant correspond le mieux aux résistances obtenues :

$$(6\text{CaO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3) / (7\text{SiO}_2 + 4 \text{MgO}) \quad (2.9)$$

Les résultats présentés par plusieurs auteurs ont montré que les verres avec une certaine quantité de phase cristallisée ont une réactivité satisfaisante. Alors, la structure vitreuse ne constitue pas à elle seule une garantie d'une grande réactivité du laitier. La composition chimique est un paramètre très important aussi, elle influe sur le degré de vitrification du laitier au moment de la trempe, mais aussi sur la solubilité et ainsi sur la réactivité du verre au cours de son hydratation.

Les meilleures résistances sont données par des laitiers contenant environ 5 % de matière cristalline qui crée des tensions dans la structure et représente des sites de nucléation pour les produits d'hydratation (Taylor, 1990).

Si on suppose que la dissolution initiale du laitier dans la solution alcaline dans les premières secondes est un indice de sa réactivité, en mesurant la quantité des ions dissous, on

peut avoir une idée sur la réactivité du laitier. Les résultats d'une étude (Uchikawa, 1986) ont montré qu'avec l'augmentation de la quantité des ions Ca, Al et Si la réactivité du laitier augmente. La quantité des ions dissous accroît avec l'augmentation de la teneur en Al_2O_3 du laitier. Selon la même étude, plus élevé est le pourcentage de monomères de silicate dans le laitier, plus élevée est la quantité des ions dissous dans la solution alcaline.

En étudiant l'influence de la **composition chimique** sur l'activité hydraulique du laitier, il a été montré (Malhotra, 1987) qu'elle augmente en augmentant la teneur en CaO et en Al_2O_3 et en baissant la teneur en SiO_2 et en MgO. Il a été également montré que les laitiers acides ($C/S < 1$) sont réactifs si la faible teneur en CaO est compensée par une augmentation des teneurs en MgO et Al_2O_3 .

Pour prévoir la réactivité du laitier en fonction de sa composition chimique, plusieurs modules ont été élaborés, les modules suivants sont donnés à titre indicateur pour définir une composition chimique souhaitable d'un laitier selon la norme CSA A363-M 1983, mais aucune exigence n'est prévue :

$$M1 = (C+M+0,33A) / (S+0,67A) \geq 1 \quad (2.10)$$

$$M2 = (C+M+A)/S \geq 1 \quad (2.11)$$

$$M3 = (C+CaS+0,5M+A)/(S+MnO) \geq 1,5 \quad (2.12)$$

La composition minéralogique et chimique qui peut être représentée par un nombre appelé module hydraulique ou module de basicité tel que $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ (Daimon, 1980). Selon le Comité ACI 226, ce rapport devrait être plus grand que 1. La réactivité dépend également de la finesse de broyage et de la présence des activateurs.

La magnésie incorporée jusqu'à 2,5 % améliore le comportement hydraulique du laitier (Daimon, 1980) et en quantité plus élevée que 11 % équivaut au CaO (Taylor, 1990). L'alumine Al_2O_3 en dosage plus élevé que 13 % augmente les résistances à court terme, mais baisse celles à long terme, tandis que le MgO a un effet négatif sur les résistances. L'effet des alcalis et de P_2O_5 est complexe (Taylor, 1990).

Regourd et ses collègues (Regourd, 1980) ont montré que ni la composition chimique ni la satisfaction de bon nombre des modules ne garantit des résistances satisfaisantes. Alors, l'essai de résistance resterait le moyen le plus sûr pour évaluer la réactivité d'un laitier.

Dans sa **composition minéralogique**, les composés cristallins d'un laitier sont le plus souvent des solutions solides de méililite, dont l'akermanite (C_2MS_2) et la géhlinite (C_2AS). La merwinite (C_3MS_2), la monticellite (CMS) et le diopside (CMS_2) peuvent être retrouvés aussi. Différentes études ont été faites sur l'effet de la composition minéralogique sur la réactivité d'un laitier. Des résultats controversés ont été obtenus et cette relation n'a pas été établie de façon claire (Malhotra, 1987).

En général, la réactivité du laitier est proportionnelle à la surface exposée à l'eau, mais pour des raisons économiques la **finesse** du laitier est limitée. Les particules du laitier plus petites que $10\ \mu\text{m}$ contribuent aux résistances au jeune âge (jusqu'à 28 jours), celles entre 10 et $45\ \mu\text{m}$ aux résistances ultérieures et les particules plus grandes que $45\ \mu\text{m}$ montraient une faible réactivité (Malhotra et Mehta, 1996).

2.2.5 Hydratation du laitier de haut fourneau

Le laitier seul n'a pas de propriétés hydrauliques (mélangé avec l'eau il ne durcit pas). Pour développer ses propriétés liantes il a besoin d'un activateur ou d'un catalyseur.

Quand le laitier est mélangé avec de l'eau (sans activateur ou catalyseur), très peu d'ions CaO passent en solution, avec des ions restants de Al_2O_3 et de SiO_2 l'eau forme un gel acide imperméable sur la surface. Cette couche bloque la dissolution du laitier (Taylor, 1990). Le rôle de l'activateur et du catalyseur est de réagir avec cette couche et de former une couche plus perméable qui va permettre l'hydratation du laitier.

Le mécanisme d'hydratation du laitier est l'hydratation topo-chimique (Regourd, 1980).

Le degré d'hydratation du laitier dépend de la température (une augmentation de la température accélère la réaction d'hydratation du laitier), de la sorte et de la quantité de l'activateur et de la réactivité du laitier.

2.2.5.1 Hydratation du laitier activé

Le laitier peut être activé chimiquement en utilisant différents activateurs, mécaniquement en le broyant, et thermiquement dans des autoclaves (Regourd, 1986, Kim et Hong 2001, Goto et coll. 1992).

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH et CaSO_4 sont les activateurs les plus typiques de l'hydratation du laitier. Ils jouent le rôle de :

- catalyseurs d'attaque du verre
- réactifs dans les réactions de formation des hydrates (Daimon, 1980).

Selon Von Euw (Regourd, 1986), activer chimiquement un laitier c'est le maintenir dans un milieu à pH suffisamment élevé.

La chaux a un effet activateur en dissolvant Al_2O_3 et SiO_2 du laitier, tandis que le gypse n'a pas un tel effet bien qu'il soit un réactif important dans la formation de la phase Aft. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaSO_4 sont des catalyseurs et des réactifs dans les réactions, tandis que le NaOH est juste un catalyseur (Daimon, 1980).

2.2.5.2 Activation alcaline du laitier de haut fourneau

L'activation alcaline peut être sodique et calcique. Activé à la soude, le laitier donne le C-S-H, C_4AH_{13} et C_2ASH_8 (la gehlénite hydratée). Les cristaux de C_4AH_{13} et C_2ASH_8 sont des plaquettes hexagonales qui jouent le rôle de ponts entre les grains de laitier, et le C-S-H est déposé sur les grains de laitier (Regourd, 1980). Le C-S-H formé possède le rapport C/S faible (Uchikawa, 1986).

Dans l'activation par une solution de chaux les phases hydratées sont le C-S-H et C_4AH_{13} . La géhlénite hydratée n'apparaît pas en présence de $Ca(OH)_2$ (Regourd, 1980).

La formule stœchiométrique pour l'hydratation du laitier activé par la chaux est :

$$C_5S_3A + 2C + 16H \rightarrow C_4AH_{13} + 3CSH \quad (\text{Daimon, 1980}) \quad (2.13)$$

Selon Abo-El-Enein et coll. (Daimon, 1980), les réactions sont plus compliquées. Ces auteurs ont fait des essais avec du laitier et 20 % de $Ca(OH)_2$ (simulation du système de ciment au laitier). Dans les réactions initiales d'hydratation il se forme un produit riche en chaux avec un rapport molaire $C/(S+A)$ de 2,5 à 2,6 qui tombe ensuite à une valeur approximative de 1,6. Leur laitier a montré une faible réactivité, à long terme (180 jours) l'épaisseur de la couche hydratée ne dépassait pas 0,3 μm , à 6 heures elle a été de 0,04 μm .

2.2.5.3 Activation sulfatique du laitier de haut fourneau due au gypse

Les produits d'hydratation sont le C-S-H, l'ettringite $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ et l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ (Regourd, 1980).

La formule stœchiométrique pour l'hydratation du laitier activé par le gypse est :

$$C_5S_3A + 2Cs + 76/3H \rightarrow 3CSH + 2/3 C_3A \cdot 3Cs \cdot H_{32} + 2/3 Al(OH)_3 \quad (\text{Daimon, 1980}) \quad (2.14)$$

Le C-S-H formé possède un rapport C/S plus faible que celui produit par l'hydratation du ciment Portland avec beaucoup plus de MgO et de Al_2O_3 . Si le laitier est riche en MgO, les solutions solides de $C_4AH_x - C_4MH_x$ et $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ sont produites.

L'activation sulfatique est très lente, dans les pâtes contenant 90 % de laitier et de 10 % de gypse, l'ettringite n'est décelée qu'à l'âge de 15 jours et des traces de gypse sont toujours présentes à 28 jours. Le soufre présent dans le laitier peut également jouer le rôle d'un auto-activant du laitier (Regourd, 1980).

2.2.5.4 Activation calcio-sulfatique ou sodo-sulfatique

En présence de gypse et de chaux ou de gypse sodé, l'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ se transforme en ettringite. Un échantillon contenant 90 % de laitier et 10 % de gypse gâché à l'aide d'une solution de soude est recouvert de fibres de C-S-H et d'ettringite dès le second jour et la moitié de gypse a été déjà consommée (Regourd, 1980).

D'après D'Ans et Eick (Malhotra, 1987), les laitiers ayant une teneur élevée en sulfure de calcium présentent une plus grande auto-activation, parce que le CaS se dissout dans l'eau pour former du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du H_2S .

L'activation sodo-sulfatique utilise cinq fois plus d'activateur que l'activation calcique, mais la quantité d'hydrates formés est deux fois plus importante. La soude joue un rôle de catalyseur, tandis que la chaux et le gypse entrent dans la réaction d'hydratation (Regourd, 1980).

2.2.5.5 Hydratation du laitier dans les ciments au laitier

Deux activateurs du laitier sont présents dans les ciments : le gypse et la chaux libérée par l'hydratation des silicates du clinker. Le début de l'hydratation varie d'un laitier à l'autre.

Le sulfate est le principal activateur du laitier. Les réactions alcalines servent en premier lieu à la formation d'hydrates acides entourant les grains du laitier. Ces premiers hydrates peuvent bloquer l'hydratation du laitier. Les ions sulfates dissolvent le premier hydrate et favorisent la formation d'un second hydrate de structure plus grossière qui ne s'oppose pas à la pénétration de l'eau (Regourd, 1980).

L'ettringite formée dans la réaction d'activation des laitiers par les sulfates est sous forme d'aiguilles courtes et plus fines dans les ciments riches en laitier (Regourd, 1980).

Le laitier commence à se dissoudre immédiatement après le contact avec de l'eau. Le rapport C/S à la surface du laitier devient constant quelques minutes après le malaxage. Plus élevé est le rapport C/S du laitier, plus facile est la dissolution des ions Ca^{2+} et le rapport C/S sur

la surface plus faible. Il y a formation du C-S-H sur la surface, le degré d'hydratation du laitier est d'à peu près 2 %. Après l'hydratation du C_3S la surface du laitier est couverte par les produits d'hydratation du ciment. Il arrive une période d'accélération de l'hydratation du laitier par la solution sursaturée en ions Ca^{2+} et les ions alcalins. Les ions Ca^{2+} sont fournis par la solution, ils traversent la couche d'hydrates de surface et il se forme des produits d'hydratation bien cristallisés à l'intérieur. Une partie des ions Ca^{2+} et Al^{3+} dissous de la surface du laitier non-hydraté réagit avec cette couche d'hydrates intérieurs et le reste est transféré dans la solution. La couche poreuse hydratée est constituée de C-S-H de type III (Figure 2.9). Le rapport Ca/Si de ce produit augmente grâce à l'addition d'ions Ca^{++} à partir de la solution. En même temps le rapport Al/Si diminue. Il se forme un squelette à l'intérieur du grain du laitier ; avec l'avancement de l'hydratation le squelette change lentement en produits d'hydratation intérieurs (Nkinamubanzi et Aïtcin, 1999, Uchikawa, 1986, Wu et coll. 1983).

Le C-S-H du laitier est mal cristallisé. D'après des études en spectrométrie d'absorption infrarouge de Bensted (Regourd, 1980) les tétraèdres de silice de ce C-S-H sont peu polymérisés. L'hydrate pseudomorphique du laitier est également plus riche en Al_2O_3 et MgO que celui du clinker (Richardson, 1997, Regourd, 1988).

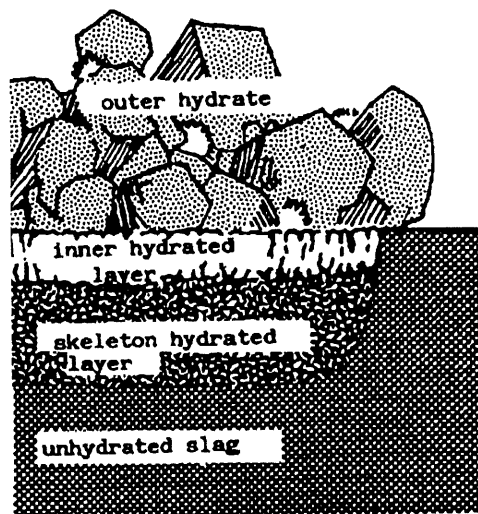


Figure 2.9 Schéma de l'hydratation du laitier (Tanaka et coll., 1983)

2.2.5.6 Influence du laitier sur l'hydratation des phases du ciment

Dans la solution du C_3S et du laitier, le pH de la solution et la concentration en ion Ca^{2+} diminuent dans les premières secondes, mais augmentent graduellement dans le temps. L'addition du laitier retarde l'hydratation du C_3S (Figure 2.10), la longueur de la période dormante et de la prise, mais accélère la période suivant la période de décélération car le laitier devient le site de dépôt du C-S-H produit par le C_3S (Uchikawa, 1986).

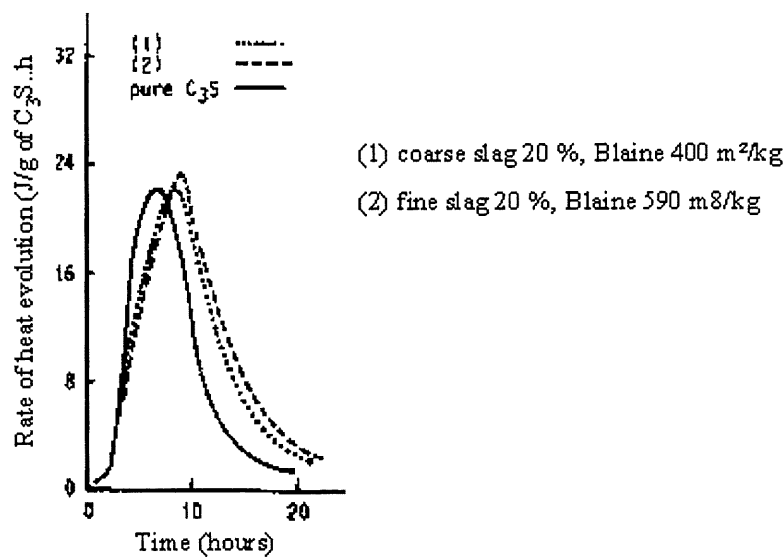


Figure 2.10 Influence du laitier sur l'hydratation du C_3S (Uchikawa, 1986)

L'addition du laitier dans la solution de C_3A et de C_4AF ne change pas considérablement la concentration en Ca^{2+} , Al^{3+} et SO_4^{2-} . Le $Ca(OH)_2$ et $CaSO_4$ sont adsorbés sur la surface du laitier et une partie est consommée dans sa réaction d'hydratation. Il est toutefois considéré que le laitier retarde plutôt que n'accélère l'hydratation de C_3A et de C_4AF au niveau de la période dormante et de la prise et accélère la réaction durant la période contrôlée par la diffusion par une augmentation de l'espace d'hydratation (Uchikawa, 1986).

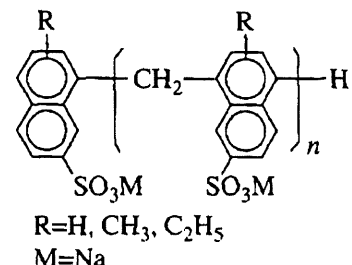
2.3 Superplastifiants

Les premiers dispersants utilisés dans l'industrie du béton ont été les lignosulfonates. Leur apparition a permis une multitude d'améliorations, parmi lesquelles le comportement rhéologique, la résistance à la compression et la durabilité. Comme c'étaient des sous-produits de l'industrie des pâtes et du papier, leur composition chimique variait beaucoup, ils retardaient trop la réaction d'hydratation si utilisés en dosages élevés à cause de leur contenu en sucre et ils entraînaient de l'air à cause de la présence de surfactants. Aujourd'hui, cette gamme de dispersants est appelée "réducteurs d'eau", ils réduisent la quantité d'eau de 5 à 10 % avant que les effets secondaires ne deviennent trop marqués. Parfois pour contrecarrer le retard de prise on leur ajoute un accélérateur de prise, le plus souvent le chlorure de calcium.

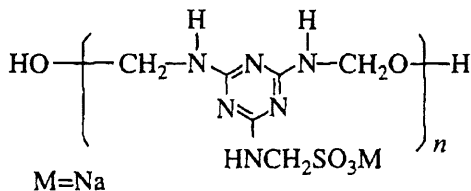
La production des dispersants de synthèse, appelés "superplastifiants", a permis d'avoir une composition chimique plus stable et de contrôler les retards de prise et l'entraînement d'air. Les premiers dispersants synthétiques sont apparus dans les années 1960, les polynaphtalènes sulfonates au Japon, et les polymélamines sulfonates en Allemagne. Ils sont caractérisés par la présence du groupe sulfonate SO_3^- comme groupe actif. Une nouvelle famille de dispersants, les polyacrylates, est apparue dans les années 1980, d'abord en Allemagne et après au Japon et aux États Unis (Rixom et Mailvaganam, 1999). Le groupe actif anionique est COO^- . Récemment, les superplastifiants à base de polycarboxylate, de polyphosphonate ou de polyéthylène peuvent également être trouvés sur le marché. Ils ont une haute efficacité semblable à celle des polyacrylates. Les superplastifiants permettent une réduction d'eau de 15 à 30 % et le développement d'une nouvelle gamme de bétons à haute performance en permettant d'abaisser le rapport E/C, parfois même jusqu'à 0,25. Des représentations schématiques de ces trois groupes de polymères sont montrées sur la figure 2.11.

Le polynaphtalène sulfonate est produit par un procédé de sulfonation du naphthalène avec l'acide sulfurique à haute température et haute pression pendant plusieurs heures pour former le β -sulfonate. Le β -sulfonate réagit avec le formaldéhyde dans une solution d'acide sulfurique dans des conditions de haute température et de pression pour faire la polymérisation. L'acide naphthalène sulfonique condensé est neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium ou de la chaux

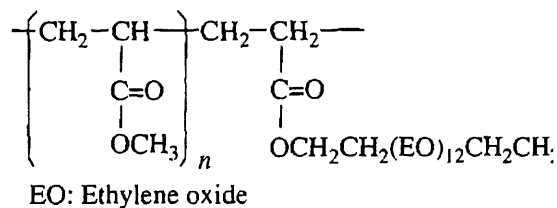
pour donner le produit final, le polynaphtalène sulfonate de sodium ou de calcium (Ramachandran et coll. 1998).



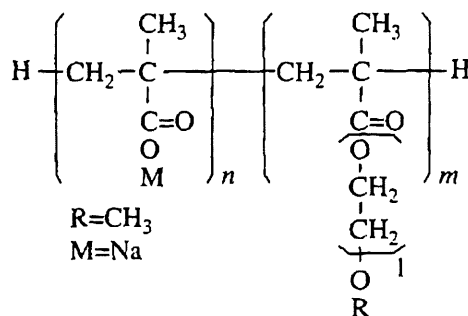
SNF
(Sulfonated naphthalene formaldehyde)



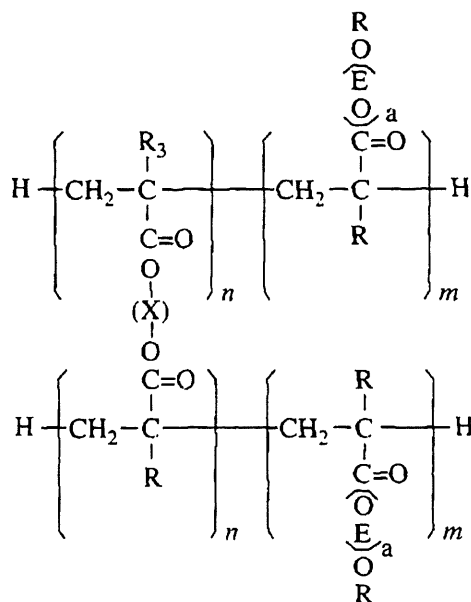
SMF
(Sulfonated melamine formaldehyde)



(Polycarboxylate ester)



(Copolymer of carboxylic acrylic acid with acrylic ester)



(Cross-linked acrylic polymer)

Figure 2.11 Types des superplastifiants (Rixom et Mailvaganam, 1999)

La production de la polyméline sulfonate commence par une réaction entre la méline et le formaldéhyde dans des conditions alcalines. Le monomère - produit de cette réaction est ensuite sulfoné avec le bisulfite de sodium NaHSO_3 dans les mêmes conditions. En chauffant modérément des monomères sulfonés, la polymérisation est réalisée dans des conditions acides (Ramachandran et coll. 1998). La longueur du temps de polymérisation influe sur la masse molaire, la masse molaire moyenne la plus utilisée est de 30 000 (Rixom et Mailvaganam, 1999).

Les polyacrylates sont produits à partir de monomères acryliques par polymérisation avec des radicaux libres. Les monomères acryliques utilisés peuvent être l'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) ou l'acide méthacrylique ($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$) et les dérivés d'ester de ces monomères acryliques. La polymérisation des monomères acryliques avec les radicaux libres acryliques produit la formation de dimères qui réagissent avec un autre monomère, la réaction continue pour former la chaîne du polymère. Le produit final est neutralisé avec un alcali pour arrêter la polymérisation (Ramachandran et coll. 1998).

Étant donné qu'ils possèdent une surface chargée (conséquence du broyage) les grains de ciment s'agglomèrent lorsqu'ils sont mis en contact avec de l'eau et forment un réseau qui enferme l'eau nécessaire pour la fluidification du mélange (Figure 2.12). Par conséquent, la viscosité du mélange augmente. Alors, pour avoir un béton d'une fluidité satisfaisante il faut ajouter beaucoup d'eau, ce qui nuit aux propriétés du béton durci (porosité plus élevée, résistance et durabilité plus faible). Pour produire un béton aux résistances plus élevées il faut baisser le rapport E/C et sans superplastifiants ce ne serait pas possible.

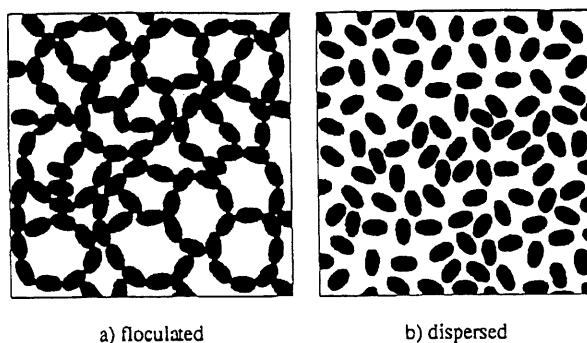


Figure 2.12 Grains du ciment dans la solution sans et avec le superplastifiant (Aïtcin et coll. 1994)

La microstructure d'une pâte de ciment ayant un rapport E/C de 0,65 et 0,25 est présentée schématiquement sur la figure 2.13. Les grains de ciment dans la pâte ayant le rapport E/C de 0,65 sont très éloignés et les produits d'hydratation doivent se développer sur une grande distance pour atteindre les produits d'hydratation des autres grains. Également, dans la structure il reste un réseau de pores à travers duquel les agents agressifs pourront pénétrer et attaquer le béton. Dans la pâte qui a un rapport E/C de 0,25 les produits d'hydratation remplissent assez rapidement l'espace entre les grains et forment une structure dense et très peu perméable (Aïtcin et Baalbaki, 1994).

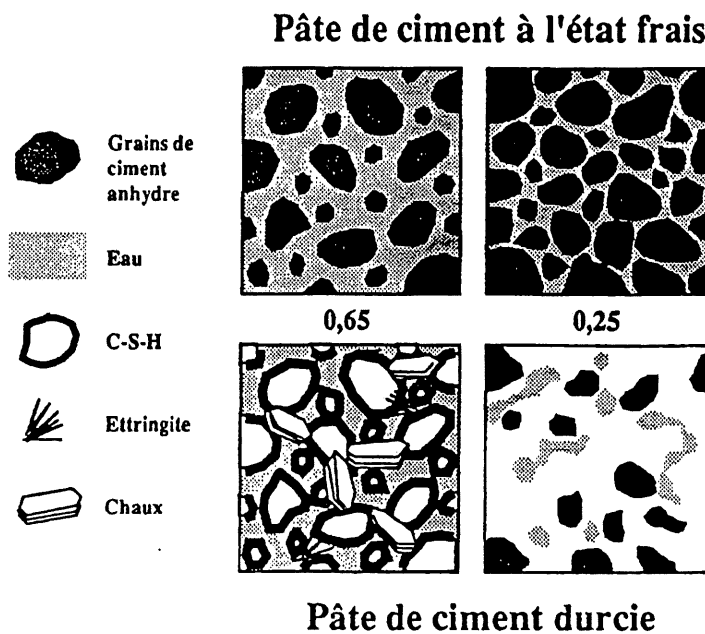


Figure 2.13 Microstructure des pâtes de ciment à différents rapports E/C (Aïtcin et Baalbaki, 1994)

2.3.1 Mode d'action des superplastifiants

Les superplastifiants sont habituellement des polymères anioniques. La neutralité de la charge est assurée par un contre-ion (cation, qui peut être Na ou Ca). La terminaison anionique SO_3^- (hydrophile) permet l'adsorption de la molécule organique sur les sites chargés positivement de la surface des grains de ciment.

Les modes d'action des superplastifiants sont les suivants (Nkinamubanzi, 1993, Flatt et Houst, 2001, Jolicoeur et coll. 1994) :

1. Ils s'adsorbent sur la surface des particules et ainsi changent leurs charges (potentiel zêta) en charge négative, ce qui crée les forces de répulsion entre les grains. La quantité de polymère adsorbée augmente avec sa masse molaire et la quantité des ions Ca^{++} dans la solution interstitielle. L'état d'adsorption et l'épaisseur de la couche formée dépendent du type de polymère et de sa masse molaire.

Les lignosulfonates avec un fort degré d'ancrage latéral favorisent la formation des sphères de microgel et par conséquent leur adsorption est faible. Les naphthalènes sont formés de longues chaînes de polymères qui enveloppent bien la particule de ciment et assurent une bonne dispersion. Ils s'adsorbent bien sur les particules de ciment ce qui peut provoquer leur épuisement dans la solution et une perte de la fluidité. Par contre, les polyacrylates esters fixent juste une partie de leur molécule et ils déploient l'autre partie dans la solution, leur adsorption sur les grains de ciment est très faible. Ils fonctionnent surtout par répulsion stérique.

Le potentiel zêta des grains de ciment dans la solution sans superplastifiant est faible. Alors, en s'adsorbant sur la surface, des grains les polymères changent la charge de la surface, la charge négative devient plus élevée ce qui augmente les forces de répulsion de double couche et les particules se repoussent. Si la particule avait une charge positive, l'adsorption diminuerait cette charge, ce qui aurait un effet épaississant.

2. Effet stérique - les polymères attachés sur la surface des particules avec une partie de la chaîne agissent comme une barrière physique et empêchent les particules de ciment de se rapprocher dans la région des forces de Van der Waals des autres particules.

3. Modification de la morphologie de certains hydrates : certains hydrates changent de morphologie en présence de superplastifiant, par exemple l'ettringite cristallise en forme d'amas sphéroïdaux en présence de superplastifiant, ce qui diminue des forces de frottement entre les hydrates, et en forme des longues aiguilles en absence de superplastifiant (Uchikawa, 1994).

4. En s'absorbant sur les sites actifs des grains de ciment les superplastifiants interfèrent avec les réactions d'hydratation, ce qui empêche l'eau d'atteindre des grains (inhibition des sites réactifs). Alors, l'eau reste libre et fait son action lubrifiante. Avant la période dormante c'est bénéfique car la période d'ouvrabilité est ainsi prolongée, mais pendant et après la période dormante ce n'est pas désirable surtout s'il s'agit de retards importants car ça nuit au développement des résistances à jeune âge et prolonge le temps de décoffrage du béton sur le chantier. Il a été remarqué que ce sont surtout les polynaphtalènes sulfonates de masse molaire faible qui ont une interaction spécifique avec les sites de C_3A (Nkinamubanzi, 1993). Ceci explique pourquoi les polynaphtalènes de masse molaire élevée à faible dosage sont peu efficaces car ils ne sont pas présents en quantité suffisante pour bloquer tous les sites.

2.3.2 Adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment

Les PNS et les PMS s'adsorbent avec le groupe SO_3 sur la surface de ciment, le contre-ion passe en solution (Borsoi et coll. 1999).

Selon Ramachandran (Rixom et Mailvaganam, 1999), l'adsorption du sulfonate de mélamine est beaucoup plus élevée sur le C_3A que sur les phases silicates, comme on peut le voir sur la figure 2.14. Selon Uchikawa et coll. (1992) l'adsorption du superplastifiant sur les particules de ciment ou des phases hydratées dépend du type de l'adjuvant et des phases du clinker ou des phases hydratées. L'adsorption est plus élevée sur la phase interstitielle et la chaux libre que sur les phases de silicate de calcium.

L'adsorption des superplastifiants à base de polyacrylate est beaucoup plus faible que celle des superplastifiants à base de naphtalène (Rixom et Mailvaganam, 1999). Ceci est en accord avec le nombre plus petit de groupes actifs (groupe COO^-) de ces superplastifiants. Le mode d'addition des polyacrylates n'a pas d'effet sur la fluidité, ce qui n'est pas le cas avec les naphtalènes et les mélamines où l'addition retardée est toujours préférable puisqu'elle diminue la consommation du superplastifiant et assure une meilleure fluidité plus longtemps. Ceci est relié avec la formation d'une couche d'ettringite sur la surface des grains de ciment. Si le superplastifiant est ajouté au début du malaxage, il se forme un produit organo-minéral (Baalbaki, 1998, Borsoi et coll., 1999, Flatt et Houst, 2001) à partir de C_3A , du gypse et du superplastifiant

qui consomme le superplastifiant et il n'en reste pas assez pour assurer la fluidité. Si le superplastifiant est ajouté de façon retardée, la couche d'ettringite sur la surface de C_3A est déjà formée et le superplastifiant joue son rôle de dispersant.

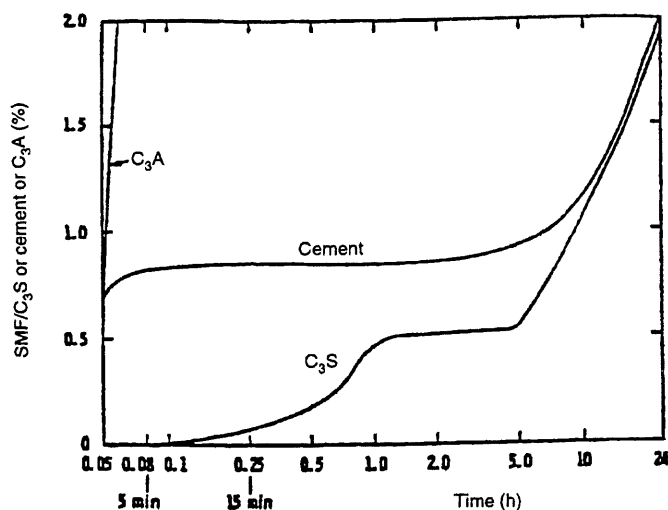


Figure 2.14 Adsorption du PMS sur le ciment et ses phases (Rixom et Mailvaganam, 1999)

Le comportement du superplastifiant à base de polyacrylate est complètement différent. Les essais de Baalbaki (1998) ont montré que ce superplastifiant bloque l'hydratation des phases de ciment et surtout le passage des ions Ca^{++} en solution, ce qui engendre un retard de prise. Les essais au microscope électronique à balayage n'ont montré aucune présence de produits d'hydratation après 60 min d'hydratation dans les pâtes contenant un polyacrylate.

Flatt et Houst (2001) ont divisé la quantité de superplastifiant ajoutée dans la solution de ciment en trois parties :

- partie consommée dans les réactions chimiques, dans la formation de AFt et du gel de C-S-H surtout,
- partie adsorbée sur la surface des particules qui n'est pas incorporée dans le produit organominéral,
- partie du superplastifiant dans la solution.

Les polyacrylates ont un potentiel zêta faible, c'est grâce à l'encombrement des macromolécules qu'ils repoussent les grains de ciment (effet stérique). Ces superplastifiants possèdent une masse molaire moyenne très élevée (plus de 50 000 g/mol). L'encombrement de ces molécules repousse les grains de ciment par effet stérique.

Uchikawa et coll. (1997) ont mesuré la force d'interaction entre les grains de ciment en présence de différents types de superplastifiant à l'aide d'un microscope à force atomique. Ils ont divisé cette force en une force due à la répulsion électrostatique (calculée à partir du potentiel zêta mesuré au préalable) et une force due à l'effet stérique. Ils ont conclu que pour les polyacrylates la force électrostatique était négligeable et par conséquent l'action dispersante de ce superplastifiant provient principalement de l'effet stérique. La présence d'une deuxième chaîne portant les groupements ester et éther contribuerait largement à l'encombrement de la molécule. Quant au polynaphtalène son action dispersante est surtout d'ordre électrostatique (Figure 2.15).

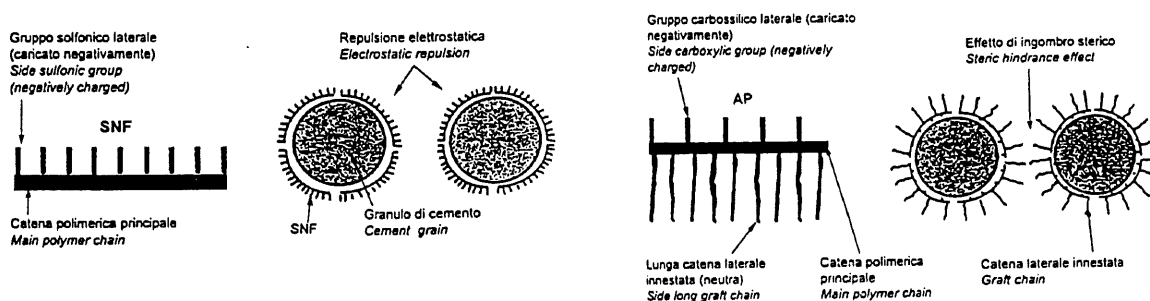


Figure 2.15 Schéma de la répulsion électrostatique du polynaphtalène sulfonate et de la répulsion stérique des polyacrylates sur la dispersion des grains du ciment (Borsoi et coll. 1999)

Nkinamubanzi (1993) a trouvé une bonne corrélation entre la valeur du potentiel zêta des particules en suspension, la quantité de polynaphtalène adsorbée et le comportement rhéologique des particules en suspension. Selon ses résultats, les fractions de plus hautes masses molaires sont plus adsorbées que les oligomères et elles sont plus efficaces comme fluidifiants. L'existence d'un seuil au-dessus duquel la masse molaire n'a plus d'influence est également montrée.

Andersen et Roy (1988) ont étudié l'effet de la masse molaire sur l'adsorption et la dispersion des grains de ciment. Ils ont montré qu'en augmentant le dosage de superplastifiant d'une masse molaire bien déterminée (sel de sodium de polystyrène) la valeur de potentiel zêta (et la dispersion des grains de ciment) augmente jusqu'à un maximum où la monocouche est créée. Mais, en même temps ils ont trouvé à l'aide de l'analyse UV que la quantité de superplastifiant adsorbé n'est pas la plus grande avec le superplastifiant qui a la masse molaire la plus élevée (70 000 g/mol) et qui donne le potentiel zêta le plus élevé, mais plutôt avec le superplastifiant ayant la masse molaire de 16 000 g/mol. Cela veut dire que la valeur de potentiel zêta dépend aussi des charges électronégatives qui sont introduites dans la couche, mais qui ne sont pas adsorbées sur la surface des grains (charges électronégatives libres). Les polymères de grande masse molaire sont adsorbés à la façon de "boucles", tandis que les polymères de petite masse molaire sont adsorbés à la façon de "trains" (Andersen et Roy, 1988).

Kim et coll. (1999) ont étudié l'effet de la masse molaire des polynaphtalènes sur le comportement rhéologique des ciments à différentes teneurs en alcalis. Ils ont trouvé que, pour les ciments riches en alcalis, le polynaphtalène à masse molaire élevée est plus efficace que le polynaphtalène à masse molaire faible, tandis que pour les ciments pauvres en alcalis la masse molaire du superplastifiant n'a pas d'effet. La quantité du superplastifiant adsorbé est beaucoup plus élevée dans le cas des ciments riches en alcalis que pour les ciments pauvres en alcalis.

Dans une étude de Yamada et coll. (1999), il a été remarqué que la température a un effet sur la fluidité et la perte de la fluidité des pâtes préparées avec le superplastifiant à base de polyacrylate. Aux températures plus élevées que 20 °C, la perte de la fluidité tend à augmenter, ce qui a été attribué à la réactivité plus élevée du ciment. Aux températures plus basses que 20 °C, la fluidité initiale est faible et elle augmente avec le temps. Selon les auteurs, la dissolution des sulfates n'est pas affectée par la température, mais la réactivité du ciment l'est. Dans la même étude, il a été trouvé que l'adsorption du polyacrylate sur les grains de ciment est affectée par la concentration des ions sulfates dans la solution. Avec le temps la concentration des ions sulfate dans la solution baisse et l'adsorption du polyacrylate augmente ce qui provoque une augmentation de la fluidité.

2.3.3 Effets des superplastifiants sur l'hydratation du ciment

Il est admis que les superplastifiants à base de sulfonate retardent la réaction d'hydratation du C_3A et du C_3S (Uchikawa, 1994).

Dans une étude sur les polynaphtalènes (Rixom et Mailvaganam, 1999), il a été trouvé que les hautes masses molaires retardent plus l'hydratation du C_3A et du C_3S que les basses masses molaires si ces composés sont hydratés séparément, mais dans un ciment le superplastifiant s'adsorbe préférentiellement sur le C_3A et beaucoup moins sur le C_3S , qui est, par conséquent, moins retardé.

Le superplastifiant à base de naphthalène ajouté au début de malaxage réagit avec le C_3A pour former un précipité contenant une partie organique (Rixom et Mailvaganam, 1999, Flatt et Houst, 2001). L'étude de Baalbaki (1998) a montré aussi la présence d'un gel blanc composé de l'ettringite, de $CaCO_3$ et de polynaphtalène. Si le polynaphtalène sulfonate est ajouté en mode différé ce produit est presque inexistant.

2.3.4 Compatibilité ciment – superplastifiant

Lors de l'utilisation de superplastifiants dans les bétons à haute performance, certains ciments en présence de certains superplastifiants peuvent présenter les phénomènes d'incompatibilité ciment-superplastifiant. Étant donné son importance, il y a beaucoup d'études qui ont été faites sur ce sujet (Flatt et Houst 2001, Yamada et coll. 2000-a, Yamada et coll. 2000-b, Aïtcin et coll. 1994, Tagnit-Hamou et Aïtcin 1993, Dodson et Hayden 1989, Ramachandran et coll. 1989...).

Les sulfates ajoutés dans le ciment pendant le broyage du clinker peuvent être présents sous plusieurs formes qui ont des réactivités différentes. Pourtant, la norme actuelle limite la teneur maximale en SO_3 du ciment sans tenir compte de l'origine du SO_3 . Également, les combustibles riches en soufre (vieux pneus, charbon, pétrole, coke de pétrole) utilisés pour produire le clinker apportent une quantité additionnelle du soufre dans le ciment. Les clinkers peuvent contenir même jusqu'à 1,5 % de SO_3 , souvent combiné avec les alcalis pour former les sulfates alcalins qui se dissolvent très rapidement dans l'eau ou qui restent piégés dans les autres

phases. Les alcalis se retrouvent sous la forme d'arcanite K_2SO_4 , d'aphthitalite $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ et de langbeinite de calcium $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ dans la phase interstitielle et même sur les grains de C_3S et de C_2S du clinker.

Pendant le broyage du ciment si la température dans le broyeur est trop élevée le gypse ajouté pour contrôler la prise du ciment peut se transformer et des sulfates de calcium sous autres formes que du gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ peuvent apparaître, par exemple sous forme de l'hémihydrate $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, de l'anhydrite soluble $CaSO_4$. Le gypse ajouté peut également contenir les traces de l'anhydrite insoluble $CaSO_4$. Étant donné que la vitesse de dissolution de ces sulfates est différente la rhéologie du béton devient très difficile à contrôler. Il peut y avoir une perte rapide de maniabilité mais en continuant le malaxage il est possible de redonner la fluidité au béton car une partie du gypse va se dissoudre. Ce phénomène s'appelle la fausse prise. L'autre phénomène qui peut arriver est la prise éclair. Il se produit si le sulfate de calcium ne se dissout pas assez rapidement (par exemple, si le sulfate de calcium est sous forme d'anhydrite) ou s'il n'y en a pas assez (ciment mal sulfaté) pour contrôler la réaction de C_3A . Alors, il se forme des aluminates hydratés et un raidissement rapide du béton.

Avec l'utilisation croissante des superplastifiants les problèmes de compatibilité deviennent encore plus complexes.

Les facteurs les plus importants pour assurer une compatibilité entre le ciment et le dispersant à un rapport E/C bas sont la quantité et la forme de C_3A , la finesse de ciment et la solubilité des sulfates et leur proportion ajoutée, la nature chimique du superplastifiant et sa masse moléculaire, le type de contre-ion, le dosage en superplastifiant et le mode de son introduction (Huynh, 1996). Si le C_3A est sous la forme cubique il réagit plus rapidement et il faut assurer plus d'ions SO_4^{2-} très rapidement. S'il est en forme orthorhombique il réagit plus lentement mais forme de l'ettringite en forme d'aiguilles qui protège moins la surface du C_3A contre l'hydratation. Alors, pour assurer une bonne rhéologie il faut assurer un apport constant des ions SO_4^{2-} (Aïtcin, 2001a).

La compétition entre les ions sulfates et les polymères organiques sur les sites réactifs de C_3A provoque la perturbation de l'équilibre chimique entre le C_3A et les sulfates dans le ciment et le blocage de la formation de l'ettringite, ce qui peut causer des raidissements rapides. Les superplastifiants également peuvent retarder ou bloquer la mise en solution des sulfates et modifier la cinétique de réaction du C_3A . Trois cas différents peuvent se présenter (Figure 2.16) :

- si la quantité d'ions sulfate en solution est juste suffisante pour contrôler l'hydratation du C_3A , l'utilisation d'un dispersant peut provoquer un déficit en sulfates et entraîner une prise rapide,

- si la solution est légèrement sursaturée en ions sulfates, l'utilisation d'un dispersant entraînera un abaissement de cette sursaturation, sans conduire à un déficit, la rhéologie sera normale,

- si la solution est sursaturée en ions sulfates, l'utilisation d'un dispersant abaissera la sursaturation et la rhéologie sera améliorée, sans adjuvants on aurait la fausse prise.

Tous ces effets sont beaucoup plus marqués aux rapports E/C faibles car la teneur en sulfate a été optimisée dans une pâte ou un mortier ayant un rapport E/C de 0,50. En plus dans la pâte ayant un rapport E/C faible, la formation d'ettringite consomme beaucoup d'eau qui est déjà en faible quantité. Dans les solutions contenant le superplastifiant et à faible rapport E/C il y a plus de C_3A , mais moins de sulfates vont se dissoudre car il y a moins d'eau pour accepter des ions sulfates. Alors, le degré de solubilité des ions sulfates devient le facteur critique dans le contrôle du comportement rhéologique. Pour avoir un bon contrôle de la rhéologie, il faut que les sulfates se dissolvent très rapidement, sinon les superplastifiant s'adsorbent sur les sites actifs de C_3A , ce qui résulte en une perte rapide de la fluidité (Tagnit-Hamou et coll., 1992).

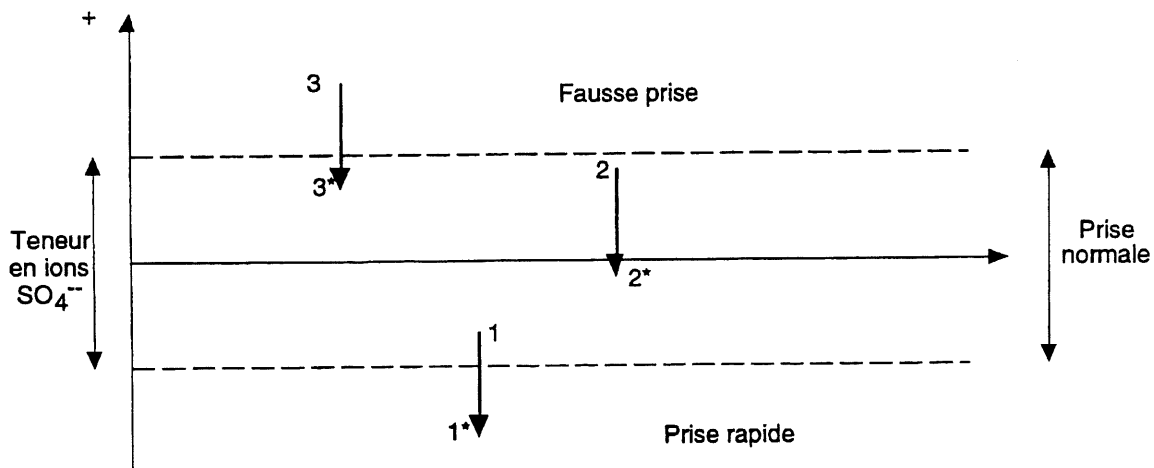


Figure 2.16 Interactions superplastifiant – sulfate de calcium dans le ciment (Baalbaki, 1998)

Pour remédier les cimentiers ajustent la teneur et la forme des sulfates de calcium selon les exigences des normes préparées dans ce but. Le problème est que cet ajustement se fait sans

réducteur d'eau ou du superplastifiant. Par conséquent, le ciment conforme à la norme au niveau des sulfates de calcium peut montrer des problèmes rhéologiques en présence d'un dispersant.

Tagnit-Hamou et Bourraoui (1997) et Jiang et coll. (1999) ont montré l'importance de la quantité d'alcalis solubles sur la compatibilité entre les ciments et les superplastifiants. L'étude sur 6 ciments de différentes teneurs en alcalis et en C_3A a montré qu'il existe un dosage optimal en alcalis solubles d'environ 0,4-0,5 % qui est indépendant de la teneur en C_3A et en superplastifiant et qui assure une bonne rhéologie des pâtes de ciment. Si le ciment possède cette teneur en alcalis, la quantité de C_3A n'a pas d'effet sur la perte de la fluidité des pâtes de ciment.

Les autres cas d'incompatibilité peuvent être des retards de prise excessifs, un entraînement d'air excessif ou une ségrégation forte provoquée par une perte de la viscosité du mélange. Tous les cas d'incompatibilité montrent une interaction entre les dispersants et les sulfates.

2.4 Agents entraîneurs d'air

La résistance des bétons exposés aux cycles de gel-dégel est très liée à l'existence d'un réseau uniforme des petites bulles d'air d'une taille et situées à une distance bien déterminée, qui agissent comme des réservoirs de sécurité quand l'eau gèle et augmente de volume.

L'écaillage d'un béton sans air entraîné sous les effets des sels de déglacage est causé par les fortes pressions osmotiques qui dépassent la pression hydraulique normale qui se créeraient lors de la simple conversion de l'eau en glace. Ces pressions deviennent critiques et l'écaillage de la surface apparaît s'il n'y a pas de bulles d'air pour dissiper ces pressions (Kosmatka et coll. 1995).

La première observation des bénéfices d'un entraînement d'air sur la durabilité a été remarquée en 1939. La plupart des agents entraîneurs d'air sont anioniques à cause de la bonne stabilité de l'air entraîné. Ce sont des surfactants, ils réduisent la tension à l'interface air-eau, stabilisent l'air formé pendant le malaxage et le fixent au cours du durcissement. Ils ont un groupe polaire (habituellement le groupe carboxylate ou sulfonate) attaché à une chaîne hydrocarbonée.

Les matières utilisées comme agents entraîneurs d'air sont (Rixom et Mailvaganam, 1999) :

- les sels d'acides gras
- les résines neutralisées du bois
- les alkyl sulfonates
- les alkyl-aryl sulfonates
- les phénol ethoxylates.

Un agent entraîneur d'air n'entraîne pas d'air, mais il stabilise l'air piégé pendant le malaxage. Plus la bulle d'air dans le béton est petite, plus grandes sont les pressions d'air à l'intérieur. Ces bulles d'air sont dissoutes à cause de la tension de surface du liquide et elles disparaissent complètement ou grossissent. Quand l'agent entraîneur d'air est ajouté dans le béton, le groupe hydrophile (chargé négativement) s'oriente dans l'eau et le groupe hydrophobe (la chaîne hydrocarbonée) à l'intérieur de la bulle d'air, ce qui forme un film qui baisse la tension de la surface et stabilise les bulles (Figure 2.17). Les groupes hydrophiles des agents entraîneurs d'air anioniques peuvent se combiner avec les ions de calcium dans la solution et forment des sels insolubles de calcium. En général, les groupes hydrophiles dans les agents entraîneurs d'air cationiques forment des hydroxydes de solubilité différente (Borsoi et coll. 1999).

Les molécules de surfactants d'un agent entraîneur d'air peuvent être adsorbées sur les grains de ciment ou de sable. Dans ce cas, les bulles d'air diminuent les frictions internes, la ségrégation des granulats et le ressuage dans le béton (Figure 2.17). Il y a très peu de données sur les effets des agents entraîneurs d'air sur l'hydratation du ciment, les études effectuées montrent que les agents entraîneurs d'air à base de résines, de sulfates ou de sulfonates, qui sont ajoutés dans le béton en dosages trop élevés retardent l'hydratation du C_3S , tandis que l'hydratation du C_3A est plutôt accélérée (Rixom et Mailvaganam, 1999).

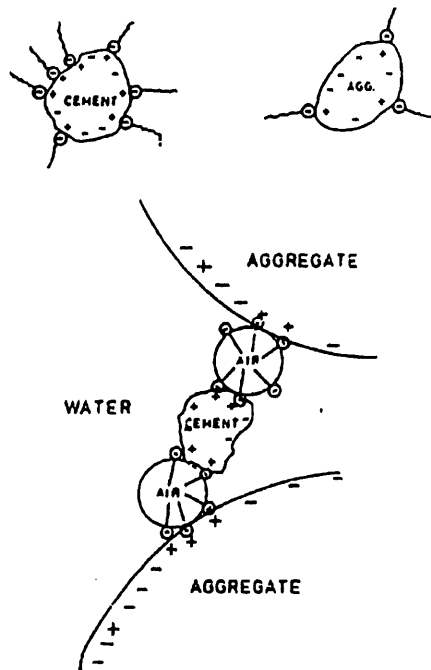


Figure 2.17 Mode de fonction des agents entraîneurs d'air et l'adsorption sur les grains du ciment ou du sable (Hewlett et Young, 1996)

2.5 Rhéologie des suspensions de ciment

La rhéologie est la science de l'écoulement de la matière et elle est très sensible aux forces intermoléculaires puisque pour qu'il y ait écoulement il faut briser ces forces.

Les liquides newtoniens ont un écoulement purement visqueux, ils sont caractérisés par une seule grandeur - sa viscosité, tandis que la plupart des suspensions d'un matériau dans un liquide ont un seuil de cisaillement au-dessous duquel la suspension se comporte comme un solide et au-dessus comme un liquide. La viscosité plastique est le deuxième paramètre nécessaire pour caractériser l'écoulement des suspensions, on dit que les suspensions ont un comportement Binghamien.

Les superplastifiants baissent les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité des mélanges de ciment. Pour des dosages élevés, le seuil de cisaillement se rapproche de zéro et le système devient Newtonien.

Les charges des grains dans la solution sont la conséquence :

- du broyage,
- de l'adsorption des ions en solution.

La surface des grains du ciment est chargée, une conséquence du broyage et des défauts cristallins dans le réseau des phases du ciment. Le comportement rhéologique d'une suspension de ciment est le résultat d'un équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion entre les grains et entre les grains et les ions présents dans l'eau. Plus les grains sont petits (surface spécifique élevée) plus élevées sont les interactions électrocinétiques entre les grains. S'il y a un déplacement de l'état de l'équilibre qui cause une prédominance des forces répulsives, il y aura une dispersion et défloculation dans le système, la fluidité du mélange va augmenter. Dans le cas contraire, il y aura une agglomération. Alors, l'équilibre entre les grains doit être considéré comme un équilibre dynamique avec des échanges de charges, des mouvements des grains les plus fins et la création de pôles. L'environnement ionique des grains est alors très diffus à cause de ces mouvements et la cohésion est le résultat d'un état d'équilibre instantané résultant d'échanges permanents entre les grains et les charges (Bombley, 1966).

Les forces attractives sont principalement :

- les forces de Van der Waals aux interfaces, dues à l'existence d'une mise en phase des moments dipolaires électriques,
- les forces de la pesanteur qui provoquent la sédimentation,
- les forces capillaires qui peuvent être importantes dans les pores fins entre des grains dans la solution (les distances intergranulaires moyennes dans une pâte normale sont de quelques milliers d'angströms).

Les forces répulsives sont :

- les interactions électrostatiques entre des grains chargés avec d'autres grains ou avec les ions présents dans le liquide, elles dépendent de la valeur du potentiel zêta, et augmentent avec l'épaisseur de la couche diffuse et la densité de la charge,
- les répulsions de Born ou effet stérique qui empêchent l'interpénétration de la matière de deux objets en contact,
- les répulsions osmotiques, s'il existe un gradient de concentration ionique entre deux particules un flux d'eau est généré entre les deux particules pour rééquilibrer les concentrations, ce qui écarte les deux grains.

Lorsque les grains de ciment entrent en contact avec de l'eau, certains ions de surface se dissolvent (tel que Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-}). Ces ions entourent le grain et on assiste aux interactions électrostatiques entre les charges électriques de la surface, des ions dans la solution et des molécules d'eau. Les forces attractives de Van der Waals s'ajoutent. Alors, autour de chaque grain il se forme un réseau, une double couche diffuse, plus ou moins rigide dans laquelle les molécules d'eau sont emprisonnées (Figure 2.18). La densité ionique décroît de façon exponentielle en s'éloignant des parois pour aller vers la densité moyenne de la solution. La valeur de cette charge de chaque particule dans un liquide appelée le potentiel électrique zêta peut être calculée selon la formule suivante:

$$\zeta = (4 \pi e d) / \varepsilon \quad (2.15)$$

e – épaisseur de la couche diffuse

d – densité superficielle de charges

ε - constante diélectrique du milieu

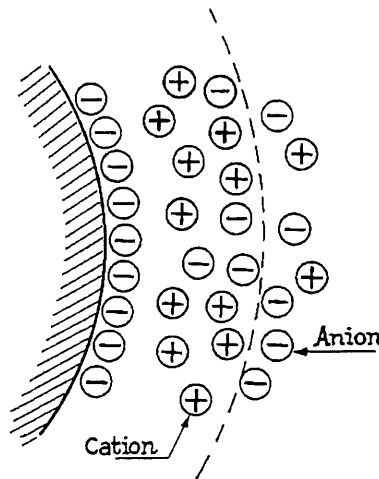


Figure 2.18 Schéma de la double couche (Bombléd, 1966)

Les grains de ciment de même charge vont se repousser quand leurs couches diffuses commencent à s'interpénétrer et il y aura une dispersion des grains dans la solution. Par contre, les grains de charges opposées vont être attirés les uns vers les autres et il y aura une

agglomération des grains dans la solution. L'agglomération apparaît aussi si les grains ont les mêmes charges électriques, mais ces charges sont faibles et les forces d'attraction de Van der Waals prédominent.

Le potentiel zêta des grains du ciment dans la solution contenant des superplastifiants à base de polyacrylate est beaucoup plus faible que celui à base de naphthalène. Pour des valeurs semblables de la viscosité des pâtes, le potentiel zêta des grains dans la pâte contenant le polyacrylate est la moitié de celui des grains dans la pâte contenant un naphthalène sulfonate ou une mélamine sulfonate (Figure 2.19) (Borsoi et coll. 1999).

Le potentiel zêta du laitier dépend de la sorte de laitier et en général varie entre -15 et -23 mV. Le potentiel zêta du ciment au laitier augmente en valeur négative en augmentant la quantité du laitier. C'est probablement la conséquence de la dissolution sélective des ions métalliques du réseau de la phase vitreuse (Uchikawa, 1986).

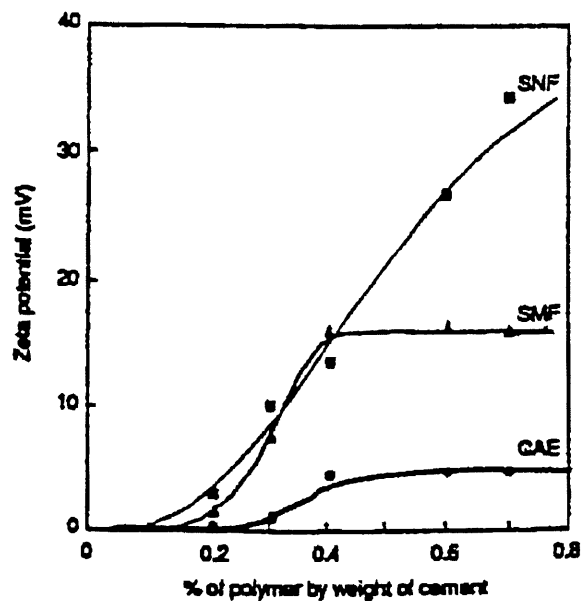


Figure 2.19 Potentiel zêta de différents types de superplastifiant (Borsoi et coll. 1999)

Dans la solution contenant des superplastifiants à base de naphthalène, le potentiel zêta accroît en augmentant la masse molaire des chaînes jusqu'à un maximum, et après cette valeur le potentiel zêta reste constant (Figure 2.20) (Andersen et coll. 1988).

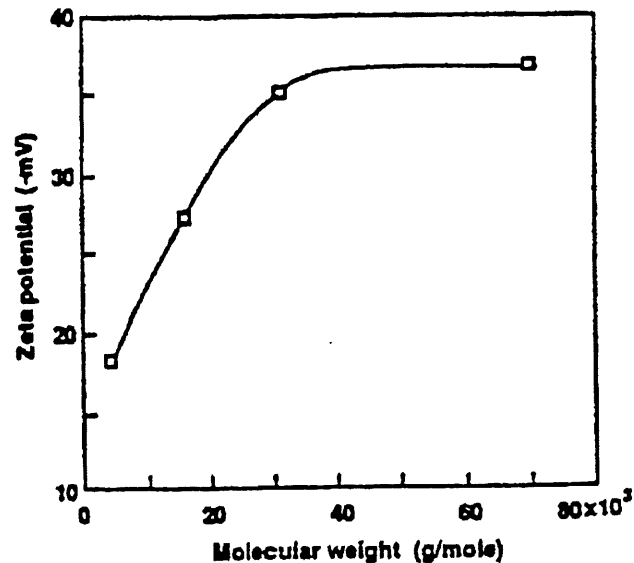


Figure 2.20 Changement du potentiel zêta dépendant de la masse molaire du polynaphtalène (Andersen et coll. 1988)

2.6 Effets des ciments au laitier de haut fourneau broyé sur les propriétés du béton frais et durci

Dans les bétons ordinaires où on vise surtout la conservation du ciment, on remplace entre 25 et 50 % de ciment par du laitier. Cependant, si on veut améliorer la durabilité du béton ou produire un béton de masse, la teneur en laitier devrait être plus élevée que 50 % de liant, à l'exception de la résistance au gel-dégel et à l'écaillage, où on ne devrait pas dépasser 20 %.

2.6.1 Effets des ciments au laitier sur les propriétés du béton frais

En général, il est considéré que la présence du laitier dans le béton améliore son **ouvrabilité** en raison d'abord, de sa plus faible réactivité que le ciment, et aussi, en raison de sa plus faible densité, la quantité de la pâte est plus élevée dans le mélange de béton.

Un béton au laitier contenant 50 % de laitier en remplacement du ciment a montré la même perte d'affaissement que son témoin dans une étude de Meusel et Rose (Malhotra, 1987). Une autre étude de CANMET (Malhotra, 1987) a confirmé cette tendance ; il faut dire que l'affaissement initial a été de 45 mm, ce qui est très faible.

Il ne faut pas oublier que dans l'eau, les laitiers sous forme de verres ont des charges négatives, alors, il serait possible qu'il y ait une adsorption des particules fines du laitier sur les sites chargés positivement des grains de ciment et de cette façon une prévention de l'agglomération est obtenue.

La recherche menée par CANMET a montré que l'utilisation du laitier baisse la demande en polyméramine. Un ciment contenant 65 % de laitier demandait 1,0 % de superplastifiant, tandis que celui sans laitier en demandait 1,3 % (Malhotra, 1987).

Des données très limitées existent sur l'**entraînement d'air** dans les bétons au laitier. En général, l'utilisation du laitier augmente la demande en agent entraîneur d'air. Malhotra (1987) a attribué cet effet à une plus grande surface spécifique du laitier par rapport au ciment. Il a mené la recherche sur des bétons préparés avec un rapport Eau/Liant de 0,30. Pour entraîner 5 % d'air dans le béton, la demande en agent entraîneur d'air passait de 177 ml/m³ pour le béton sans laitier à 562 ml/m³ pour le béton renfermant 65 % de laitier. Les données sur la finesse du laitier ne sont pas publiées.

Le degré de la perte d'air entraîné dans un béton contenant 50 % de laitier en remplacement du ciment est le même que son témoin, jusqu'à 85 min après le début du malaxage ils ont perdu 2,5 et 2,7 % d'air respectivement (Malhotra, 1987).

En général, le remplacement du ciment par du laitier dans un béton retarde son **temps de prise**. Ce retard dépend du dosage du mélange et de la température ambiante. Si la température est plus faible que 20 °C, les retards peuvent être plus marqués, surtout dans les bétons ayant plus de 50 % de laitier, si la température est plus élevée que 30 °C, le temps de prise est proche de celui d'un béton sans laitier.

Dans le tableau 2.1, nous pouvons voir les résultats du temps de prise des bétons préparés avec différents dosages en laitier de différentes finesses. Le rapport E/C utilisé a été de 0,50. On remarque qu'en remplacement du ciment par 25 % de laitier les résultats sur le temps de prise

initiale ne changent pas beaucoup tandis que les temps de prise finaux sont légèrement ou considérablement augmentés selon le type de laitier. Aux taux de remplacement de 50 % de laitier, les retards du temps de prise initiale et finale sont importants (Malhotra, 1987).

Une des rares études sur le **ressuage** des bétons renfermant des laitiers a été effectuée par CANMET (Malhotra, 1987). Leurs résultats sur les laitiers de différentes finesses et de même source ont montré une grande influence de la finesse du laitier sur cette propriété du béton frais (Tableau 2.1).

TABLEAU 2.1 RÉSULTATS DES TEMPS DE PRISE ET DU RESSUAGE DES BÉTONS DE LAITIER (Malhotra, 1987)

Mélange n°	Type de laitier et pays d'origine	Finesse du laitier (Blaine), en cm ² /g	Remplacement de ciment par du laitier, en %	W/(C+S)	Temps de prise, en h et min		Eau totale libérée par ressuage, en cm ³ /cm ² ×10 ⁻²
					Début	Fin	
1 C	--	--	0	0,50	4 h 56	6 h 27	4,16
2 ST	Réduit en boulettes (Canada)	4 200	25	0,50	4 h 49	7 h 15	4,29
3 AT	Granulé (Etats-Unis)	5 400	25	0,50	4 h 23	6 h 43	3,08
4 AL	Granulé (Canada)**	3 700	25	0,50	4 h 54	7 h 52	6,11
5 AL	Granulé (Canada)**	4 600	25	0,50	4 h 49	7 h 20	5,67
6 AL	Granulé (Canada)**	6 080	25	0,50	5 h 30	8 h 8	5,00
7 ST	Réduit en boulettes (Canada)	4 200	50	0,50	5 h 54	9 h 32	4,13
8 AL	Granulé (Etats-Unis)	5 400	50	0,50	5 h 13	8 h	3,33
9 AL	Granulé (Canada)**	3 700	50	0,50	6 h 6	9 h 39	9,50
10 AL	Granulé (Canada)**	4 600	50	0,50	--	--	6,20
11 AL	Granulé (Canada)**	6 080	50	0,50	6 h 16	9 h 37	2,78

** Laitiers provenant d'une même source mais broyés de manière à obtenir des finesses différentes.

Nota : Type de ciment : type I de l'ASTM; granulat grossier : calcaire broyé d'une taille maximale de 19 m; granulat fin : sable naturel; adjuvant entraîneur d'air : hydrocarbures sulfonés.

2.6.2 Effets des ciments au laitier sur les propriétés du béton durci

L'hydratation du laitier se fait plus tard que celle du ciment Portland. Alors, pour assurer un gain de résistances et une bonne durabilité, il est nécessaire de prolonger la **cure** des bétons

préparés avec du laitier, surtout dans le cas des bétons renfermant plus de 30 % de laitier. La durée de la cure devrait dépendre de la température ambiante, du type de laitier et du ciment et de la proportion de remplacement du ciment.

Des résultats controversés sont publiés sur les **résistances en compression** des bétons au laitier. En général, le laitier commence à acquérir ses résistances après 5-7 jours. Selon une étude de CANMET les résistances d'un béton au laitier ayant un E/C de 0,40 (Figure 2.21) se rapprochent de celles du béton témoin entre 7 et 28 jours, et par la suite elles sont plus élevées que les résistances du béton témoin.

Une autre étude (Malhotra, 1987) a montré des résultats contraires, les résistances des bétons au laitier restent toujours plus faibles que les résistances du béton témoin et plus la teneur en laitier est élevée, plus faibles sont les résistances (Figure 2.22).

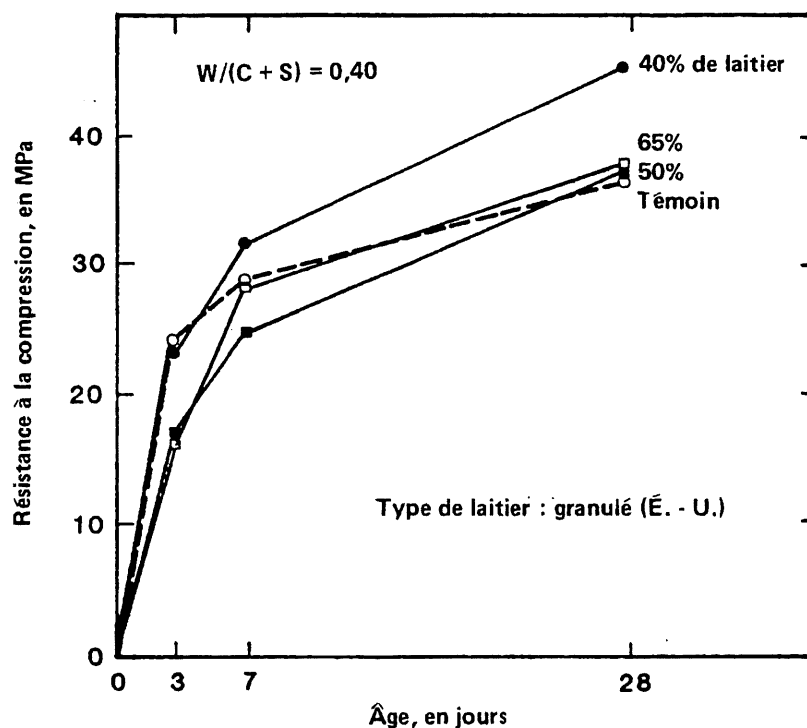


Figure 2.21 Résistances en compression des bétons au laitier (Malhotra, 1987)

Malhotra (1987) a publié des résultats en montrant qu'une quantité de fumée de silice (entre 15 et 20%) améliore les résistances à jeune âge du béton (Figure 2.23).

L'étude menée sur un laitier italien (Montani, 1996) a montré que le béton renfermant 50 % de laitier a eu des résistances plus faibles que le béton sans laitier à 2 et 7 jours, mais après 28 jours les résistances sont plus élevées que celles du béton témoin.

Ces résultats contradictoires sont sûrement la conséquence de la réactivité différente des laitiers. Alors, chaque laitier représente un cas particulier, et des conclusions générales sur la résistance des bétons au laitier ne seraient pas appropriées.

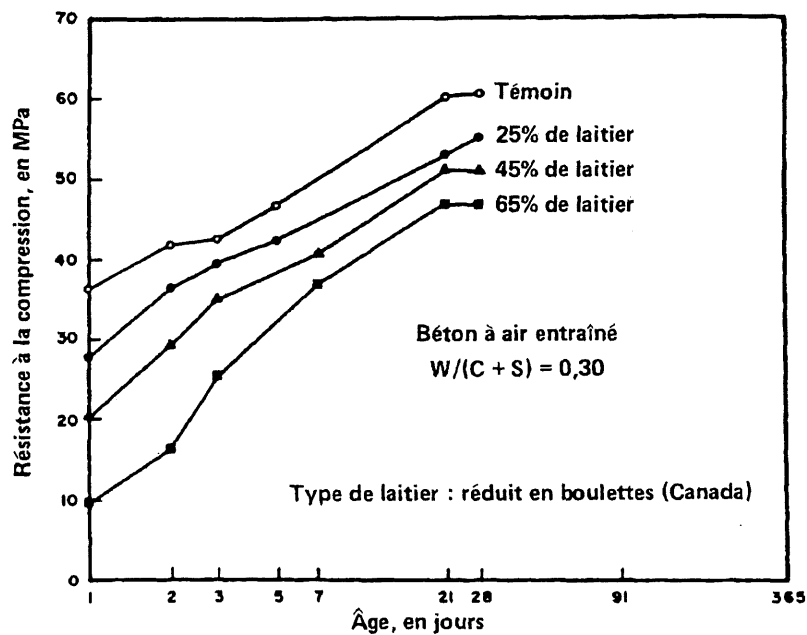


Figure 2.22 Résistances en compression des bétons au laitier d'une autre étude (Malhotra, 1987)

Au cours de l'hydratation le laitier dégage moins de chaleur et l'**élévation de température** est plus faible que celle du ciment Portland. Ceci est très important dans les bétons de masse pour empêcher les contraintes thermiques qui peuvent provoquer la formation de fissures.

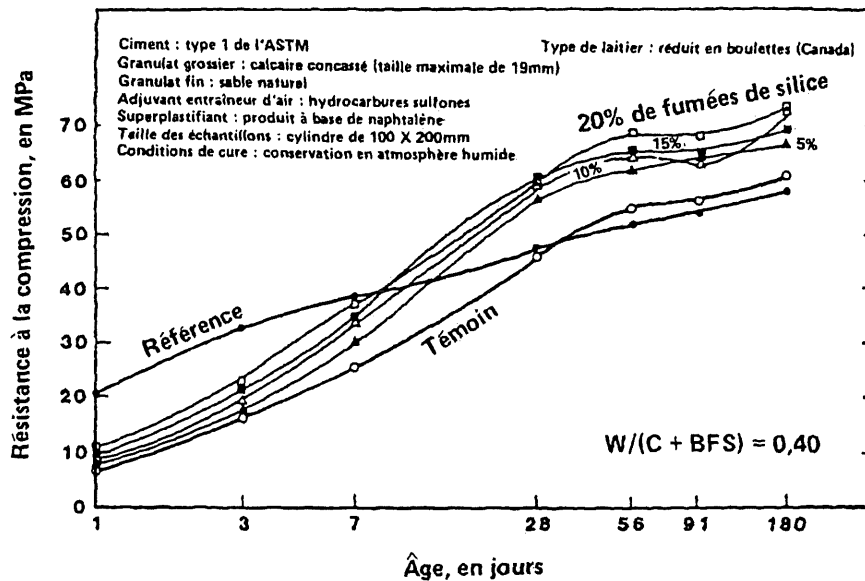


Figure 2.23 Amélioration des résistances des bétons au laitier par les fumées de silice (Malhotra, 1987)

Les **résistances en flexion** des bétons au laitier sont plus élevées que celles du béton témoin (Malhotra, 1987, Nkinamubanzi et coll., 1998) à partir du septième jour. Ceci est attribué à une meilleure adhésion dans le système ciment-laitier-granulat en raison de la forme et de la texture des grains de laitier qui améliorent le transfert de la charge à l'interface agrégat - liant.

L'étude sur le laitier Ecotrade (Montani, 1996) a montré que pour la même **porosité** totale, la structure des pores des pâtes de laitier a été améliorée. Le diamètre moyen des pores de la pâte contenant 100 % de ciment a été de 49 nm, celui de la pâte préparée avec 50 % de laitier a été de 30 nm et celui de la pâte contenant 75 % de laitier de 19 nm, ce qui mène à une perméabilité plus basse et une meilleure durabilité. L'âge des pâtes n'a pas été spécifié.

Plusieurs études (Malhotra et Mehta, 1996) ont montré que l'addition du laitier transforme les grands pores en pores de taille plus petite, résultant en une diminution de la perméabilité.

La zone de transition entre les granulats et la pâte de ciment dans un béton est habituellement remplie avec les cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ facilement solubles. Avec l'addition du laitier ou d'un autre ajout minéral, il y a réaction avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la zone de transition devient

remplie avec un gel de C-S-H insoluble, la connectivité des pores diminue et, par conséquent, la perméabilité de l'eau à travers les pores. Ainsi la durabilité et la résistance du béton sont largement améliorées.

Alors, l'addition de plus de 40 % de laitier au ciment ordinaire serait une alternative très intéressante au ciment Portland peu alcalin pour empêcher la **réaction alcalis - granulats**. Il est beaucoup plus facile de combiner du ciment ordinaire avec du laitier que de produire des ciments à faible teneur en alcalis (Montani, 1996). Une teneur de 40-50 % de laitier est suffisante pour contrôler la réaction alcalis-granulats (Figure 2.24) (Malhotra et Mehta, 1996).

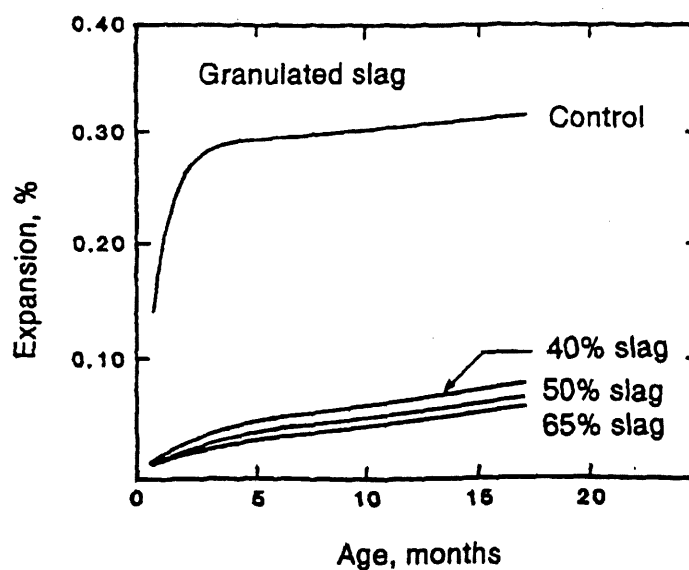


Figure 2.24 Amélioration de la réaction alcalis-granulats par les laitiers (Malhotra et Mehta, 1996)

Les raisons pour la diminution de la réaction alcalis-granulats dans les ciments au laitier selon Uchikawa (1986) sont les suivantes :

1. dans la réaction d'hydratation du laitier il se forme un gel de C-S-H ayant un rapport C/S faible qui adsorbe les alcalis, par conséquent il en reste moins dans la solution,
2. le C-S-H formé remplit les pores dans le béton, la structure devient plus dense et la circulation des ions dans la solution diminue,
3. il y a adsorption des alcalis sur la surface du laitier et réaction avec Ca(OH)_2 ,
4. l'addition du laitier, en changeant le potentiel zêta de la pâte de ciment diminue la circulation des ions dans la solution.

La très bonne résistance aux attaques des sulfates et chlorures fait du laitier un ajout très recherché pour les bétonnages dans les structures marines. On sait que les laitiers peuvent être activés thermiquement et que la température élevée améliore le développement des résistances à jeune âge des bétons au laitier. Le bétonnage dans l'eau froide pourrait représenter un problème. Takashi et Iwaki (2000) ont étudié le développement des résistances des bétons au laitier à des températures faibles de 5 °C. Leurs résultats montrent que même à la température si basse que 5 °C les bétons contenant 80 % de laitier d'une finesse Blaine élevée de 800 kg/m² ont atteint les résistances à 7 jours de 12,8 MPa (cure humide) et de 8,2 MPa (cure à l'air). Le béton contenant 80 % de laitier d'une finesse Blaine de 400 m²/kg a eu des problèmes à atteindre les résistances suffisantes à jeune âge, de 3,1 MPa (cure humide) et de 1,7 MPa (cure à l'air).

Un béton contenant 50 % de laitier montre une très bonne **résistance aux sulfates** (Montani, 1996), Tableau 2.2. L'expansion de ce béton a été considérablement inférieure à celle du béton témoin.

TABLEAU 2.2 EXPANSION DU BÉTON CONTENANT DU LAITIER (MONTANI, 1996)

Expansion (%)	OPC	50 % OPC
	(Réf.)	50 % laitier
- à 1 semaine	0,010	0,004
- à 2 semaine	0,010	0,006
- à 3 semaine	0,013	0,006
- à 4 semaine	0,016	0,006
- à 8 semaine	0,023	0,006
- à 13 semaines	0,031	0,013
- à 15 semaine	0,035	0,014
- à 4 mois	0,037	0,014
- à 6 mois	0,042	0,014

Deux autres études (Malhotra et Mehta, 1996) ont montré qu'un béton préparé avec 50 % de laitier et 50 % de ciment de Type 10 a eu une résistance aux sulfates équivalente à celle du béton préparé avec un ciment de Type 50 (résistant aux sulfates). Également, l'effet d'un dosage élevé en laitier a eu un effet plus important que la diminution du rapport E/C.

Une meilleure résistance aux sulfates peut être la conséquence de (Malhotra et Mehta, 1996):

- une diminution de la quantité de C_3A dans le liant,
- une réduction de la quantité de $Ca(OH)_2$ et la formation d'un gel de C-S-H, ce qui diminue l'espace disponible pour la formation de l'ettringite,
- une perméabilité plus faible prévient l'intrusion des sulfates agressifs.

"Perméabilité aux ions chlore" des bétons au laitier

Plusieurs chercheurs ont montré que l'utilisation du laitier dans les bétons contribue à l'affinage des pores et à la diminution de la perméabilité. Les bétons au laitier ont trouvé beaucoup d'application pour les bétons exposés à l'eau de mer (Malhotra, 1987).

Comme la méthode de la mesure de la "perméabilité aux ions chlore" consiste principalement en mesure des charges électriques, elle est souvent contestée dans le cas des bétons contenant des adjuvants chimiques et des ajouts minéraux. Sasatani et coll. (1998) ont étudié la perméabilité aux ions chlore des bétons aux ajouts minéraux (cendre volante, laitier de haut fourneau et fumée de silice) exposés aux ions chlore pendant cinq ans dans les environnements différents (dans l'eau à 20 °C, dans l'air à H.R. de 60 % et à 20 °C et à l'extérieur). Leur étude a confirmé l'existence d'une relation entre la résistivité électrique des bétons, la pénétration des chlorures et la charge électrique plus faible que 8000 coulombs passant à travers de l'échantillon. Dans cette étude les bétons contenant les ajouts minéraux ont montré une plus faible perméabilité aux ions chlore que le béton témoin dans les trois environnements étudiés.

Dans un premier temps les ions chlore réagissent avec le C_3A non-hydraté pour former des monochloroaluminates appelés les sels de Friedel $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. En général, il y a une bonne corrélation entre le contenu en C_3A du ciment et sa capacité de lier les chlorures

(Midgley et Illston, 1984, Rasheeduzzafar et coll., 1990). Le sel de Friedel peut exister en deux formes, soit comme le monosulfoaluminate AFm avec les couches successives contenant Cl^- et SO_4^{2-} ions, soit avec toutes les couches contenant juste des ions Cl^- (Aïtcin, 2001a). Selon Suryavanshi et coll. (1995) les ions chlore entrent en réaction même avec le C_4AF dans les ciments résistants aux sulfates et forment les complexes $\text{C}_3\text{F}.\text{CaCl}_2.10\text{H}_2\text{O}$.

Selon Marchand et coll. (1998) la capacité de lier des ions chlore est attribuée au total des aluminates dans un ciment, c'est-à-dire son contenu en C_3A et en C_4AF .

Des bétons différents ont donc les capacités différentes pour baisser la perméabilité aux ions chlore qui dépendent de leur porosité et aussi de leurs capacités à lier les ions chlore dans leur structure. Page et coll. (1981) ont comparé la perméabilité aux ions chlore d'une pâte de ciment Portland ordinaire, de pâte de ciment résistant aux sulfates, et de pâte de ciment contenant 30 % de cendre volante et d'une autre contenant 65 % de laitier. Ces chercheurs suggèrent que le mécanisme de la diffusion des ions chlore n'était pas le même dans tous les ciments et qu'il n'était pas contrôlé uniquement que par la variation de connectivité des pores. Par exemple, dans leur étude une pâte de ciment contenant 30 % de cendre volante a eu une porosité plus élevée que celle contenant du ciment Portland mais elle a été trois fois moins perméable aux ions chlore. Un autre facteur qui pourrait réduire la perméabilité aux ions chlore dans un béton est le changement de la structure des pores du béton dû à la présence des chlorures. Plusieurs auteurs ont remarqué cela, mais il n'y a pas d'accord sur le mécanisme de ces changements.

Midgley et Illston (1984) ont étudié la pénétration des chlorures dans une pâte de ciment de 28 jours jusqu'à l'âge d'un an. Ils ont montré qu'il y a la formation du monochloroaluminate mais que l'exposition de la pâte aux ions chlore n'a pas d'effet sur la quantité d'ettringite et d'autres produits d'hydratation du C_3A formés que l'on avait dans la pâte avant son exposition aux ions chlore. Comme facteurs qui gouvernent la formation de monochloroaluminate ils suggèrent la composition phasique du ciment (quantité de C_3A) et la structure physique de la pâte (le rapport E/C et la connectivité des pores). Ils ont également remarqué à l'aide de l'essai de la porosité au mercure que la présence d'ions chlore réduit le diamètre des pores. Ils ont suggéré que ce phénomène pourrait être dû à la formation du chlorure de calcium à la surface du gel de C-S-H.

Suryavanshi et coll. (1995-b) prétendent que les ions chlore causent les changements de la morphologie du C-S-H, en présence des ions chlore le gel de C-S-H serait plus dense qu'en leur absence.

Selon Beaudoin et coll. (1990), les chlorures dans le béton peuvent exister sous trois formes : à l'état libre dans les pores, adsorbés sur la surface du gel de C-S-H ou incorporés entre les feuillets du C-S-H (Figure 2.25). Pour la durabilité du béton les paramètres très importants sont la quantité des ions libres et la diffusivité des ions vers les barres d'acier.

Selon Page et Vennessland (1983), les ions chlore dans le béton peuvent être fixés (ions chlore dans le sel de Friedel et entre les couches des produits d'hydratation du calcium aluminate hydrate) ou encore libres dans la solution avec d'autres ions Ca^{++} , OH^- , Na^+ et K^+ .

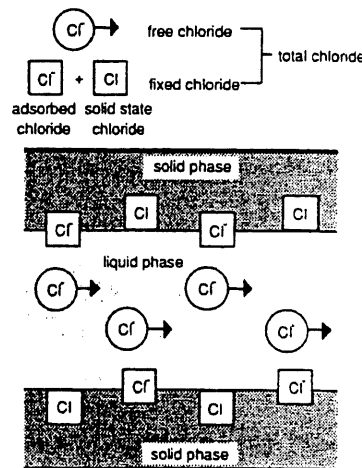


Figure 2.25 Ions chlore dans le béton (Maruya et coll., 1998)

Il a été montré que l'addition de la fumée de silice diminue significativement la diffusivité des ions chlore, mais à des dosages très élevés en fumée de silice (30 %, $E/C = 0,50$) la diffusivité augmente beaucoup par rapport à celle d'un béton sans fumée de silice (Page et Vennessland, 1983). Les chlorures ont été ajoutés initialement dans les bétons à un dosage de 0,4 % de solide par rapport à la masse de ciment. Cela a été attribué à la solubilité accrue du sel de Friedel à un pH faible, mais aussi à la différence dans la quantité d'ions chlore liés par le gel de C-S-H. La plus grande quantité d'ions chlore se retrouve à l'état chimisorbé sur la surface du gel de C-S-H. Les propriétés liantes des chlorures par le gel de C-S-H dépendent de son rapport C/S et du rapport H/S .

Il est admis, mais de plus en plus contesté, que la diffusion des ions chlore à travers le béton se fait selon la première loi de diffusion de Fick. Selon cette loi, le flux des ions est proportionnel au gradient de la concentration :

$$J = -D_x \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2.16)$$

J – flux de diffusion mesuré (mol/cm²/s),

D_x – coefficient de diffusion (cm²/s) (facilité avec laquelle les ions diffusent dans le béton),

C – quantité (concentration) d'ions chlore dans la solution (mol/cm³).

Selon cette méthode, le coefficient de diffusion est considéré constant à travers l'échantillon, ce qui en réalité n'est pas le cas. Également, la théorie de la double couche des produits d'hydratation du ciment n'est pas prise en considération, comme aussi le fait qu'environ 80 % d'ions Cl⁻ restent fixés dans la pâte de ciment. D'un autre côté la migration des ions Cl⁻ est couplée avec la migration des cations en sens inverse et le mouvement des premiers influence le mouvement des derniers avec les ions Ca²⁺ et Na⁺ qui prennent part dans la réaction. Un autre inconvénient de la méthode d'essai est la supposition de la saturation complète de l'échantillon. Dans les bétons ayant des rapports E/C faibles, les pores sont vides à cause de l'autodessiccation qui vont par conséquent avoir un très faible coefficient de diffusion Chatterji (1995). Il faut donc toujours laisser se développer un peu d'autodessiccation dans les bétons pour créer des ménisques qui vont diminuer la perméabilité, Aïtcin (2001a).

Plusieurs études ont montré les effets bénéfiques des bétons au laitier et aux autres ajouts minéraux sur la diminution de la perméabilité aux ions chlore (Aldea et coll., 2000; Fernandez et Malhotra, 1990, Manmohan et Mehta, 1981, Dhir et coll. 1996).

Dans leur étude, Manmohan et Mehta (1981) ont étudié le rapport entre la perméabilité à l'eau et la distribution des pores dans des pâtes de ciment contenant, entre autres du laitier. Selon leurs résultats, les pâtes contenant du laitier ont eu la perméabilité à l'eau la plus faible. Ils ont constaté que la porosité totale des pâtes au laitier a été plus élevée que la porosité des pâtes sans

laitier mais la distribution des pores a été très différente. La pâte au laitier composée en majorité des pores de faible diamètre, entre 4,5 et 15 nm, était probablement moins perméable.

Dhir et coll. (1996) ont étudié la perméabilité aux ions chlore de bétons au laitier. Selon leur étude, la capacité qu'ont les bétons au laitier de lier les chlorures est plus élevée que celle des bétons préparés avec le ciment Portland et elle augmente avec le dosage en laitier. Pour le béton contenant 67 % de laitier, cette capacité de lier les ions chlore est cinq fois plus élevée que celle du béton préparé avec du ciment Portland. La capacité liante des ions chlore des laitiers augmente et semble être directement proportionnelle à la concentration en ions chlore. Ils ont attribué cet effet au niveau élevé des ions aluminates dans le laitier, ce qui mène à une quantité plus élevée du sel de Friedel.

Selon Leng et coll. (2000), les raisons pour lesquelles les laitiers et les cendres volantes baissent le coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton sont les suivantes:

- l'amélioration de la distribution des pores et de leur taille,
- la formation de plus de gel de C-S-H formé qui adsorbe plus d'ions Cl^- et bloque la diffusion à travers le béton,
- le nombre total d'ions de Ca^{2+} , Al^{3+} , AlOH^{2+} et Si^{4+} plus élevé dans les pâtes contenant du laitier ou des cendres volantes que dans celle à base de ciment Portland, mais leur diffusion est plus faible, ce qui limite les mouvements des ions Cl^- ,
- la plus forte teneur en alumine des laitiers et des cendres volantes qui peuvent former plus de sel de Friedel.

Selon Hope et Ip (1987), le degré de la corrosion des barres d'acier dans le béton dépend de la résistivité électrique du béton. Ils ont trouvé qu'en augmentant le dosage en laitier, la résistivité électrique du béton augmente et par conséquent le degré de diffusion des ions chlore diminue, ce qui diminue les risques de corrosion dans les bétons au laitier.

Retrait des bétons au laitier

D'après Hogan et Meusel dans (Malhotra, 1987), les bétons préparés avec du laitier montrent un **retrait au séchage** plus élevé que le béton témoin. Ils ont attribué cela au plus

grand volume de la pâte dans le béton (densité du laitier plus faible) si le remplacement du ciment se fait de manière massique. Selon Fulton (Malhotra, 1987) il est possible de compenser ce déséquilibre en augmentant le rapport granulat / ciment.

Le retrait plus élevé des bétons au laitier peut provenir du fait que les bétons au laitier durcissent plus tard que les bétons ordinaires. Alors, le retrait dû à la diminution des diamètres des pores dû à l'hydratation peut simplement en être la cause (Nkinamubanzi et Aïtcin, 1999). Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour donner plus d'explications à ce phénomène.

L'hydratation du ciment est une réaction complexe constituée de trois différents phénomènes (Figure 2.26) : le développement des résistances, le dégagement de la chaleur et la réduction du volume de la pâte du ciment hydratée (Aïtcin et coll. 1997). La résistance d'un béton est sa raison d'exister, tandis que le dégagement de la chaleur et la réduction du volume sont les effets "secondaires" de la réaction d'hydratation. Avec le temps, les ingénieurs ont appris à contrôler les inconvénients du dégagement de la chaleur dans un béton, tandis qu'ils doivent encore apprendre à contrôler la réduction du volume du béton, surtout celle des bétons à faible rapport E/C.

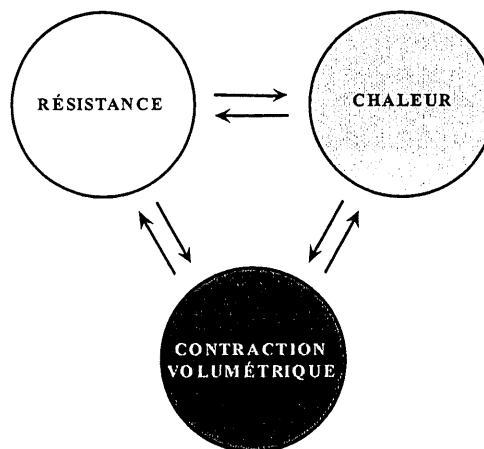


Figure 2.26 Triangle éternel de l'hydratation du ciment (Aïtcin et coll. 1997)

Le retrait excessif du béton peut causer des fissures et diminuer significativement la vie utile de la construction, car les fissures vont devenir des chemins préférentiels pour les différentes attaques chimiques du béton. Le retrait peut se présenter sous plusieurs formes dans le béton :

- **le retrait plastique** qui se développe sur la surface du béton frais avant la prise du béton à cause de l'air ambiant sec ou à cause de l'adsorption de l'eau par le béton ou la structure environnante sèche; cette forme du retrait est facilement contrôlée par l'application d'une cure humide, ou par l'utilisation d'un produit retardateur d'évaporation (alcool aliphatique) qui recouvre le béton d'un film monomoléculaire très résistant qui empêche l'eau du béton de s'évaporer.
- **le retrait thermique** qui est associé à la nature exothermique de la réaction d'hydratation du ciment qui résulte en une montée de la température et l'apparition de gradients thermiques dans le béton. La chaleur d'hydratation se dissipe plus au moins lentement selon l'épaisseur de l'élément de béton et la température ambiante. Au cours de refroidissement le béton va présenter un retrait égal à :

$$\varepsilon = CDT \times \Delta T \quad (2.17)$$

ε - retrait thermique ($\mu\text{m}/\text{m}$),

CDT - coefficient de dilatation thermique ($\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$),

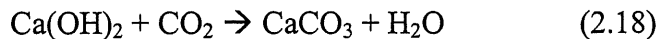
ΔT - différence de la température en $^\circ\text{C}$.

Les bétons à haute performance sont plus riches en ciment et pour cette raison la température peut monter plus haut que dans les bétons ordinaires, mais les gradients thermiques dépassent rarement $20^\circ\text{C}/\text{m}$, gradient au-delà duquel les fissures dues à un refroidissement inégal du béton commencent à apparaître (Aïtcin, 2001-a).

- **le retrait endogène** qui se développe au cours d'hydratation du béton; sa plus grande partie se développe après la prise initiale du béton dans les premiers jours. Comme le volume absolu des produits d'hydratation est plus faible que les volumes initiaux absolus du ciment et de l'eau, après la formation de la structure rigide il y aura la formation des vides dans la pâte. Si le rapport E/C est plus élevé que 0,42 il y a assez d'eau pour que les pores les plus fins restent remplis de l'eau, si non il y a le phénomène de l'autodessiccation des pores qui cause la formation des ménisques et les forces de traction. Les forces de tractions sont d'autant plus élevées que le diamètre des pores est petit. Si ces forces de traction sont plus élevées que la résistance à la traction de la pâte il y aura la formation de fissures. Le retrait endogène est appelé également le retrait d'autodessiccation et quelquefois le retrait chimique (Aïtcin et coll. 1997).

- **le retrait de séchage** qui se développe à cause d'un déséquilibre entre l'humidité relative de l'air ambiant et l'humidité relative des grands pores près de la surface du béton durci. Dans les plus grands pores les forces capillaires sont les plus faibles, alors l'eau va commencer à s'évaporer d'abord de ces pores. Avec le temps les pores plus petits perdent l'eau et les forces capillaires deviennent de plus en plus grandes, ce qui entraîne la formation de ménisques et diminue l'évaporation. Le retrait de séchage dans le temps dépend du volume de l'élément (plus faible est le rapport surface/volume d'un élément, plus faible sera le retrait au séchage), du diamètre des pores, de leur connectivité et de leur forme et du degré hydrométrique de l'air ambiant (Aïtcin, 2001-a).

- **le retrait de carbonatation** qui se développe au contact du béton avec du gaz carbonique de l'air selon la réaction chimique suivante :



La réaction correspond à la précipitation du carbonate de calcium et à la libération de l'eau et donc à un retrait, mais également par l'augmentation de la masse du béton. Le retrait de carbonatation se développe sur une faible profondeur, de 1-2 mm du béton exposé à l'air d'une humidité relative de 30 à 70 %. Dans des conditions de mouillage et de séchage de la surface du béton, le retrait de séchage et le retrait de carbonatation peuvent causer la fissuration peu profonde appelée faïençage. (Aïtcin et coll. 1997)

Dans les bétons ordinaires, le retrait prédominant est le retrait de séchage, tandis que dans les bétons de masse, c'est le retrait thermique. Par contre, les bétons à faible rapport E/C sont très sensibles au retrait endogène. Avec l'avancement de l'hydratation d'un élément de béton de faible rapport E/C qui est isolé de tout échange d'humidité avec son environnement et à cause du phénomène d'autodessiccation des pores, les forces de traction ainsi créées sont très importantes si bien que le retrait ainsi engendré ne peut plus être négligé. Avec le développement des bétons de faible rapport E/C et des bétons autoplaçants plus riches en liant, et de leur utilisation de plus en plus fréquente, il devient très important de bien comprendre et de bien contrôler le phénomène du retrait endogène. Beaucoup d'études ont été dernièrement consacrées au retrait endogène des bétons mais certains phénomènes qui lui sont reliés restent encore mal compris et peu clairs. L'utilisation des ajouts minéraux qui raffinent le système poreux des bétons devient également de

plus en plus fréquente, mais des connaissances sur le retrait endogène de ces bétons représentent encore plusieurs lacunes.

Le retrait endogène est un phénomène connu depuis longtemps. L'origine du retrait endogène est la contraction ou le retrait chimique mis en évidence pour la première fois par Le Chatelier. Le Chatelier a remarqué qu'au cours de l'hydratation du ciment, le volume absolu des produits d'hydratation formés est d'environ 8-12 % plus faible que la somme des volumes absolus initiaux du ciment et de l'eau. Au cours de l'hydratation, cette contraction est empêchée par le squelette rigide formé dans la pâte ce qui crée des pores à l'intérieur de la pâte initialement remplis avec de l'eau et un volume apparent de la pâte plus élevé que son volume absolu. Si ces pores sont remplis avec de l'eau (un apport d'eau d'extérieur et les pores connectés) il y a une augmentation du volume apparent malgré une diminution du volume absolu des hydrates. Sans un apport d'eau d'extérieur ou dans le cas de pores non-connectés, le phénomène d'autodessiccation des pores se développe et entraîne la formation des vides dans ces derniers, ce qui résulte en apparition du retrait endogène. Par conséquent, le retrait apparent serait plus faible que le retrait Le Chatelier.

Le développement de fissures et de forces de tension dans la structure dépend non seulement des déformations thermiques et endogènes mais aussi des conditions de la structure, en particulier du module d'élasticité et de la résistance en traction du béton ainsi que les propriétés visco-élastiques du béton qui peuvent mener à la relaxation de ces efforts par le fluage. Par exemple, les bétons à la fumée de silice développent un retrait endogène plus élevé que les bétons préparés avec le ciment Portland, mais ils présentent un fluage plus élevé ce qui compense le retrait développé (Bentur, 2000).

Selon certaines études, le développement du module d'élasticité pendant la prise du béton est plus rapide que le développement de la résistance en traction (Figure 2.27), ce qui augmente la sensibilité à la fissuration du béton pendant cette période (Bentur, 2000).

Lorsque le béton est à l'état fluide, le retrait chimique va causer le changement du volume du béton qui n'est pas nécessairement isotrope. Le plus souvent les déformations sont verticales

puisque le béton est encore fluide et se dilate seulement dans le sens vertical. Quand le béton passe de l'état fluide à l'état rigide lors de la prise du béton les déformations causées par le retrait chimique deviennent isotropes. Le retrait endogène continue aussi longtemps qu'une cure humide n'est pas assurée au béton. Les grains de liant de faible taille augmentent le retrait endogène étant donné qu'ils développent une porosité plus fine plus rapidement. Les ajouts minéraux développent le retrait endogène additionnel étant donné que la réaction pouzzolanique raffine des pores (Bentur, 2000).

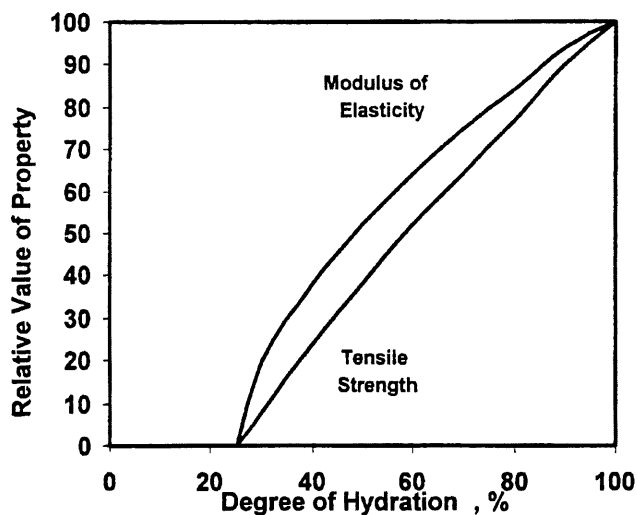


Figure 2.27 Développement du module d'élasticité et de la résistance en traction pendant la prise du béton (Bentur, 2000)

Le squelette granulaire dans un béton s'oppose à la contraction et c'est le granulats le plus gros qui est déterminant pour limiter le retrait. Les granulats ne représentent que du retrait thermique, mais leur coefficient de dilatation thermique est plus faible que celui de la pâte (Aïtcin et coll. 1997). Dans le même sens, il faut limiter la quantité de la pâte car c'est elle qui se contracte. Le retrait de la peau du béton est plus élevé que le retrait du cœur du béton car elle contient plus de pâte. C'est pourquoi il faut fournir au béton un mûrissement humide pour prévenir les fissures de surface.

La grandeur des éléments joue aussi un rôle important sur le développement du retrait (Figure 2.28). Pour les grands éléments, l'effet du retrait thermique est plus élevé et il peut compenser le retrait endogène dans les premiers jours. De l'autre côté, les éléments de différente

grandeurs préparés à partir du même béton ayant un rapport E/C faible peuvent présenter un comportement très différent si la cure humide est assurée avant la prise du béton. Les petits éléments peuvent montrer de l'expansion, tandis que les grands éléments montrent du retrait dans leur centre, c'est la conséquence de la connectivité des pores capillaires dans le système poreux. Si les pores sont déconnectés, l'eau ne peut plus pénétrer en profondeur de l'élément et le retrait d'autodessiccation va se développer. Par contre dans les petits éléments, l'eau est capable de pénétrer jusqu'au centre et le retrait d'autodessiccation ne se développe pas.

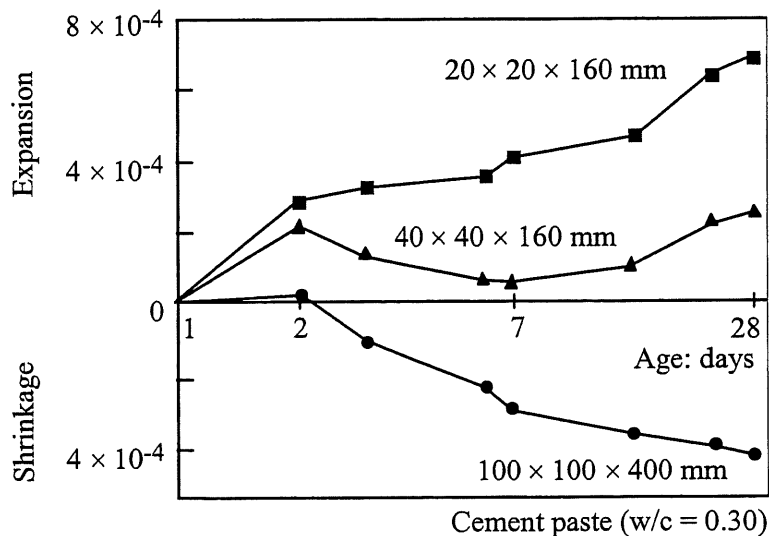


Figure 2.28 Influence de la grandeur de l'élément sur ses changements volumétriques (Tazawa et coll. 1997)

Selon Powers (Jensen et Hansen, 2000), l'eau dans la pâte de ciment peut être :

- l'eau capillaire ou l'eau libre dans les pores capillaires de la pâte de ciment,
- l'eau de "gel" ou l'eau liée physiquement sur la surface du "gel",
- l'eau liée chimiquement qui fait partie de la structure du "gel" C-S-H et peut être perdue par séchage à 105 °C.

Selon Powers (1956), la pâte de ciment hydraté a une porosité caractéristique de 28 %. Il a également montré que la réduction du volume lors de l'hydratation est égale à 0,254 fois du volume de l'eau non évaporable et que la quantité d'eau non évaporable (eau liée chimiquement)

dans la pâte durcie est de 23 % de la masse du ciment anhydre. Alors, si on considère que 100 g de ciment s'hydratent complètement on peut effectuer les calculs suivants :

$$\text{Masse de ciment anhydre} = 100 \text{ g}$$

$$\text{Volume absolu du ciment anhydre } 100/3,15 = 31,7 \text{ ml}$$

$$\text{Masse d'eau non évaporable} = 23 \text{ g}$$

$$\text{Volume des produits solides d'hydratation } 31,7 + 0,23 \times 100 (1 - 0,254) = 48,9 \text{ ml}$$

$$\text{volume d'eau dans le gel } w / (48,9 + w) = 0,28 \text{ d'où } w = 19,0 \text{ ml}$$

Alors, le volume de la pâte hydratée est de $48,9 + 19,0 = 67,9$ ml. Le volume original de la pâte de ciment est égal à la somme du ciment anhydre, de l'eau non évaporable (23,0 ml) et de l'eau du gel (19,0 ml) qui est de 73,7 ml. Alors, selon ce calcul la réduction du volume de la pâte hydratée est de $(73,7 - 67,9) / 67,9 = 8 \%$ ce qui correspond à la limite inférieure de la contraction chimique trouvée par Le Chatelier.

Si la fumée de silice est ajoutée dans la pâte de ciment la structure d'eau dans la pâte est la suivante (Jensen et Hansen, 2000) :

- l'eau liée chimiquement égale à zéro (déjà considérée comme eau liée chimiquement dans Ca(OH)_2),
- l'eau de "gel" : 50 g par 100 g de fumée de silice réagie,
- le retrait chimique : 22 ml par 100 g de fumée de silice réagie.

Pour que le ciment s'hydrate complètement il faut qu'il y ait suffisamment d'eau pour remplir les pores de gel et pour participer aux réactions chimiques, c'est-à-dire au moins une quantité égale à $23,0 + 19,0 = 42$ g ou, autrement dit, il faut que le rapport E/C soit égal ou plus élevé que 0,42. Sinon, l'hydratation avance par l'autodessiccation des pores et l'humidité relative dans les pores baissera au fur et à mesure et, à un moment donné, elle sera au-dessous de 75 % où l'hydratation de ciment s'arrête et le système devient stable (Powers, 1965). Une faible humidité relative des pores réduit la surface de ciment en contact avec de l'eau et l'espace disponible pour les nouveaux produits qui peuvent être formés juste dans l'espace rempli avec l'eau. L'arrêt de l'hydratation des grains de ciment dépend également de leur taille, on considère que le cœur des grains ayant un diamètre plus élevé que 30 μm reste toujours anhydre car l'eau ne peut pas l'atteindre à travers des couches d'hydrates formés en surface.

Le calcul précédent est valable juste dans le cas où il n'y aurait pas d'apport ou de perte d'eau et à la température constante. S'il y a un apport d'eau la réaction d'hydratation se poursuivra tant qu'il y aura assez d'espace pour les nouveaux produits d'hydratations formés. C'est pourquoi il faut toujours assurer une cure humide aux bétons préparés avec un faible rapport E/C.

Le retrait chimique serait le changement du volume absolu du béton. En réalité, il se forme toujours les vides en cours d'hydratation à cause de l'autodessiccation, et le volume apparent du béton est toujours plus élevé. Le changement du volume apparent du béton après la formation du squelette solide dans les conditions scellées est considéré comme le retrait endogène (Tazawa et coll. 2000). La relation entre le retrait endogène et le retrait chimique de la pâte de ciment dans les conditions scellées (sans aucun échange de l'humidité avec son environnement) peut être décrite avec l'équation suivante (Tazawa et coll. 2000) :

$$S_{hy} \cong S_p + S_{as} + \Delta S_{hy} \quad (2.19)$$

S_{hy} – degré du retrait chimique (%),

S_p - volume des pores créés au cours d'hydratation divisé par le volume de la pâte hydratée (%),

S_{as} - degré du retrait endogène (%),

ΔS_{hy} - degré du retrait chimique au moment de la prise initiale (%).

Dans l'équation précédente les deux côtés ne sont pas toujours égaux car le volume initial pour le calcul du retrait chimique est le volume de la pâte après le malaxage tandis que pour le retrait endogène c'est le volume au moment de la prise initiale. Le degré de retrait chimique au moment de la prise initiale est très faible, alors il peut être négligé lors du calcul et l'équation peut être écrite comme suit :

$$S_{hy} \cong S_p + S_{as} \quad (2.20)$$

Cette relation est présentée sur la figure 2.29 en direction verticale, en direction verticale elle n'inclut pas le tassement de la pâte pendant qu'elle est encore à l'état fluide ce qui est causé en majorité par les forces de gravitation, (Tazawa et coll. 2000).

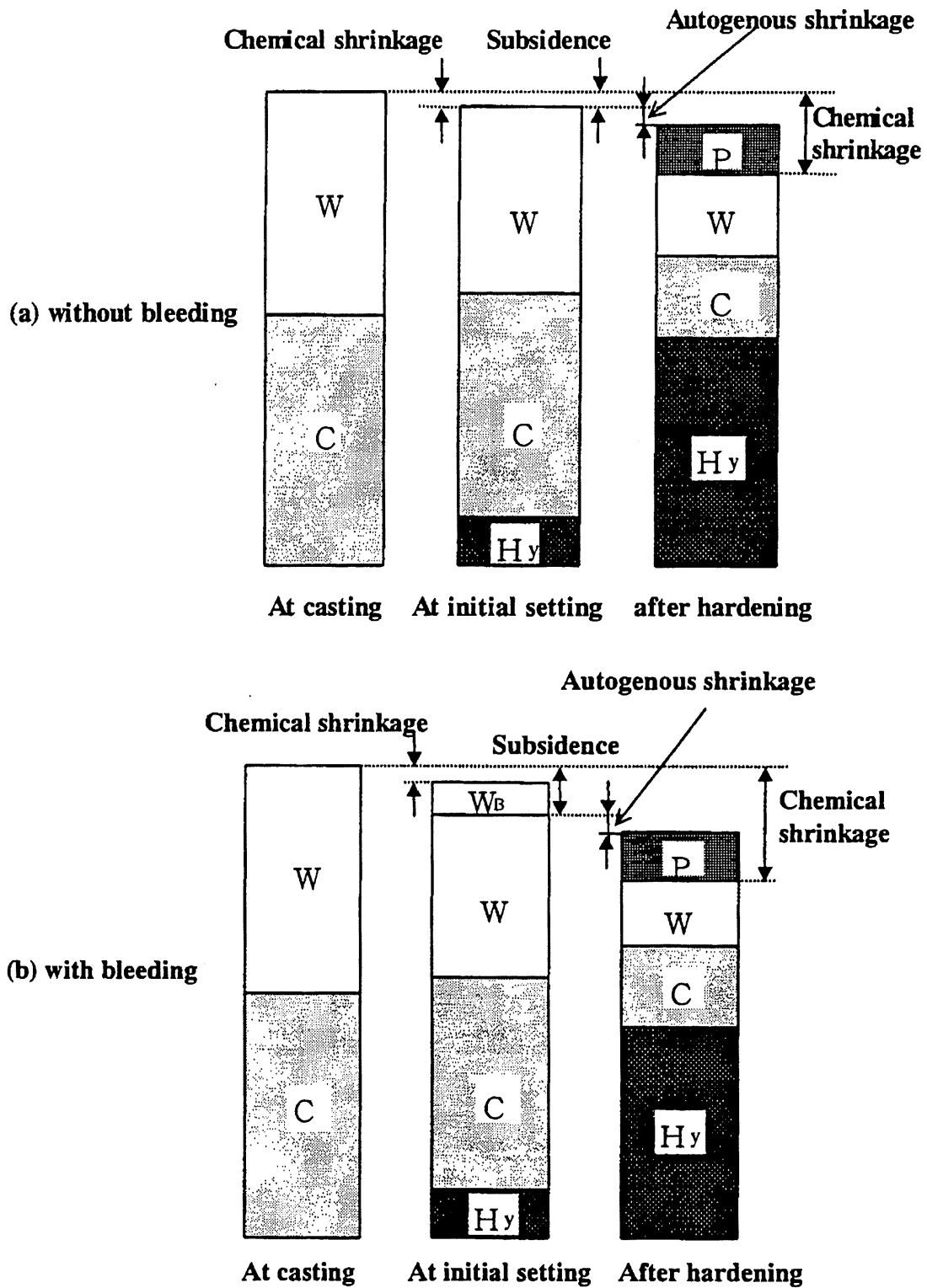


Figure 2.29 Retrait chimique du béton (Tazawa et coll. 2000)

Le moment auquel les résistances mécaniques commencent à se développer est considéré comme le temps "zéro" dans la modélisation du retrait. Ce point appelé le point de structuration de la pâte de ciment, correspond au moment où tous les grains de ciment sont collés ensemble et constituent un réseau. Selon Japan Concrete Institute ce moment est le temps de prise initiale (Tazawa et coll. 2000).

Il y a aussi une façon très facile de déterminer ce point comme le point du début de la montée du flux thermique calculé comme la dérivée de la température d'hydratation dans le temps ($\Phi = dT/dt$) mesurée à l'aide de la calorimétrie.

Le point de structuration peut également être déterminé à l'aide de la courbe de la conductivité électrique, il correspond au point de changement de la pente de la courbe (Figure 2.30).

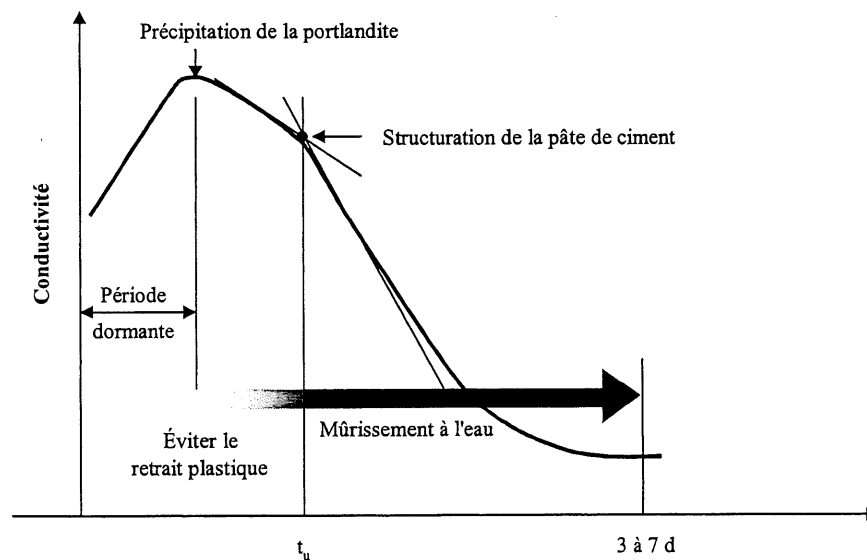


Figure 2.30 Détermination du point de structuration de la pâte de ciment (Aïtcin, 2000-b)

Plusieurs études ont été faites sur le retrait endogène des bétons à haute performance et des bétons aux fumées de silice, mais peu sur l'effet du laitier de haut fourneau sur le retrait endogène (Takahashi et coll 1997). En général, la littérature montre que les ajouts minéraux augmentent le retrait d'autodessiccation par un raffinement des pores.

Une des rares études sur le retrait endogène des bétons au laitier a été menée par Lim et Wee (2000). Ils ont étudié l'effet de dosage (30 %, 50 %, 65 % et 80 % de laitier) et de la finesse Blaine du laitier (420, 600 et 790 m²/kg) sur le retrait endogène des bétons au laitier (E/C = 0,30).

Les valeurs de retrait endogène les plus élevées ont été mesurées pour le béton contenant 50 % de laitier. Ce béton a également présenté les meilleures résistances en compression. Pour les autres bétons contenant plus ou moins que 50 % de laitier, les valeurs de la résistance en compression et du retrait endogène ont été plus faibles. Les auteurs ont expliqué cela avec un optimum de dosage de laitier, le retrait endogène maximal dans le béton contenant 50 % de laitier pourrait être l'indice d'un degré d'hydratation le plus élevé dans ce béton. Quant à l'effet de la finesse Blaine sur le laitier, les bétons contenant le laitier plus fin ont présenté le retrait endogène plus élevé.

Résistance au gel-dégel des bétons au laitier

Une controverse existe aussi au sujet de la résistance au gel-dégel des bétons de laitier. En fait, il est plus difficile d'entraîner un bon système d'air dans ces bétons et de garder une quantité suffisante d'air, surtout si le béton est préparé avec un superplastifiant. Aussi, il faut noter que la norme ASTM 666 exige l'exposition du béton aux cycles de gel-dégel après 14 jours. Il est évident que les bétons au laitier n'ont pas atteint un degré de maturité comme les bétons préparés avec du ciment Portland (Nkinamubanzi et Aïtcin, 1999).

Plusieurs études ont été faites sur la résistance au gel-dégel des bétons de laitier (Malhotra et Mehta, 1996). Les résultats sont parfois contradictoires. Virtanen (Malhotra et Mehta, 1996) rapporte des résultats de plusieurs essais sur la résistance au gel-dégel des bétons au laitier. Il a été montré que les bétons au laitier sans air entraîné ont une résistance plus faible que les témoins et au contraire, les bétons au laitier à air entraîné ont eu les meilleures résistances au gel-dégel comparés aux témoins.

La détérioration du béton exposé au gel-dégel est causée par l'expansion de l'eau dans les pores de la pâte de ciment ou du granulat. La notion de saturation critique est généralement acceptée pour expliquer ce phénomène. Lors du gel de l'eau, son volume augmente d'environ 9 %, alors chaque pore rempli avec de l'eau à plus que 91 % va subir des pressions internes à cause d'un manque d'espace et, par conséquent, va se fissurer.

Tous ces changements de phase de l'eau se passent dans les pores de la pâte de ciment et du granulat. Les pores dans la pâte de ciment peuvent être divisés comme suit (Cordon, 1966) :

- les pores de gel entre les feuillets de gel de C-S-H qui ont un diamètre de 15 à 20 Å,

- les pores capillaires qui apparaissent lors de l'hydratation et qui correspondent à l'eau en excès que l'on introduit dans le béton pour lui assurer une bonne maniabilité, leur diamètre est de 5000 Å approximativement,
- les bulles d'air de diamètre variant de quelques micromètres à quelques millimètres.

L'eau dans les pores étant sous tension, la température de gel de l'eau dans les pores est inférieure à 0 °C, plus le diamètre des pores est petit, plus les tensions sont élevées et plus la température de gel est basse : dans le gel de C-S-H l'eau gèlerait théoriquement à -78 °C à cause de la taille très petite des pores de gel et du faible nombre (une dizaine) des molécules d'eau que l'on retrouve entre les feuillettes du gel de C-S-H (Cordon, 1966).

Il y a plusieurs théories pour expliquer les dommages dans le béton causés par le gel. La **théorie des pressions hydrauliques** développée par Powers est une des premières. Elle explique les dommages causés par le gel par les mouvements d'eau dans les pores pendant le gel. Quand la température commence à se rapprocher au point du gel, les cristaux de glace apparaissent dans les grands pores. Quand l'eau commence à se changer en glace, le volume d'eau et de la glace dépasse la capacité du pore, alors, soit le pore se dilate, soit de l'eau est expulsée du pore. Grâce à la perméabilité de la pâte de ciment, l'eau peut s'échapper dans un pore ou une bulle d'air proche, ce qui engendre des pressions hydrauliques.

La théorie des pressions hydrauliques est la première à expliquer l'effet bénéfique de l'air entraîné. Toutefois, elle ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes se produisant pendant le gel dans le béton, par exemple, la détérioration du béton par les sels de déverglaçage.

Une autre théorie s'appelle la **théorie des pressions osmotiques**. Elle a été développée par Powers et Helmuth à la suite des travaux sur la théorie des pressions hydrauliques et l'incapacité de cette théorie à expliquer pourquoi la pâte de ciment à air entraîné a tendance à se contracter lorsque la température du système a été maintenue constante. Ils sont arrivés à la conclusion qu'après l'expansion causée par la pression initiale la formation des cristaux de glace dans les pores capillaires de grandes dimensions pompe de l'eau non gelée des pores plus petits. L'eau d'abord gèle dans les grands pores et ce phénomène se poursuit dans les plus petits pores au fur et à mesure que la température baisse. Comme on suppose que c'est juste de l'eau pure qui gèle, la concentration ionique dans la couche de l'eau non gelée adsorbée sur la surface des pores augmente, ce qui crée un déséquilibre de concentrations ioniques entre les solutions interstitielles

des pores où la glace s'est formée et des pores où la glace n'est pas encore pénétrée. L'eau des pores les plus fins tend à équilibrer la concentration ionique de l'eau non gelée des pores plus grands et il se forme alors des pressions osmotiques. Les bulles d'air entraîné dans ce cas entrent en compétition avec les pores capillaires car elles contiennent toujours une quantité d'eau non gelée capable d'équilibrer les pressions osmotiques générées. Selon Powers, les pressions osmotiques augmentent avec la concentration de la solution interstitielle, ce qui pourrait expliquer l'effet néfaste des sels fondants, mais par contre cette théorie ne permet pas d'expliquer pourquoi les solutions de faibles concentrations sont plus agressives pour le béton (Marchand et coll. 1996).

La combinaison des pressions hydrauliques et osmotiques est à l'origine des pressions internes qui dépendent du coefficient de perméabilité du béton, de la distance que l'eau en excès doit parcourir et du taux de gel (vitesse de la baisse de température). Si les pressions dépassent la résistance en traction du béton, celui-ci se fissure. Avec la répétition des cycles de gel-dégel les fissures peuvent finir par former un réseau des fissures internes et provoquer les dommages importants.

Dernièrement une nouvelle théorie appelée la théorie du pompage par des lentilles de microglace de Setzer (2001) a fait son apparition. Selon l'auteur, les trois phases de l'eau, le liquide non-gelé, la glace et la vapeur peuvent coexister à des températures de 0 à - 60 °C dans une stabilité thermodynamique parce que la pression négative est générée dans l'eau non gelée. Pendant le gel avec chaque degré de la descente de la température, il se forme une différence de pression entre la glace et l'eau non gelée. La glace est compressée et l'eau non gelée est arrachée des pores voisins et collée sur la glace. Pendant le dégel, la glace qui est à la surface du béton fond en premier. Avec l'augmentation de la température, la différence des pressions entre la glace et l'eau diminue. L'eau est aspirée des sources extérieures jusqu'à ce que les particules de glace existent dans les pores. Ceci mène à un pompage de l'eau par les lentilles de la glace et une sursaturation du béton. Avec chaque cycle de gel-dégel, le degré de saturation augmente jusqu'à une valeur critique qui cause des dommages dans le béton.

Dans les bulles d'air que l'on entraîne pour le protéger contre les cycles de gel-dégel dans le béton, l'eau gèle relativement tôt sur les parois à cause du grand diamètre des bulles par rapport à celui des pores. L'eau non gelée devient plus concentrée en ions et suite au déséquilibre des concentrations ioniques elle attire l'eau des pores qui se trouvent près d'elle. De

cette façon les bulles d'air agissent comme réservoirs pour l'eau qui s'y accumule sans provoquer de dommages dans le béton. Pour bien protéger le béton, les bulles d'air entraîné doivent être suffisamment rapprochées pour qu'une plus grande quantité d'eau contenue dans les pores puisse s'y diriger. La distance moyenne entre les bulles devrait être plus petite que la distance critique provoquant la fissuration de la pâte.

En appliquant la loi de Darcy, on peut calculer la pression nécessaire pour qu'une certaine quantité d'eau traverse un milieu semi-perméable dans un temps et sur une distance donnée. Si la pâte est peu perméable, le temps devient trop long et les pressions peuvent devenir très élevées et des fissures risquent de se former. En utilisant la loi de Darcy, Powers (dans Marchand et coll. 1996) a calculé la longueur maximale de parcours dans la pâte qui ne cause pas de fissuration à cause des pressions hydrauliques. Il a trouvé que la distance maximale L_{\max} entre les bulles d'air qui peut être calculée grâce à l'équation :

$$\frac{L_{\max}^3}{r_b} + \frac{3L_{\max}^2}{2} = \frac{KT}{UR}C \quad (2.21)$$

L_{\max}	longueur maximale de parcours qui ne cause pas de fissuration
r_b	rayon de la bulle d'air
K	coefficient de perméabilité de la pâte de ciment
T	résistance en traction de la pâte de ciment
U	quantité d'eau gelable lorsque la température s'abaisse de 1 °C
R	vitesse de refroidissement.

Dans la norme ASTM C457 cette distance maximale entre deux bulles d'air s'appelle le facteur d'espacement, c'est la distance que l'eau doit parcourir pour rejoindre la bulle d'air la plus proche (la demi-distance entre deux bulles d'air). Alors, dans la pâte de ciment la valeur de L_{\max} ne devrait pas être dépassée. Pour les bétons à haute performance ($E/C < 0,36$) la norme CSA A23.1 (2000) limite la valeur de L_{\max} à 300 μm tandis que le facteur d'espacement moyen doit être égal à 250 μm et peut garantir un bon comportement du béton face aux cycles de gel-dégel en présence ou en absence de sels de déverglaçage.

Puisque le volume total des vides affecte la résistance en compression, les bulles d'air doivent être aussi petites que possible. En réalité, leur dimension est variable et exprimée en termes de surface spécifique (mm^2/mm^3). Pour un béton à air entraîné de qualité satisfaisante, la

surface spécifique des vides varie de 16 à 24 mm⁻¹, mais peut parfois atteindre 32 mm⁻¹, tandis que la surface spécifique de l'air piégé est inférieure à 12 mm⁻¹ (Neville, 2000).

La norme ASTM C666 la plus souvent utilisée en Amérique du Nord pour évaluer la résistance au gel-dégel des bétons est souvent critiquée comme trop sévère parce qu'elle ne prend pas en compte les conditions réelles d'exposition aux cycles de gel-dégel. D'abord, le taux de gel appliqué lors de l'essai aux échantillons est de 8 à 16 °C/h, alors, qu'au Québec ce taux maximal est de 3 °C/h (Pigeon et Pleau, 1995). En outre, durant l'essai de gel-dégel effectué en laboratoire les poutres sont mûries dans l'eau pendant plusieurs jours et, étant donné leurs très faibles dimensions au début des cycles de gel-dégel, elles sont complètement saturées d'eau, ce qui est rarement le cas dans la nature. Par conséquent, plusieurs bétons peuvent être classés comme non-résistants aux cycles de gel-dégel, alors que dans la nature ils peuvent présenter une bonne résistance au gel-dégel.

La nécessité d'entraîner l'air dans les bétons à haute performance a fait le sujet de nombreuses recherches et discussions. Selon Pigeon et coll. (1992) l'entraînement d'air n'est pas nécessaire comme la protection du béton lors des cycles de gel-dégel au-dessous d'un rapport E/C de 0,25 étant donné sa faible porosité et la faible quantité d'eau gelable qu'il contient et aussi à cause de l'autodessiccation qui disconnecte le réseau des pores communiquant (Aïtcin, 2001-b). Au-dessus de ce rapport, elle est en fonction du ciment et de sa capacité à obtenir une porosité plus faible et d'une meilleure distribution des hydrates.

Dans la littérature actuelle, il existe une controverse à propos de la résistance au gel-dégel des bétons au laitier. Selon Stark et Ludwig (1997) la densité de la microstructure du béton au laitier jouerait un rôle prédominant dans sa résistance au gel-dégel, par l'intermédiaire du degré d'hydratation du ciment au début de cycles de gel-dégel. Stark et Ludwig (1997) ont fait des essais sur des bétons ayant un rapport E/C de 0,50 qui ne contenaient pas d'air entraîné et qui étaient préparés avec des ciments contenant 60 % de laitier et ils ont montré que le degré d'hydratation était un facteur décisif. Selon leurs résultats, tant que le degré d'hydratation du laitier est inférieur à 50 %, la microstructure du béton a une porosité élevée et la résistance aux cycles de gel-dégel est plus faible que celle d'un béton ne contenant que du ciment Portland. Dès que le degré d'hydratation du laitier est égal à 50 %, la résistance aux cycles de gel-dégel du béton est équivalente à celle du béton préparé avec le ciment Portland. Lorsque le degré

d'hydratation est plus élevée que 50 % la formation de la microstructure dense que l'on retrouve dans les ciments au laitier leur permet de mieux résister aux cycles de gel-dégel que celle d'un béton ne contenant que du ciment Portland ayant un degré d'hydratation de 90 % (Figure 2.31). Le degré d'hydratation du ciment au laitier a été déterminé à l'aide de la méthode de la dissolution sélective à l'acide méthyle alcool salicylique. Ainsi, l'importance d'une cure adéquate des bétons au laitier et de la réactivité du laitier ont été soulignées comme les facteurs très importants pour une bonne résistance au gel-dégel des bétons au laitier.

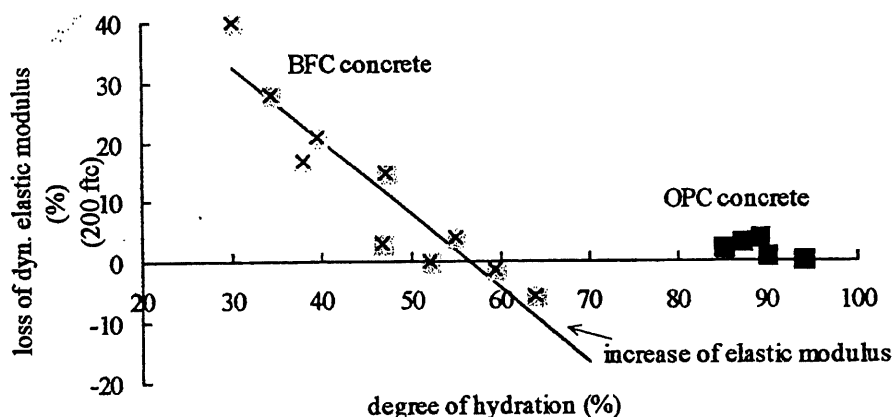


Figure 2.31 Relation entre la résistance au gel-dégel et le degré d'hydratation des bétons au laitier (Stark et Ludwig, 1997)

L'étude de Zhang et Cheng (2001) a montré que pour un même niveau de résistance, le béton au laitier est plus résistant au gel-dégel que le béton préparé avec le ciment Portland. Comme le développement des résistances des bétons au laitier est affecté surtout par l'application de la cure humide, elle devient le facteur le plus important pour une bonne résistance au gel-dégel des bétons au laitier.

Résistance à l'écaillage des bétons au laitier

L'écaillage de la surface des bétons soumis aux cycles des sels de déverglaçage est un phénomène très complexe. Ce phénomène est étroitement relié aux caractéristiques du béton et à la qualité de la surface (Sakai et coll. 2001). La recherche dans ce domaine a avancé dans les dernières années, mais malgré cela la détérioration du béton par les sels fondants est encore mal

comprise. On manque également des données fiables sur la microstructure des couches superficielles du béton et son influence sur la résistance à l'écaillage.

Selon certains auteurs, c'est plutôt un phénomène physique que chimique. La présence des ions dans la solution a pour effet de baisser la pression de vapeur et le point de solidification de l'eau.

Pour expliquer l'écaillage, Fagerlund (1975) dans Gagné (1998) a développé un modèle basé sur les pressions hydrauliques et osmotiques. Lorsque la quantité de sel augmente dans les pores, moins de glace se forme et par conséquent les pressions hydrauliques diminuent, mais par contre les pressions osmotiques augmentent (Figure 2.32).

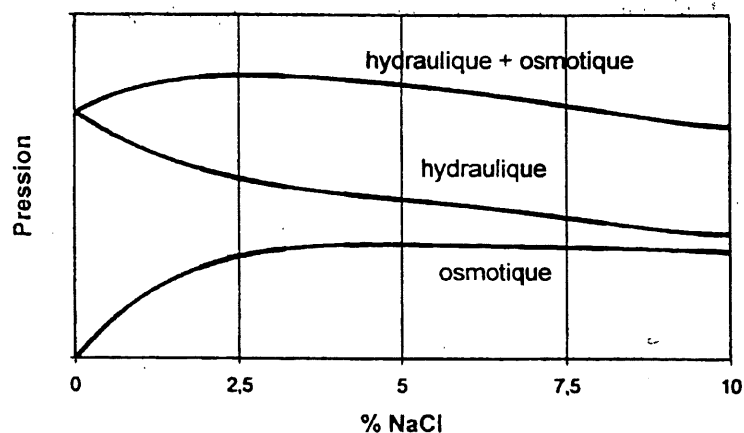


Figure 2.32 Pressions lors de l'application du sel de déverglage (Fagerlund 1975, dans Gagné 1998)

Selon Schrämli et coll. (1999), les dommages causés au béton par les sels de déverglage sont essentiellement provoqués par les chocs thermiques dans la couche superficielle du béton. En fondant la glace provoque une brusque chute de la température superficielle du béton qui génère des fortes tensions entre la couche de surface et les couches intérieures dont la température n'a pas varié, ce qui provoque rapidement des éclats à la surface du béton.

Il a été trouvé que l'écaillage de la surface est surtout important dans le cas des solutions ayant une faible concentration (de 2 - 4 % de CaCl_2 ou de NaCl). Si la concentration des sels dans la solution augmente les dommages diminuent (Cordon, 1966). Quand l'eau gèle dans les gros pores, la concentration des ions dans l'eau qui reste augmente, cela provoque un écoulement

osmotique à partir des pores ayant la concentration plus faible vers les pores ayant la concentration en ions la plus élevée. Hudec (2000) a montré que lorsque la concentration en sels de déverglaçage (3-5 %) est faible les pressions osmotiques sont maximales. Pour les concentrations plus élevées, il y a moins d'eau gelée dans les grands pores et les pressions osmotiques sont plus faibles. Pour les concentrations plus faibles, le volume d'eau ayant une concentration ionique plus élevée est moindre et les pressions osmotiques sont plus faibles.

Selon Weng et coll. (2000), plusieurs facteurs influencent la résistance à l'écaillage : la composition du béton, le rapport E/C et le contenu en eau, la teneur en air entraîné, le malaxage, la mise en place, la finition, la cure et le temps de séchage de la surface avant son exposition aux sels de déverglaçage. Tous ces facteurs ont un effet sur la microstructure de la surface attaquée. Dans leur étude il a été trouvé que l'augmentation de la quantité d'air entraîné et la diminution du facteur d'espacement améliorent la résistance à l'écaillage suite à la présence de plus de réservoirs d'expansion et à la diminution de la distance de parcours pour l'eau non gelée.

Selon Stark et Ludwig (1995), l'écaillage de la surface n'est pas seulement un problème physique, il est influencé par une instabilité des phases hydratées et des différents carbonates dans les conditions spécifiques des cycles fréquents de gel-dégel et des attaques des chlorures. Les auteurs ont montré que la carbonatation de la surface doit être prise en considération dans l'analyse des résultats d'écaillage.

Le carbonate de calcium est le produit final de la carbonatation, dans la pâte de ciment Portland il se retrouve sous forme de calcite, qui est très résistante aux cycles de gel-dégel et aux sels d'écaillage. Par contre, dans la pâte de ciment au laitier (laitier > 60 %) des modifications de la calcite sous forme d'aragonite (en forme d'aiguilles) et de vaterite suite à la carbonatation du AFm, du AFt et du gel de C-S-H ont été trouvées (Nishikawa et coll., 1992), et de la calcite comme résultat de la carbonatation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Selon Suzuki et coll. (1985), le gel de C-S-H exposé au gaz carbonique CO_2 se décompose par carbonatation et forme de la calcite et du gel de silice. Comme la solubilité de l'aragonite et surtout de la vaterite augmente beaucoup en présence des ions chlorures, ces minéraux sont facilement dissous durant l'essai d'écaillage et de la calcite peu cristallisée est formée. De cette façon la surface du béton s'érode.

Stark et coll. (1997) ont remarqué des pertes initiales très élevées dans des bétons avec et sans air entraîné contenant du laitier (Figure 2.33). Ils ont trouvé que ce phénomène est relié à la

profondeur de la carbonatation du béton (Figure 2.34). La partie carbonatée a été écaillée après quelques cycles de gel-dégel d'où un écaillage initial élevé. Au moment où l'écaillage passait du matériau carbonaté au matériau non carbonaté plus en profondeur, l'écaillage diminuait. D'autres études ont confirmé que l'écaillage élevé initial ne se passait pas dans une atmosphère d'azote, l'écaillage final a également été faible.

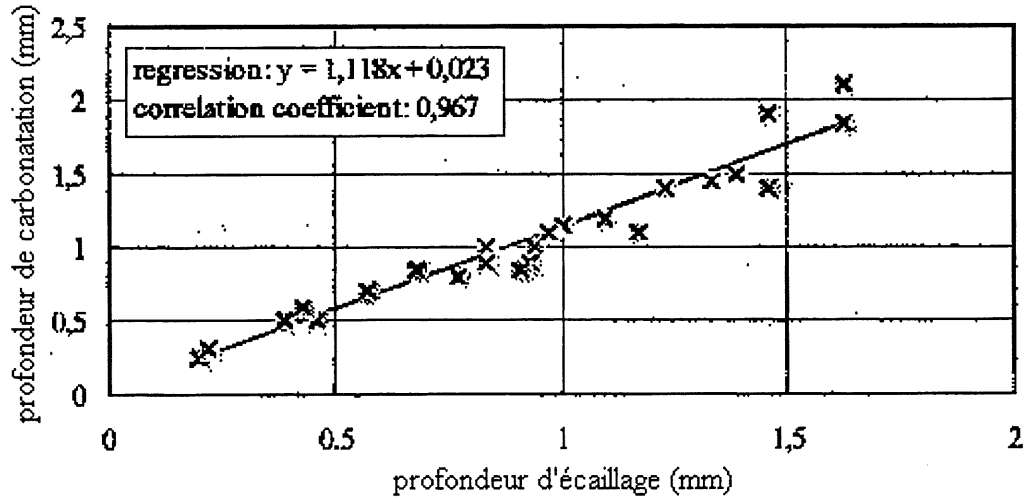


Figure 2.33 Relation entre écaillage initial et profondeur de carbonatation (Stark, 1997)

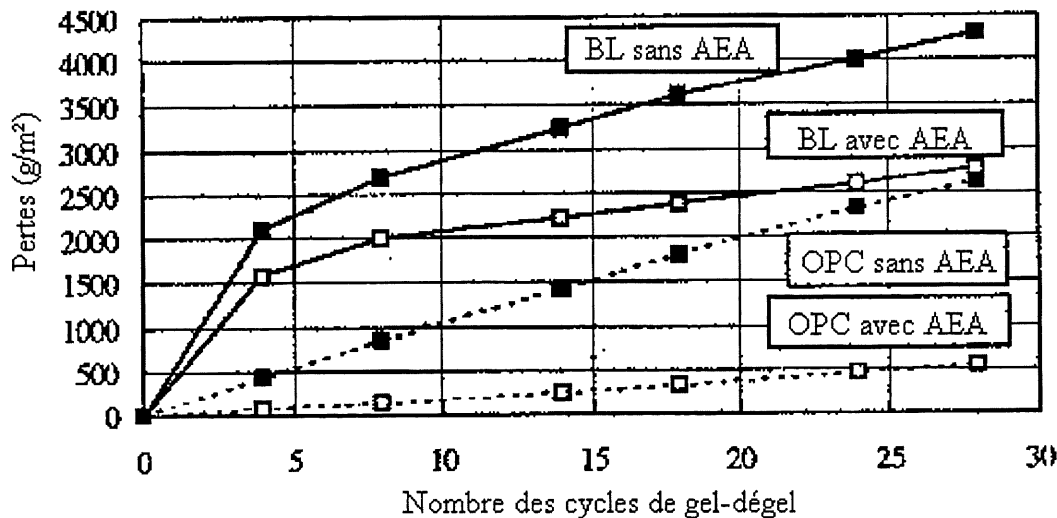


Figure 2.34 Pertes initiales des bétons (OPC – bétons préparés avec le ciment Portland, BL – bétons au laitier) (Stark, 1997)

CHAPITRE 3

PROGRAMME EXPÉRIMENTAL ET PROCÉDURE D'ESSAIS

3.1 Introduction

Dans la synthèse bibliographique présentée dans le chapitre 2, nous avons montré les nombreux avantages des ciments au laitier, surtout du point de vue durabilité. Comme l'utilisation des bétons aux laitiers avec superplastifiant est assez récente en Amérique du Nord, il manque des données sur les effets des laitiers sur les propriétés du béton frais et durci. Les études existantes sont assez partielles et peu systématiques. En Europe, on a beaucoup d'études sur l'utilisation des laitiers, mais sans superplastifiant et à des rapports E/L élevés.

Pour assurer un bon avenir aux ciments au laitier, il faut assurer un progrès des connaissances dans ce domaine. La présente recherche s'attache à trouver les paramètres qui permettent de mieux contrôler le comportement rhéologique et hydraulique de cet ajout, ce qui devrait permettre d'accroître son utilisation. Dans ce but, les sujets suivants vont être étudiés :

- Évaluation systématique du comportement rhéologique des bétons faits avec des ciments aux laitiers de différente réactivité en présence de différents types de superplastifiant (polynaphtalène sulfonate, polyméline sulfonate, polyméthacrylate et copolymère de polynaphtalène sulfonate),
 - Étude de la compatibilité ciment de laitier / superplastifiant pour mettre en évidence d'éventuels effets synergiques entre le superplastifiant et le laitier,
 - Évaluation systématique de l'adsorption d'un superplastifiant sur la surface du liant (ciment + laitier) et des mécanismes de dispersion des systèmes ciment / laitier,
 - Influence des adjuvants sur le développement des résistances des ciments au laitier,
 - Étude de l'entraînement d'air et de la stabilité du système du réseau des bulles d'air dans les bétons au laitier,
 - Étude de la durabilité des ciments au laitier (résistance au gel-dégel, résistance à l'écaillage, retrait endogène, perméabilité aux ions chlore),
 - Étude de l'influence de la fumée de silice dans les bétons ternaires au laitier.
-

Dans tous ces sujets, l'effet de la teneur en laitier a été évalué. Les liants contenant différentes teneurs en laitier (20 %, 30 %, 50 % et 80 % de laitier en remplacement massique du ciment) ont été préparés et leur comportement comparé avec le comportement de ciments sans laitier et de ciments composés au laitier qu'on peut retrouver présentement sur le marché (un ciment ternaire nord-américain et deux ciments binaires européens). Dans tous les cas, l'effet de l'addition d'une faible quantité de fumée de silice (5 %) a été étudié. Le rapport E/L utilisé est de 0,35.

3.2 Essais de caractérisation des matériaux

3.2.1 Diffraction aux rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de faire l'analyse qualitative des phases cristallines et de caractériser des solides non-cristallins ou amorphes. L'analyse quantitative est aussi possible si on incorpore dans l'échantillon un étalon interne à un pourcentage défini. Il faut alors comparer l'intensité des pics des différentes phases de l'échantillon avec les intensités des pics de l'étalon par rapport au bruit du fond (Carles-Gibergues, 1990).

Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg (Figure 3.1):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

- n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,
 λ : longueur d'onde du rayonnement X,
 d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller $h k l$ (Å),
 θ : angle de diffraction.

Donc, chaque espèce cristalline va donner un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline. Quand les rayons X frappent une poudre comportant plusieurs espèces minérales, chaque cristal diffracte pour son propre compte, le spectre résultant est la somme des diffractions correspondant à chaque espèce.

La connaissance des raies de diffraction correspondant aux différentes espèces pures permet d'identifier les composants du mélange soumis à l'analyse.

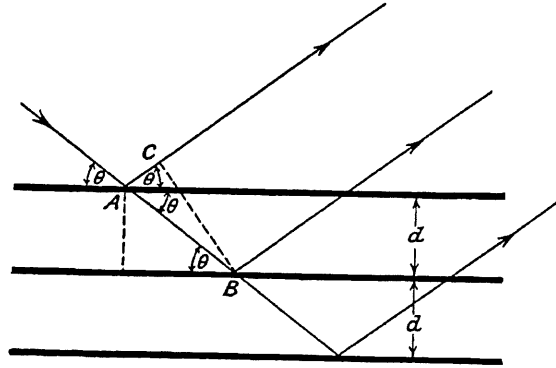


Figure 3.1 Diffraction par des plans réticulaires (Lea, 1970)

Dans l'appareil utilisé (de marque Rigaku, de modèle D/MAX, série B), les rayons X sont produits à l'aide d'un tube sous vide, appelé le tube de Coolidge. Il est formé d'une cathode et d'une anode faites d'un métal lourd (cobalt ou cuivre).

Le matériau qu'on veut analyser est placé dans le porte-échantillon et tourne sur un cercle à une vitesse de θ /min en offrant sa surface plane au rayonnement. Un détecteur des rayons diffractés tourne sur le même cercle à la vitesse de 2θ /min pour former un angle égal θ avec l'échantillon. Donc, on obtient un diagramme sur lequel l'intensité des pics est fonction de l'angle 2θ . L'analyse de ces diagrammes est faite à l'aide de diagrammes contenant des raies caractéristiques pour des cristaux purs.

Sur les diagrammes des ciments les pics des silicates sont les plus intenses. Les pics des autres phases sont plus faibles et parfois cachés par ceux des silicates. Par conséquent, l'analyse des autres phases qui influencent beaucoup le comportement rhéologique d'un ciment (C_3A , les sulfates alcalins, les sulfates de calcium) peut être difficile. Pour avoir plus d'informations sur la forme et la présence de ces phases, on traite un échantillon de ciment dans une solution d'acide salicylique dans le méthanol qui dissout les silicates du ciment. La partie du ciment non dissoute après ce traitement (communément appelé le traitement SAL) est alors analysée aux rayons X.

Avant d'effectuer une diffraction aux rayons X, les échantillons bruts ou traités sont broyés manuellement jusqu'à une finesse inférieure à 45 μm , déposés et compactés sur la surface rugueuse d'une lame de verre pour être parfaitement désorientés sur le porte-échantillon d'aluminium.

3.2.2 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise les informations provenant des électrons secondaires et rétrodiffusés. Le principe de fonctionnement consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques. Le diamètre du faisceau est d'environ 100 Å. Sous l'effet de ce bombardement, l'échantillon émet des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés et aussi un rayonnement X des atomes caractéristiques de la cible. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour l'examen morphologique, c'est-à-dire pour avoir une image de l'échantillon. Les rayons X sont détectés à l'aide d'un spectromètre, le résultat est un spectre dans lequel l'intensité des pics dépend de la concentration de l'élément caractéristique dans l'échantillon.

Le microscope électronique utilisé était de marque Jeol JSM840A, associé à un système d'analyse à dispersion d'énergie X (Link System AN-10085). L'agrandissement peut varier théoriquement jusqu'à 300 000 \times . Ce microscope a une très grande profondeur de champ ce qui donne une image tridimensionnelle.

Pour l'analyse sur MEB nous avons utilisé des échantillons massifs et l'image était formée par réflexion sur la surface de rupture. Pour augmenter la conductivité de leur surface, les échantillons ont été métallisés sous vide (une couche mince d'or et de palladium d'épaisseur de 100-200 Å a été appliquée sur la surface).

3.2.3 Granulométrie au laser

La granulométrie des poudres a été analysée au moyen d'un granulomètre au laser de marque Analysette 22 produit par la compagnie Fritsch. Le principe du fonctionnement de l'appareil consiste à envoyer un rayon laser sur les particules de

ciment qui sédimentent dans une solution et passent à travers un champ. Les particules ont été d'abord dispersées à l'aide d'ultrasons. La particule frappée par un rayon se diffracte et il existe des modèles de diffraction qui dépendent de la grosseur des particules. En comparant les rayons diffractés avec ces modèles, l'ordinateur relié à l'appareil détermine la grosseur du grain et nous donne la distribution granulométrique de la poudre. L'appareil utilisé peut analyser la dimension de grains permettant de distinguer des diamètres compris entre 300 μm et 0,3 μm .

3.2.4 Finesse Blaine

La mesure de la finesse Blaine est normalisée (norme ASTM C204). Cet essai consiste à mesurer le temps de passage d'un certain volume d'air à travers un certain volume de ciment placé et compacté dans une cellule. Cet échantillon a une porosité qu'il est possible de calculer. Le temps de passage de l'air à travers l'échantillon est comparé avec le temps de passage à travers un échantillon de ciment étalon qui a une surface spécifique connue. En connaissant la densité et la porosité de deux ciments on calcule la surface spécifique des poudres.

3.3 Essais sur coulis

La procédure de malaxage utilisée pour la confection des coulis a été la suivante:

- ajout de superplastifiant dans l'eau,
- ajout de ciment pendant le malaxage jusqu'à une minute,
- malaxage à haute vitesse de cisaillement pendant deux minutes.

L'eau froide de la température 12 ± 1 °C a été utilisée pour prévenir le réchauffement excessif du coulis.

3.3.1 Temps d'écoulement au cône Marsh

Cet essai consiste à verser une certaine quantité (1,2 l) de coulis dans un cône Marsh (Figure 3.2) et de mesurer son temps d'écoulement. L'essai a été utilisé pour

déterminer les points de saturation des coulis étudiés qui contenaient différents dosages en laitier et en superplastifiant de différents types.

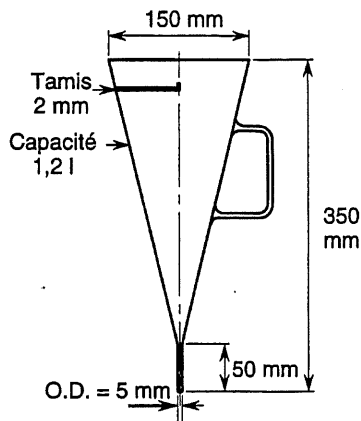


Figure 3.2 Cône Marsh

Le point de saturation d'un ciment (Figure 3.3) correspond au dosage en superplastifiant au-dessus duquel toute augmentation du dosage n'augmente plus la fluidité du coulis. Le temps d'écoulement d'un coulis à travers le cône Marsh est fonction de sa viscosité ainsi que des forces de frottement sur les parois du cône.

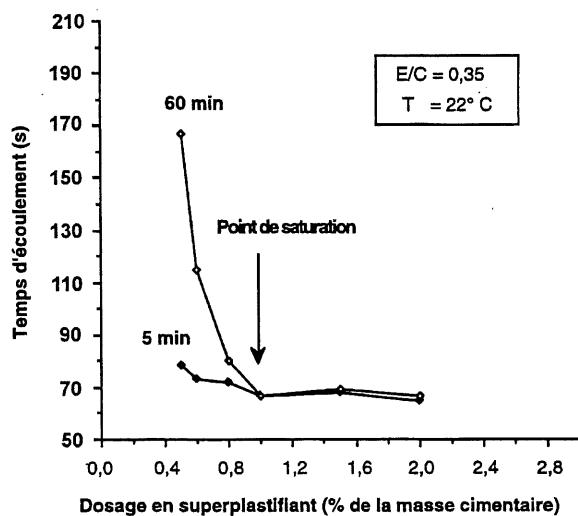


Figure 3.3 Point de saturation d'un coulis

Il faut noter que le cisaillement n'est pas constant pendant l'écoulement parce que le volume du coulis dans le cône n'est pas constant. L'expérience montre qu'en général, le temps d'écoulement des coulis est linéaire jusqu'à 700 ml et il est recommandé de prendre ce temps d'écoulement comme le point de comparaison des coulis.

3.3.2 Calorimétrie adiabatique

Cette méthode d'analyse est utilisée pour étudier la cinétique d'hydratation des systèmes contenant différents dosages de laitier. La chaleur dégagée par les différentes compositions étudiées a été mesurée pendant les premières 24 heures dans un calorimètre adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur. L'échantillon (environ 120 g du coulis) est placé dans une bouteille de plastique qui est ensuite placée dans un vase Dewar rempli d'eau à 20 °C. Le vase Dewar se trouve dans un autre contenant rempli avec de l'eau dont la température est ajustée pour rester toujours égale à la température de l'échantillon du coulis (Figure 3.4).

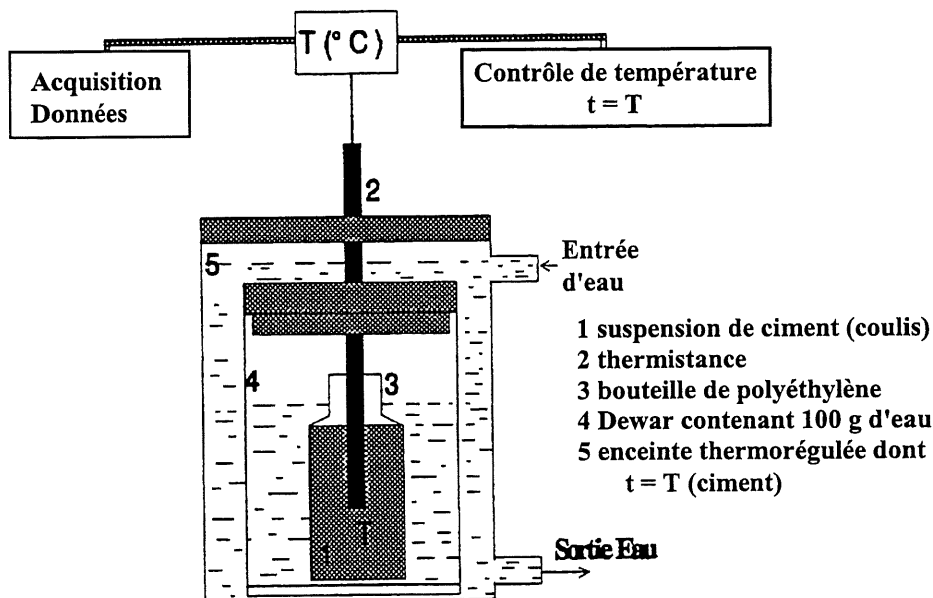


Figure 3.4 Schéma du calorimètre adiabatique (Nkinamubanzi, 1993)

Il n'y a alors aucun échange de chaleur entre échantillon et son environnement. La température dans le calorimètre n'augmente donc que suite aux réactions qui se produisent dans la pâte de ciment. La température de l'échantillon est prise à intervalle régulier avec une sonde placée dans la pâte de ciment. Le flux thermique est calculé comme la dérivée de la chaleur d'hydratation ($\phi = dQ/dT$). Le flux thermique dépend du taux de réaction d'hydratation du ciment.

3.3.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique des pâtes de ciment a été mesurée en même temps que la chaleur d'hydratation par calorimétrie adiabatique en plongeant une cellule de mesure dans la pâte de ciment. Cette cellule de mesure comporte deux électrodes situées à une distance bien déterminée. La cellule montrée sur la figure 3.5 est un produit maison fabriquée selon les travaux de Roussel (2000). Le conductimètre utilisé est de marque CDM-210 produit par la compagnie Radiometer Copenhagen.

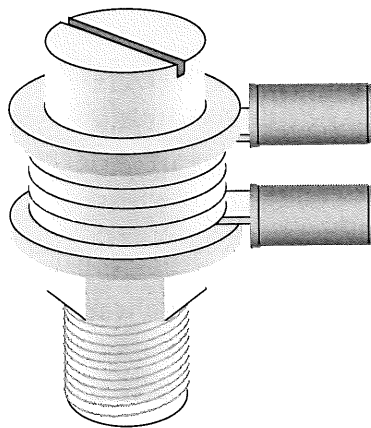


Figure 3.5 Cellule utilisée pour mesurer la conductivité électrique des pâtes de ciment (Roussel, 2000)

3.4 Analyse de la solution interstitielle

Pour mieux comprendre le comportement rhéologique des coulis, nous avons analysé les solutions interstitielles extraites d'un coulis afin de déterminer la quantité de superplastifiant absorbée sur les grains du liant et la composition ionique de la solution.

Étant donné que le polyméthacrylate n'adsorbe pas les rayons ultraviolets, l'analyse du carbone organique total (COT) a été utilisée pour déterminer la quantité du superplastifiant dans la solution, tandis que pour les trois autres superplastifiants l'analyse par spectrométrie ultraviolette (UV) a été utilisée.

Les solutions ont été prélevées par centrifugation après 5, 60 et 90 min d'hydratation dans le cas de polynaphtalène sulfonate et après 5 et 60 min dans le cas des trois autres superplastifiants, et analysées dans les plus brefs délais (dans les 24 heures suivantes).

3.4.1 Spectrophotométrie UV

La spectrophotométrie UV est la méthode d'analyse des solutions diluées qui donne une réponse rapide dans la détection des groupes aromatiques présents dans les superplastifiants. Étant donné que les spectres UV de différents superplastifiants ne sont pas les mêmes (Figure 3.6), cette méthode est utilisée pour faire l'analyse qualitative de la solution. L'analyse quantitative est également possible.

Étant donné que les fractions de polymères de masse molaire élevée et faible d'un même superplastifiant n'ont pas les mêmes spectres d'absorption, alors la même méthode d'analyse est utilisée pour la caractérisation des superplastifiants. La position du pic maximal observé sur le spectre d'un polynaphtalène sulfonate se retrouve vers 290 nm pour les polymères ayant les masses molaires élevées et peut descendre jusqu'au 270 nm pour les superplastifiants de masses molaires faibles.

La position du pic maximal dans le spectre d'une polyméline sulfonate est à 219 nm. Les spectres UV pour les mélamines varient dépendant du pH de la solution (Figure 3.6). Pour contrôler le pH des solutions extraites contenant les polymélamines

sulfonates nous les avons diluées dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH préparée en concentration décimolaire.

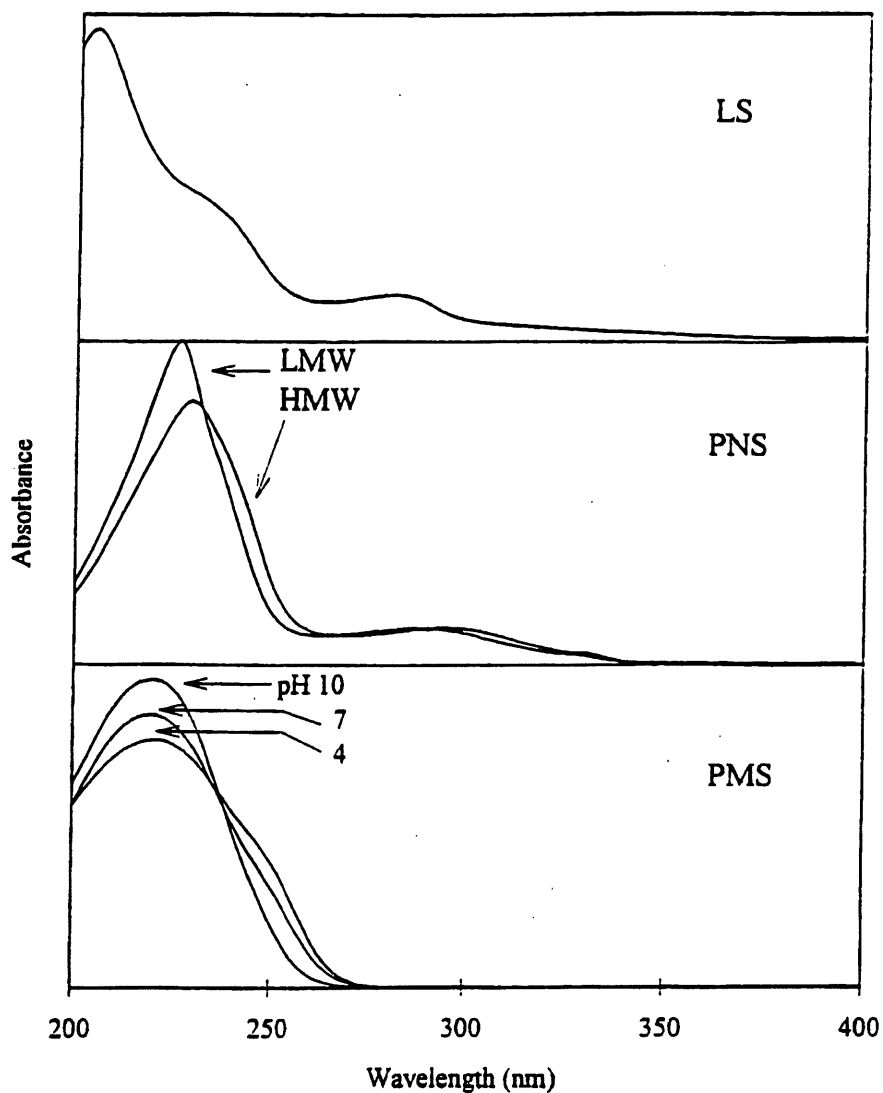


Figure 3.6 Spectres caractéristiques de trois types de superplastifiants détectables par la spectrophotométrie UV (Ramachandran et coll., 1998)

3.4.2 Détermination de carbone organique total

Étant donné que le polyméthacrylate (PMA) ne contient pas de groupe aromatique détectable par l'analyse UV, pour détecter la quantité de ce superplastifiant dans la

solution extraite de la pâte de ciment, nous avons déterminé sa teneur en carbone organique total. Le principe de cette analyse consiste à mener la solution à la haute température pour convertir le carbone en dioxyde de carbone. Par la suite le gaz passe à travers les détecteurs thermiques très précis pour déterminer la quantité de carbone.

3.4.3 Spectroscopie ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)

Le spectromètre ICP a été utilisé pour déterminer la concentration de différents ions dans les solutions interstitielles. L'appareil fonctionne sur le principe de l'émission atomique. La solution est entraînée dans la flamme d'un plasma à température très élevée favorable à l'excitation et à l'émission. La lumière émise est mesurée à l'aide de photomètres disposés en des endroits déterminés correspondant à des longueurs d'onde bien spécifiques. Les signaux sont ensuite acheminés vers un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

3.5 Essais sur béton

La séquence de malaxage utilisée pour la confection des bétons a été la suivante :

- ajout du sable, malaxage pendant 30 sec, détermination de sa teneur en eau,
- ajout du gros granulat et de la moitié de l'eau, malaxage pendant 30 sec,
- ajout de l'agent entraîneur d'air, malaxage pendant 30 sec,
- ajout du liant – temps « 0 »,
- malaxage pendant 1 min 30 sec, ajout de l'autre moitié de l'eau avec superplastifiant,
- malaxage jusqu'à 3 min,
- pause de 3 à 5 min,
- malaxage de 5 à 8 min,
- pause de 8 à 9 min,
- malaxage de 9 à 10 min,
- essais à 10 min.

Les essais sur le béton frais ont été effectués à 10, 30, 60 et 90 min et avant chaque série d'essais, le béton a été rémalaxé pendant une minute.

3.5.1 Comportement rhéologique des bétons

Dans le but de caractériser le comportement rhéologique des bétons, l'affaissement a été mesuré selon la norme ASTM C143 et les paramètres rhéologiques (le seuil de cisaillement et la viscosité plastique) ont été déterminés à l'aide d'un rhéomètre pour béton. Le rhéomètre utilisé, développé par D. Beaupré (Figure 3.7), mesure le couple appliqué sur une hélice en fonction de la vitesse angulaire. La vitesse de rotation du rhéomètre est augmentée de la vitesse minimale de 0,02 tour/s jusqu'à la vitesse maximale de 0,88 tour/s en six paliers d'une durée de 5 sec après quoi elle diminue en 9 paliers uniformes. À chaque vitesse de cisaillement, le rhéomètre mesure la résistance au cisaillement du matériau (la contrainte de cisaillement). Le calcul du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique a été fait à partir des mesures prises lors de la descente en considérant le comportement Binghamien du béton.

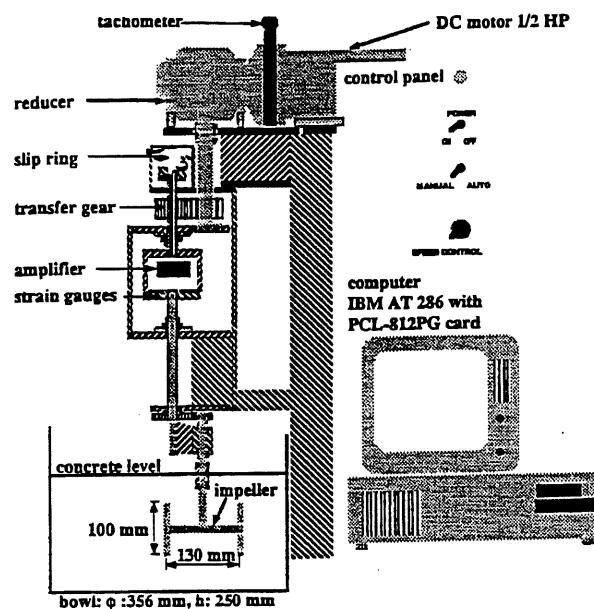


Figure 3.7 Schéma du rhéomètre utilisé (Beaupré et Midness, 1998)

Les paramètres rhéologiques ont été mesurés à 10, 30, 60 et 90 min. Avant chaque essai, le béton a été malaxé pendant une minute.

3.5.2 Temps de prise

Les adjuvants chimiques ont une grande influence sur la vitesse d'hydratation du ciment. Leur utilisation impose la nécessité de déterminer le temps de début et de fin de prise qui peuvent être modifiés de façon très substantielle.

Le temps de prise initiale et finale des bétons a été déterminé par un essai de la résistance à la pénétration selon la norme ASTM C 403. Le béton a été tamisé sur le tamis de 5 mm, et l'essai de pénétration a été fait sur le mortier ainsi obtenu. Tout au long de l'essai, le mortier a été gardé dans une pièce à température et humidité contrôlées (22 ± 1 °C, HR 50 ± 5 %).

3.5.3 Entraînement et perte d'air

La quantité d'air entraîné dans le béton frais a été mesurée selon la norme ASTM C 231. En même temps, nous avons mesuré également la masse volumique du béton, qui est une analyse complémentaire à la mesure de la quantité d'air avec l'air-mètre. La masse volumique ainsi mesurée a été comparée avec la masse volumique théorique. La masse volumique théorique du béton a été calculée en considérant que le béton contenait environ 5 % d'air. Chaque ± 25 kg/m³ de masse volumique théorique représente ± 1 % d'air dans le béton.

3.5.4 Évaluation des caractéristiques du réseau d'air entraîné dans le béton durci

Les caractéristiques du réseau d'air entraîné dans le béton durci ont été déterminées selon la norme ASTM C 457, procédure B. Nous avons ainsi mesuré le facteur d'espacement \bar{L} et la surface spécifique des bulles d'air ainsi que la quantité d'air entraîné. Le facteur d'espacement (en μm) est le paramètre relié à la distance entre les

bulles d'air dans la pâte de ciment. La surface spécifique des bulles d'air est la surface des bulles d'air divisée par leur volume, elle est exprimée en mm^{-1} . La quantité d'air entraîné est exprimée en pourcentage du volume du béton.

3.5.5 Résistance en compression

La résistance en compression des bétons a été mesurée selon la norme ASTM C39. Après leur fabrication, les échantillons (cylindres 100×200 mm) ont été conservés à la température du laboratoire ($18-20$ °C) jusqu'au démoulage, après 24 h. Pour prévenir l'évaporation, les échantillons ont été couverts avec les plaques en plexiglass. Une fois démoulés, ils ont été immergés et mûris dans l'eau saturée en chaux jusqu'au moment de l'essai, à 24 heures, 7, 28 et 91 jours.

3.5.6 Essai d'écaillage de la surface

La résistance à l'écaillage des bétons au laitier exposés aux sels de déverglaçage (solution aqueuse de 4 % massique de CaCl_2) a été testée sur deux séries de plaques (Figure 3.8) mûries dans des conditions différentes. Une série de plaques a été mûrie dans l'eau jusqu'à 14 jours après quoi les plaques ont été placées à l'air à une température de 22 ± 1 °C et une humidité de 50 ± 4 % (les conditions de mûrissement selon la norme ASTM C 672). Les cycles de gel-dégel ont été appliqués à l'âge de 28 jours.

L'autre série de plaques a subi un mûrissement humide jusqu'à 28 jours pour donner plus de temps au laitier de s'hydrater et éviter qu'il ne se carbonate superficiellement. Pour cette série d'échantillons les cycles de gel-dégel ont débuté à l'âge de 30 jours. Un temps de deux jours a été nécessaire pour préparer les échantillons (installation des cadres sur la surface attaquée par la suite par des ions chlorures).

Les échantillons subissaient 1 cycle de gel-dégel par jour, un cycle de gel de 16-18 heures ($-17,8 \pm 2,8$ °C) et un cycle de dégel de 6-8 heures ($23 \pm 1,7$ °C, H.R. = 50 ± 5 %). Après chaque 5 cycles de gel-dégel nous avons fait une évaluation visuelle de la surface attaquée et mesuré les pertes de masse dues à l'écaillage.

Pour comprendre les changements microstructuraux qui se passaient sur la surface attaquée durant les cycles de gel-dégel, deux autres séries de plaques ont été fabriquées

(une série pour chaque mode de mûrissement) et les échantillons (des carottes de 15 mm de diamètre et de 30-40 mm de hauteur) y ont été prélevés toutes les semaines durant tout l'essai sur la surface attaquée et non-attaquée par la solution des chlorures. Ces échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage.

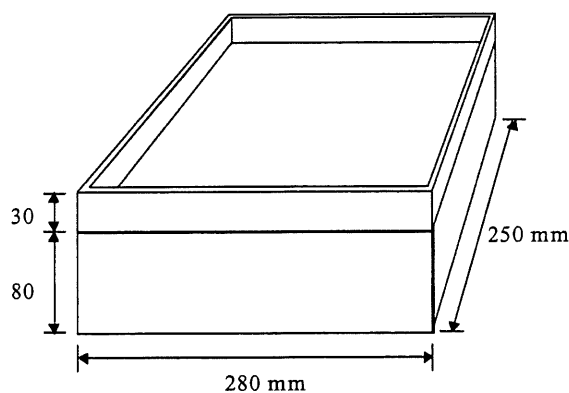


Figure 3.8 Schéma des échantillons avec les dimensions

3.5.7 Résistance au gel-dégel

La résistance à des cycles de gel et dégel a été évaluée selon la norme ASTM C 666, procédure A (les échantillons subissaient les cycles de gel-dégel placés dans l'eau). Cependant le premier cycle de gel-dégel a été appliqué sur les poutres à l'âge de 28 jours des bétons et non pas à 14 jours comme prévu dans la norme pour assurer un meilleur taux d'hydratation des bétons au laitier. Les échantillons ont subi 5 cycles de gel-dégel par jour (la température variait de $4,4 \pm 1,7$ °C à $-17,8 \pm 1,7$ °C). Le temps de passage d'une onde ultrasonore (en μsec) d'une certaine fréquence longitudinale a été mesuré à toutes les semaines. Les déformations longitudinales des poutres ont également été mesurées en même temps.

3.5.8 Perméabilité aux ions chlore

Les essais de la perméabilité aux ions chlore ont été effectués selon la norme ASTM C 1202 qui est très semblable à celle de American Association of State Highway

and Transportation Officials (AASHTO T277) développée par Whiting. La perméabilité aux ions chlore est mesurée sur des échantillons de béton de 95 mm de diamètre et de 50 mm d'épaisseur placés entre deux solutions contenant différentes quantités d'ions chlore, une solution contenait du chlorure de sodium NaCl (3 % par rapport à la masse dans de l'eau distillée) et l'autre dans la soude NaOH (solution de 0,3 N de NaOH dans de l'eau distillée). Une différence de potentiel de 60 V est maintenue entre les deux côtés de l'échantillon. L'essai consiste à évaluer la charge électrique totale, exprimée en coulombs qui passe à travers l'échantillon pendant six heures. La charge passée est reliée à la porosité interconnectée dans l'échantillon.

3.5.9 Retrait endogène et retrait au séchage

Le retrait endogène et le retrait au séchage ont été mesurés avec des jauges extensométriques à corde vibrante placées au centre de poutres 100×100×400 mm (Figure 3.9). La jauge est composée d'un tube dans lequel se trouve une corde de piano en acier. À chaque extrémité de la corde il y a une plaque circulaire qui fixe la jauge dans le béton. Les déformations du béton entre ces deux plaques changent la fréquence de l'oscillation de la corde. Dans la même sonde, il y a également un thermocouple qui mesure la température du béton. La plage de travail des jauges habituellement utilisées dans les bétons est de $\pm 1000 \mu\text{m}$.

Le retrait est calculé à l'aide de la formule suivante (la valeur du retrait de la carbonatation est négligée):

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{end}} + \epsilon_{\text{therm}} + \epsilon_{\text{séch}} \quad (3.2)$$

où :

ϵ_{tot} – déformation totale enregistrée par la jauge,

ϵ_{end} – déformation endogène,

ϵ_{therm} – déformation thermique des poutres,

$\epsilon_{\text{séch}}$ – déformation au séchage.

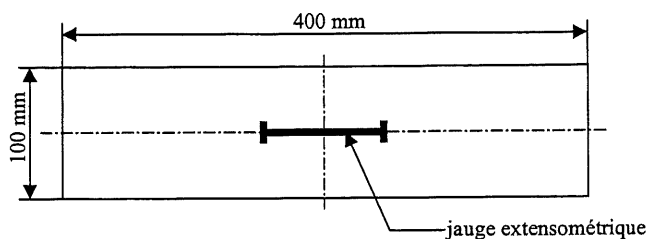


Figure 3.9 Emplacement des jauges extensométriques dans les poutres

Trois séries de poutres ont été confectionnées pour cet essai et sur chacune un type de mûrissement différent a été appliqué. Le mûrissement humide, appliqué sur une série de poutres consistait à placer les poutres dans l'eau dès 3-4 heures après leur confection (avant le début du retrait) jusqu'à la fin de l'essai. Le mûrissement scellé consistait à garder les poutres dans les conditions scellées depuis leur confection jusqu'à la fin de l'essai, tandis que sur la troisième série de poutres un mûrissement varié a été appliqué. Jusqu'à 7 jours, les poutres ont été gardées dans l'eau, entre 7 et 28 jours dans les conditions scellées et après 28 jours jusqu'à la fin de l'essai les poutres ont été exposées au séchage à température ($22 \pm 1,7$ °C) et humidité contrôlées (50 ± 4 %).

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

4.1. Ciment Portland de Type 10

Un ciment Portland de Type 10 a été utilisé comme ciment de référence pour comparer les performances des ciments composés au laitier. Ce ciment a aussi été utilisé pour préparer les ciments composés au laitier contenant des dosages de 20 %, 30 %, 50 % et 80 % de laitier en remplacement massique du ciment.

Le spectre DRX du ciment après le traitement SAL est présenté sur la figure 4.1 et la distribution granulométrique sur la figure 4.2. Les propriétés chimiques et physiques de ce ciment sont présentées dans les tableaux 4.1 et 4.2.

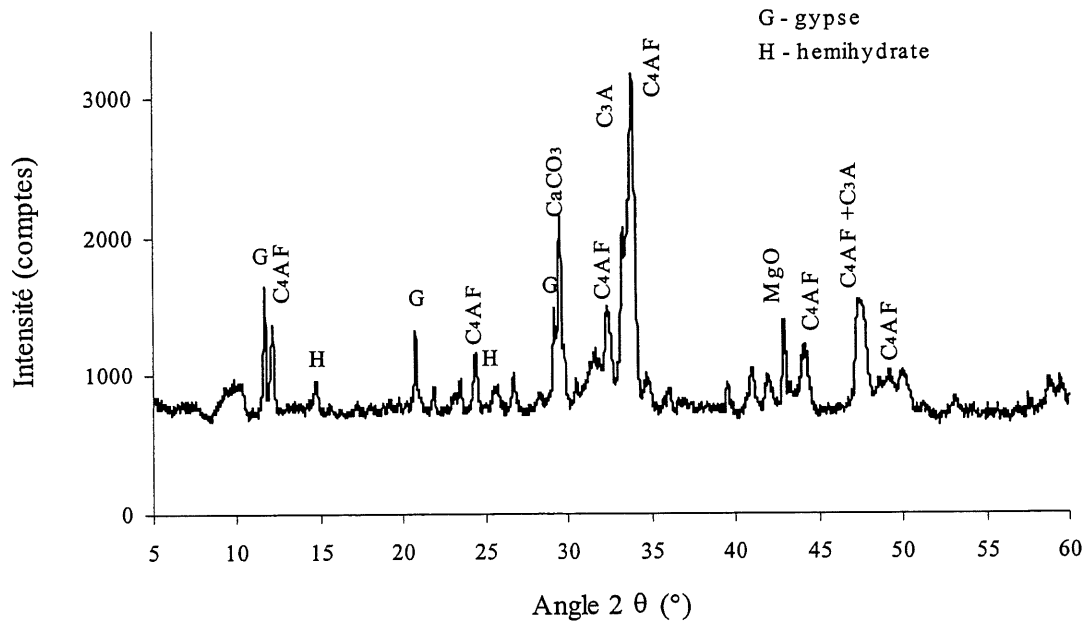


Figure 4.1 Spectre DRX du ciment de Type 10 après le traitement SAL, tube de cuivre

4.2 Ciments composés utilisés lors de l'étude

Le comportement des ciments composés au laitier préparés au laboratoire a été comparé à celui de trois ciments composés qu'on peut retrouver sur le marché. Un ciment

ternaire nord-américain et deux ciments binaires au laitier européens ont ainsi été utilisés. La composition chimique et les caractéristiques physiques de ces trois ciments composés sont présentées dans les tableaux 4.1 et 4.2.

TABLEAU 4.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES CIMENTS

Identification	Ciment Type 10	Ciment ternaire nord-américain	Euro1	Euro2
SiO ₂	20,25	26,49	28,28	24,94
Al ₂ O ₃	4,43	5,05	7,94	6,48
Fe ₂ O ₃	2,98	2,66	2,02	2,30
CaO	62,10	55,83	50,39	56,22
MgO	2,69	3,98	6,15	5,13
SO ₃	3,24	3,00	3,30	3,13
K ₂ O	0,94	0,59	0,64	0,86
Na ₂ O	0,20	0,4	0,45	0,23
Na ₂ O équiv.	0,82	0,79	0,87	0,8
TiO ₂	0,19	0,38	0,45	0,38
P ₂ O ₅	0,23	0,20	0,08	0,06
SrO	0,28	0,21	0,08	0,08
Mn ₂ O ₃	0,06	0,25	0,21	0,18
Perte au feu	1,96	0,80	0,30	0,44

Na₂O équiv.= Na₂O+0,66 K₂O

Le ciment ternaire est composé d'environ 20 % de laitier et de 5 % de fumée de silice, tandis que dans le ciment Euro1 il y a environ 50 % de laitier et environ 30 % dans le ciment Euro2. On remarque que la densité du ciment Euro1 est plus faible que celle des autres ciments composés dû à la grande quantité du laitier dans ce ciment. En même temps, ce ciment a une finesse Blaine très élevée (590 m²/kg) tandis que celle du ciment ternaire est de 500 m²/kg. La distribution granulométrique de chaque ciment est présentée sur la figure 4.2. On remarque une distribution granulométrique très proche pour le ciment ternaire et le

ciment binaire Euro2, mais la finesse Blaine mesurée du ciment ternaire est plus élevée grâce à la présence de la fumée de silice.

TABLEAU 4.2 COMPOSITION DE BOGUE DU CIMENT DE TYPE 10 ET CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES CIMENTS UTILISÉS

Phase de ciment	Ciment type 10	Ciment ternaire	Euro1	Euro2
C ₃ S	56	--	--	--
C ₂ S	16	--	--	--
C ₃ A	6,7	--	--	--
C ₄ AF	9,1	--	--	--
Surf. Blaine (m ² /kg)	410	500	590	440
Surface BET (m ² /g)	1,6	--	--	--
Densité	3,14	3,05	2,99	3,07

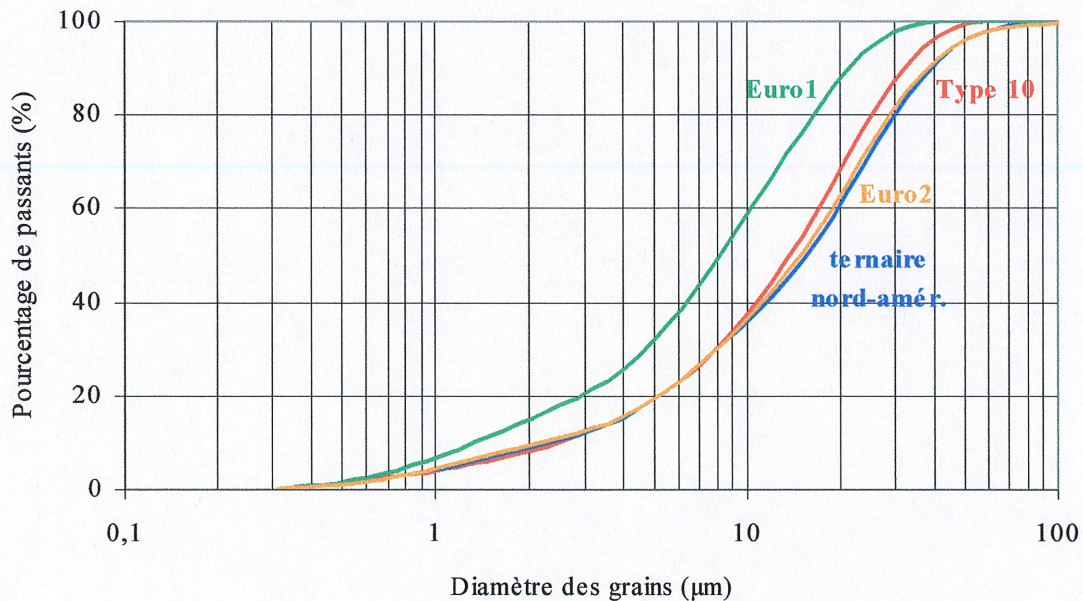


Figure 4.2 Distribution granulométrique du ciment de Type 10 et des ciments au laitier

Les spectres DRX des ciments binaires après traitement SAL (Figure 4.3) nous montrent la présence de sulfates sous forme d'anhydrite insoluble en grande quantité, et dans

le cas du ciment Euro1 sous forme d'arcanite également. La présence d'autres formes de sulfate de calcium (du gypse et de l'hémihydrate) n'a pas été détectée. De l'anhydrite avec des sulfates alcalins ou les carbonates alcalins, en combinaison avec le clinker sont de bons activateurs du laitier. Le rôle des sulfates alcalins comme activateurs est d'augmenter la solubilité de l'anhydrite insoluble qui, avec le laitier, va former des produits d'hydratation (Singh et Garg, 1995). Le ciment Euro1 contient du C_3A orthorhombique, tandis que le ciment Euro2 contient les deux formes, cubique et orthorhombique. Dans les deux ciments, les pics des phases cristallines du laitier n'ont pas été détectés, ce qui permet de dire que le laitier utilisé pour leur production est très vitreux. On remarque la présence d'une bosse aux alentours d'un angle 2θ de 31° qui correspond à la position de la raie principale de la melilite. Cette bosse est plus importante sur le spectre du ciment Euro1 que sur le spectre du ciment Euro2, montrant qu'il y a plus du laitier dans le ciment Euro1 que dans le ciment Euro2.

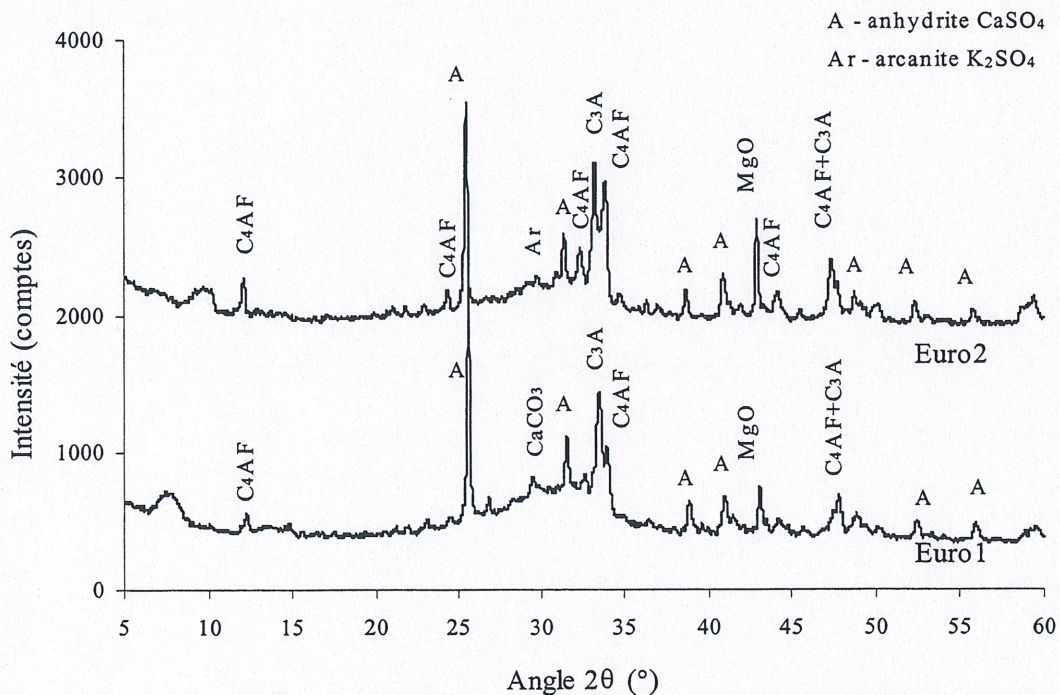


Figure 4.3 Spectres DRX des ciments européens composés traités à l'acide salicylique

Dans le but de bien caractériser le ciment ternaire au laitier, nous avons séparé ce ciment en quatre fractions granulaires à l'aide d'un séparateur Alpine. Les diamètres de

séparation que nous avons retenus sont de 80, 40 et 5 μm . Nous avons ensuite caractérisé chaque fraction de ciment. Les fractions obtenues ont été observées à l'aide de DRX (Figure 4.4) et au MEB (Figure 4.5 et 4.6). L'analyse chimique de chaque fraction a été aussi effectuée. Les essais ont montré que le laitier était bien distribué dans les 4 fractions du ciment, ce qui est très bon. Souvent, le laitier et le clinker sont cobroyés pour confectionner les ciments au laitier et comme le laitier est plus difficile à broyer, on le retrouve surtout dans les fractions plus grossières du ciment, ce qui diminue sa réactivité.

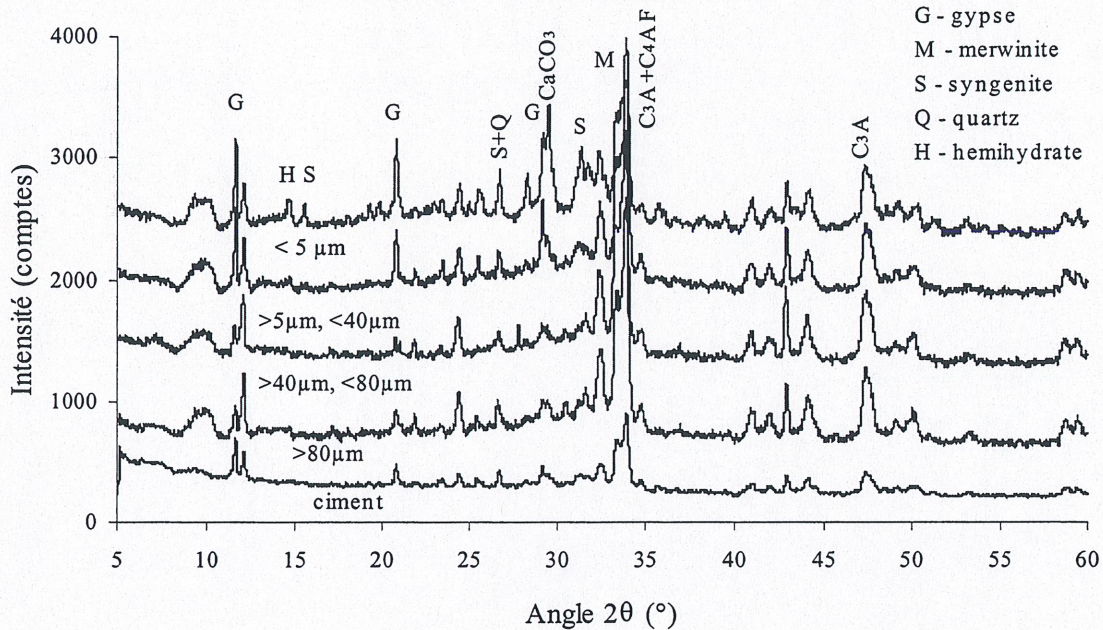


Figure 4.4 Spectres DRX du ciment ternaire et de ses fractions après le traitement SAL

Les observations des fractions au microscope électronique à balayage nous ont permis de noter la présence de la fumée de silice (Figure 4.5) dans la fraction la plus fine (grains plus fins que 5 μm). Les grains de laitier de porosité faible ont été remarqués dans toutes les fractions. La forme des grains les rend très difficiles à distinguer des grains de ciment ou de filler calcaire (Figure 4.6).

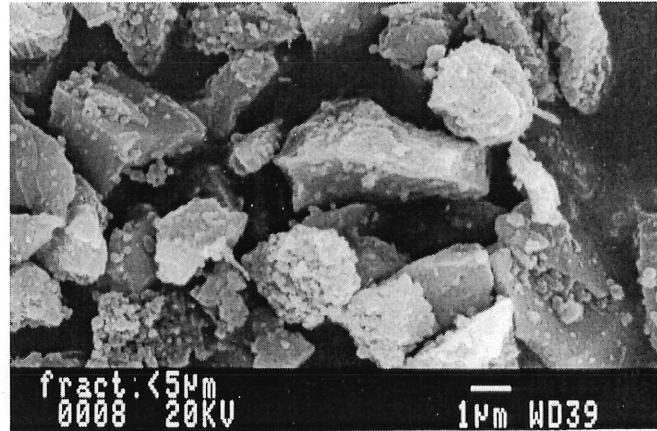


Figure 4.5 Fraction plus fine que 5 µm du ciment ternaire

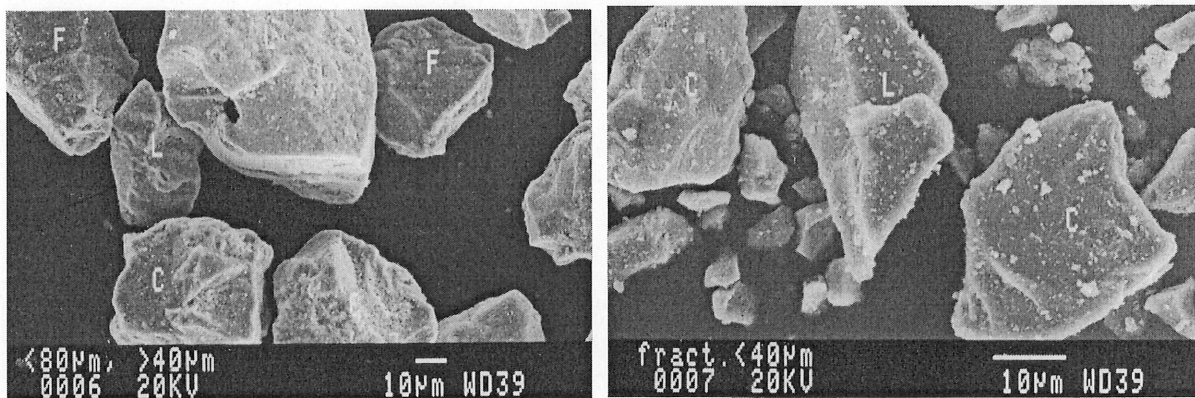


Figure 4.6 Grains du ciment ternaire (L – laitier, F – filler calcaire, C – ciment)

4.3 Laitiers de haut-fourneau broyés

Deux laitiers de provenance différente ont été utilisés, un laitier nord-américain et un laitier européen. Les caractéristiques d'un laitier les plus importantes pour ses propriétés hydrauliques sont sa composition chimique et son degré d'hydraulicité. L'analyse chimique de deux laitiers (Tableau 4.3) montre que le laitier européen est plus riche en calcium et moins riche en magnésium que le laitier nord-américain. Les dosages en silice et en alumine sont sensiblement les mêmes. Selon les informations fournies par le producteur du laitier européen, il contient environ 6 % de clinker.

La distribution granulométrique de deux laitiers est présentée sur la figure 4.7. On remarque que le laitier européen est plus fin que le laitier nord-américain, ce qui a été

confirmé par la mesure de la finesse Blaine (Tableau 4.3). La densité de deux laitiers est la même.

TABLEAU 4.3 ANALYSE CHIMIQUE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES LAITIERS UTILISÉS

Identification	laitier nord-américain	laitier européen
SiO ₂	36,78	36,1
Al ₂ O ₃	10,3	11
Fe ₂ O ₃	0,7	0,9
CaO	36,5	42,1
MgO	12,6	7,9
SO ₃	0,24	0,29
K ₂ O	0,44	0,36
Na ₂ O	0,37	0,26
Na ₂ O _{équiv.}	0,66	0,5
TiO ₂	0,76	0,67
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.
SrO	n.d.	n.d.
Mn ₂ O ₃	1,21	0,28
Perte au feu	0,0	0,0
Densité	3,00	3,00
Surf. Blaine (m ² /kg)	430	540
Surface BET (m ² /g)	2,2	2,5

n.d. non détectable

On a toujours cherché à relier la composition chimique des laitiers avec leur réactivité. Dans la littérature, il existe plusieurs formules basées sur l'expérience pour essayer de prévoir la réactivité hydraulique des laitiers, certaines de ces valeurs sont présentées dans le tableau 4.4 pour les deux laitiers étudiés. On remarque que les modules

hydrauliques que l'on a calculés pour le laitier européen sont légèrement plus élevés que les modules hydrauliques pour le laitier nord-américain, ce qui voudrait dire que le laitier européen devrait avoir une meilleure réactivité que le laitier nord-américain.

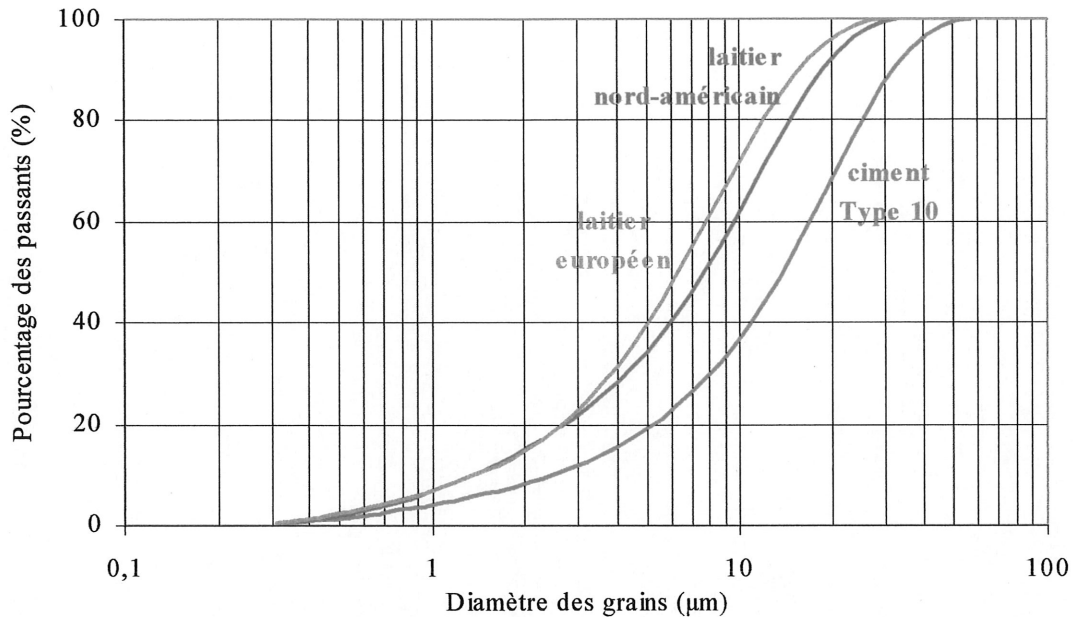


Figure 4.7 Distribution granulométrique des deux laitiers et du ciment de Type 10

TABLEAU 4.4 DIFFÉRENTS MODULES HYDRAULIQUES DE DEUX LAITIERS

Module hydraulique	Laitier nord-américain	Laitier européen
$\text{CaO} / \text{SiO}_2 > 1$	0,99	1,17
$(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 > 1$	1,33	1,39
$(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \geq 1,5$	1,61	1,69
$(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) > 1,15$	1,04	1,06
$(6\text{CaO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3) / (7\text{SiO}_2 + 4\text{MgO})$	0,81	1,00
$(\text{CaO} + \text{MgO} + 0,33\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + 0,67\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 1$	1,20	1,23

Les spectres de DRX de deux laitiers étudiés sont présentés sur la figure 4.8. On remarque que les deux laitiers sont bien vitrifiés, le laitier européen légèrement mieux que le laitier nord-américain. Les minéraux présents à l'état cristallin sont la merwinite

3CaO.MgO.2SiO_2 dans le laitier européen, et la merwinite et l'akermanite 2CaO.MgO.2SiO_2 dans le laitier nord-américain. Selon Coale et coll. (1973) un critère très important pour évaluer la réactivité d'un laitier est que la partie cristallisée de laitier n'excède pas 15 % de masse du laitier.

L'observation des grains du laitier nord-américain au microscope électronique à balayage montre (Figure 4.9) que ces grains sont peu poreux, compacts et de cassure conchoïdale - la conséquence de leur broyage.

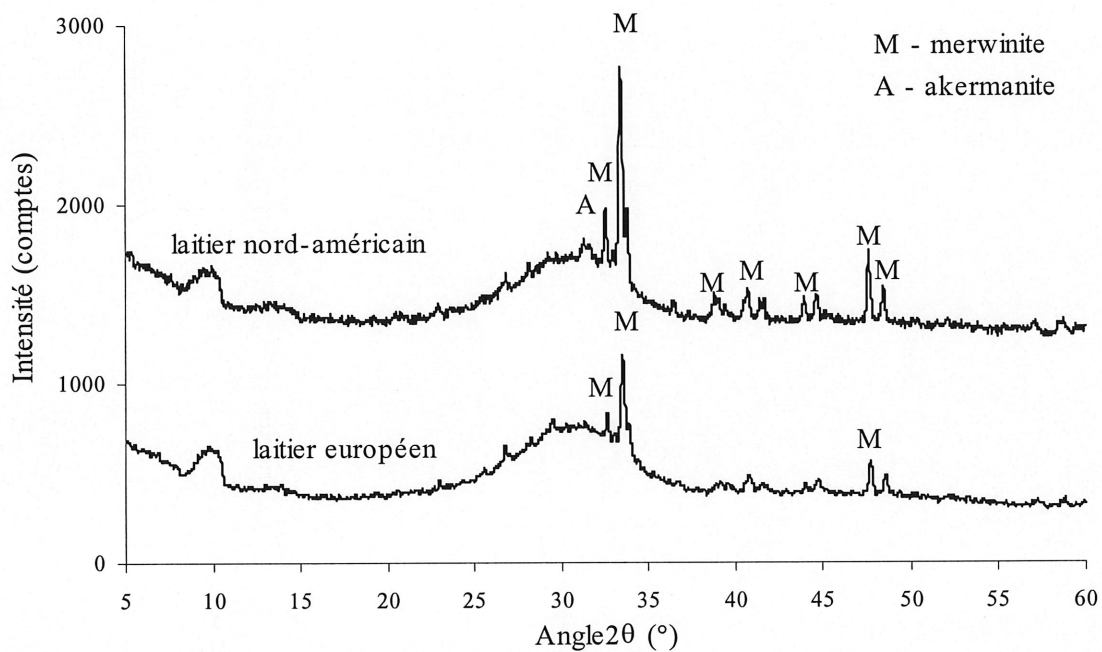


Figure 4.8 Spectres DRX des laitiers utilisés

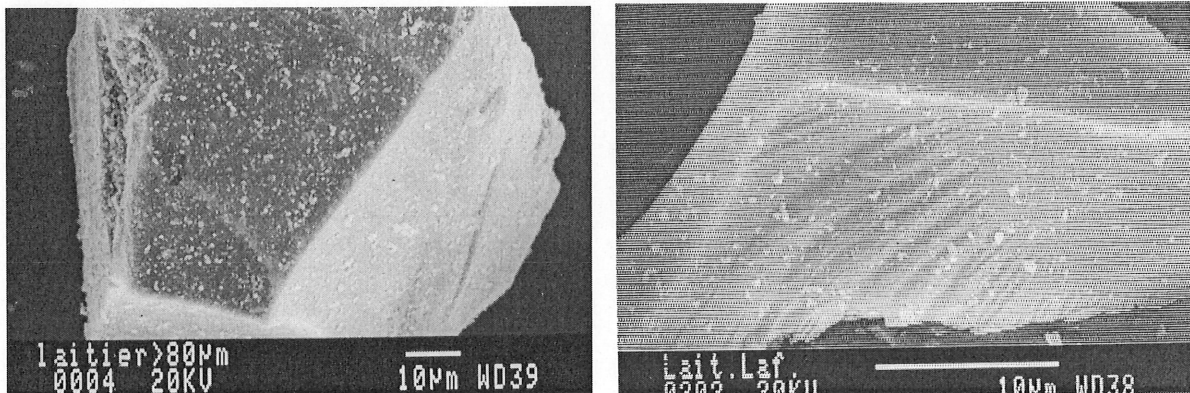


Figure 4.9 Forme des grains du laitier nord-américain

4.4 Adjuvants chimiques

Les superplastifiants sont les adjuvants chimiques qui permettent d'abaisser la quantité d'eau nécessaire pour avoir une certaine fluidité du béton ou d'améliorer la fluidité pour une quantité d'eau donnée. D'un autre côté, en diminuant le rapport E/C, on améliore de beaucoup les propriétés du béton durci et sa durabilité.

L'influence de quatre types de superplastifiant sur les propriétés du béton frais (la fluidité, la viscosité et le seuil de cisaillement, le temps de prise) et du béton durci (le développement des résistances, la durabilité) a été étudiée, soit :

- un sel de poly- β -naphthalène sulfonate de sodium (PNS)
- un sel de polymélamine sulfonate (PMS)
- un copolymère de polynaphthalène sulfonate (CopPNS)
- un polyméthacrylate (PMA).

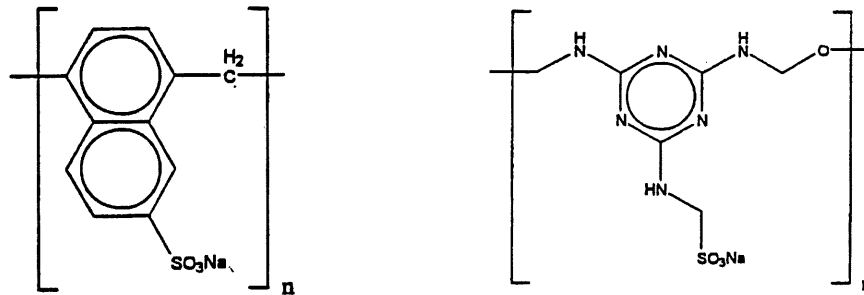
Les caractéristiques physiques des dispersants sont présentées dans le tableau 4.5 suivant.

TABLEAU 4.5 CARACTÉRISTIQUES DE QUATRE SUPERPLASTIFIANTS UTILISÉS

	PNS	PMS	Cop.PNS	PMA
densité	1,21	1,26	1,23	1,09
% solide	42	39,9	41,7	15,5
Soufre (% par extrait sec)	11,5	13,0	11,0	0,39
Sodium (% par extrait sec)	8,4	9,0	10,1	0,1
couleur	brun foncé	beige pâle	brun foncé	beige pâle

La structure moléculaire simplifiée du polynaphthalène sulfonate et de la polymélamine sulfonate est montrée sur la figure 4.10. Le polynaphthalène sulfonate est composé de noyaux aromatiques où le groupe sulfonique se retrouve en position β . Le contre-ion est un ion Na, mais en réalité cette structure varie, comme dans le cas de la structure de la polymélamine sulfonate. Ces deux types de superplastifiants sont les plus

utilisés, mais leur utilisation a deux inconvénients : leur performance dépend de la méthode d'addition dans le béton et ils peuvent présenter une perte de l'affaissement dans le temps avec certains ciments.



a) sodium poly- β -naphtalène sulfonate b) sodium polymélatrine sulfonate

Figure 4.10 Structure moléculaire du polynaphtalène sulfonate et de la polymélatrine sulfonate (Ramachandran et coll. 1998)

Le copolymère de polynaphtalène sulfonate a la structure moléculaire (Figure 4.11) du polynaphtalène sulfonate, mais modifiée avec un autre groupe actif ajouté afin d'améliorer le maintien de l'affaissement dans le temps.

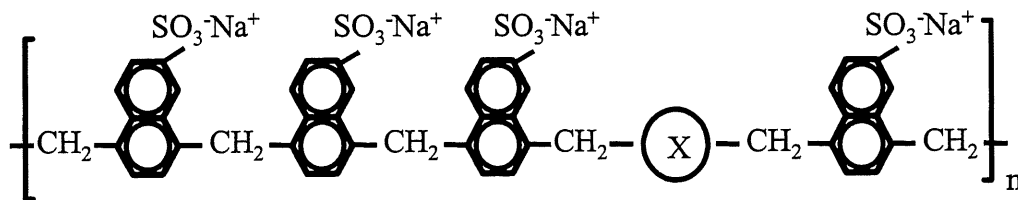


Figure 4.11 Structure moléculaire du copolymère de polynaphtalène sulfonate (X – groupe actif inconnu) (Pagé et coll., 2000)

Le polyméthacrylate appartient au groupe des sels de l'acide carboxylique conçus pour empêcher la perte d'affaissement, augmenter la réduction d'eau (permettre la fabrication des bétons avec le rapport Eau/Liant très faible). D'après le spectre RMN, ce superplastifiant a la chaîne principale d'un polyméthacrylate avec des chaînes secondaires de polyéthylène glycol (Figure 4.12).

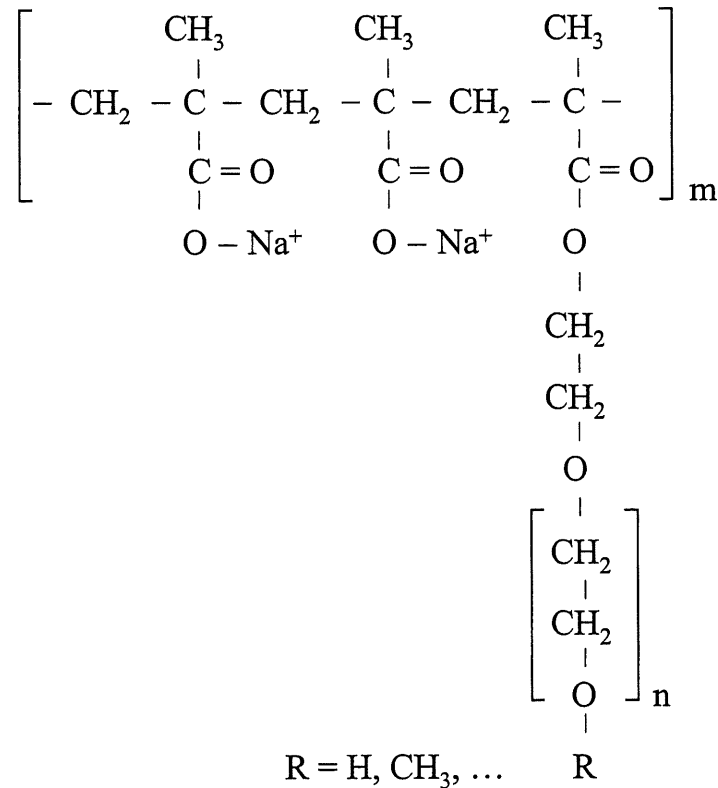


Figure 4.12 Structure moléculaire du polyméthacrylate (Simard, 2001)

La valeur de la tension de surface d'un superplastifiant explique sa facilité à entraîner de l'air dans le béton. La solution de 0,1 % de polyméthacrylate a une tension de la surface de 50 mN/m, tandis que celle contenant 0,1 % de polynaphtalène sulfonate utilisé a une tension de la surface de 72 mN/m. C'est ce qui explique que ce superplastifiant a tendance à entraîner de l'air dans le béton, ce que l'on a observé lors des mesures d'air entraîné dans le béton. Bien qu'aucun agent entraîneur d'air n'ait été utilisé lors de la préparation des bétons avec le polyméthacrylate, ils ont tous contenu entre 4 et 6 % d'air à 90 min. L'examen du réseau poreux a montré qu'il s'agissait d'un bon réseau d'air, c'est-à-dire que le facteur d'espacement et la surface spécifique des bulles d'air ont été dans les valeurs exigées.

Les groupes actifs du polyméthacrylate sont le groupe carboxylique COO⁻ et la chaîne PEO; son mécanisme de dispersion est plus la répulsion stérique que la répulsion électrostatique. Dans les trois autres types de superplastifiant (PNS, PMS et CopPNS) le

groupe actif est le groupe sulfonique SO_3^- et le mécanisme de dispersion est plutôt la répulsion électrostatique.

4.5 Sable et gros granulat

Le sable utilisé dans l'étude a été fourni par la compagnie locale Aimé Côté, c'est un sable siliceux alluvionnaire. Sa densité à l'état SSS est de 2,69 et son module de la finesse est de 2,4. Sa distribution granulométrique est présentée dans la figure 4.13. L'adsorption de l'eau par le sable est de 1,2 %.

Quant au gros granulat utilisé, il a été aussi fourni par la compagnie Aimé Côté. C'est un calcaire métamorphique, qui a été lavé afin d'éliminer la poussière qui couvrait les particules parce que cette poussière pourrait avoir un effet sur le comportement rhéologique des bétons. Le granulat utilisé a une densité SSS de 2,74 et une adsorption d'eau de 0,4 %. La distribution granulométrique des fractions du gros granulat (5 à 14 mm) est présentée sur la figure 4.13. Dans notre étude nous avons combiné ces deux fractions pour obtenir un gros granulat ayant une courbe granulométrique à l'intérieur des fuseaux normalisés par la norme CSA A23-1-94 pour le granulat fin et le gros granulat de 5 à 14 mm.

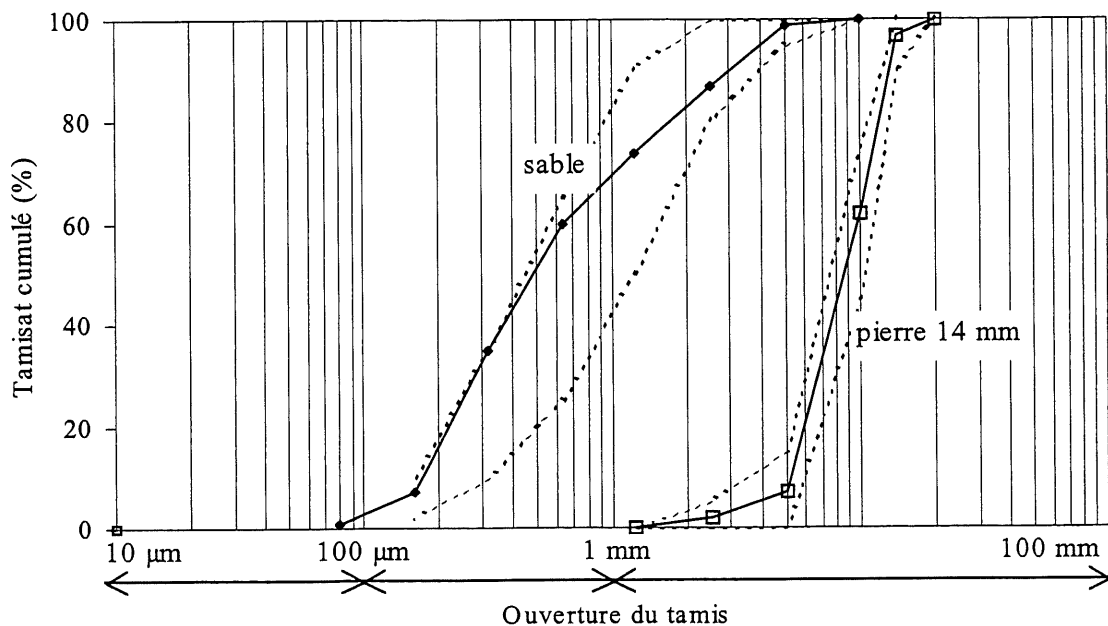


Figure 4.13 Granulométrie du sable et du granulat utilisés

CHAPITRE 5

ÉTUDE SUR PÂTE DE CIMENT AU LAITIER

Les superplastifiants sont devenus des adjuvants indispensables pour produire des bétons à haute performance. Malgré les percées scientifiques réalisées dans l'industrie des adjuvants, certains de leurs effets sont encore mal connus, surtout avec l'utilisation de plus en plus fréquente des bétons à haute performance contenant des ajouts minéraux.

Pour mieux comprendre les effets d'un superplastifiant sur un ciment au laitier, il existe plusieurs essais sur les pâtes qui nous épargnent le gros travail et le matériel nécessaire pour faire des bétons. L'essai au cône Marsh, décrit dans le chapitre 3, est un essai simple à réaliser qui peut nous montrer clairement une éventuelle incompatibilité entre le ciment et le superplastifiant, la performance de dispersion d'un superplastifiant ou le dosage nécessaire pour une dispersion optimale. La calorimétrie et la conductivité électrique peuvent nous renseigner sur l'effet d'un superplastifiant sur la cinétique d'hydratation des ciments au laitier durant les premières 24 heures.

Chacun de ces essais nous a permis d'étudier les effets de quatre types différents de superplastifiants en fonction de leur dosage et du type de laitier dans le ciment. Chacune de ces méthodes d'analyses a été une source d'information qui, ensemble, nous a permis d'obtenir une bonne image des interactions entre le superplastifiant de chaque type et les ciments au laitier ainsi que sur l'hydratation du laitier en présence du superplastifiant.

5.1 Demande en superplastifiant des ciments au laitier

La demande en superplastifiant de quatre différents types de ciments contenant des dosages variables en laitier a été évaluée en déterminant le point de saturation de chaque ciment à l'aide de l'essai au cône Marsh. Le point de saturation d'un ciment correspond au dosage en superplastifiant au-dessus duquel la fluidité de la pâte n'est pas améliorée, c'est-à-dire qu'on a atteint la capacité maximale de défloculation d'un ciment à l'aide de cet adjuvant. Avec cette quantité du superplastifiant dans la solution, tous les grains de ciment sont enveloppés d'une couche de polymères et un rajout éventuel de

celui-ci n'améliore par la fluidité et reste dans la solution comme un surplus qui n'est pas en contact avec les grains de ciment.

Pour chaque ciment au laitier, au moins 5 coulis ont été préparés avec différents dosages en superplastifiant et le temps d'écoulement de 1,2 l de coulis a été mesuré à travers le cône Marsh d'orifice de 5 mm. Le temps d'écoulement de 700 ml de coulis a été comparé étant donné que l'écoulement est linéaire jusqu'à ce volume. L'essai a été effectué après 5 et 60 min d'hydratation. Le rapport E/C utilisé a été de 0,35. Les points de saturation ont été déterminés sur les ciments contenant deux différents laitiers à dosage variable préparés au laboratoire et sur trois ciments commerciaux au laitier. Au total, quatre différents types de superplastifiant ont été évalués, un polynaphtalène sulfonate (PNS), une polymélamine sulfonate (PMS), un copolymère de polynaphtalène sulfonate (CopPNS) et un polyméthacrylate (PMA).

5.1.1 Point de saturation des ciments au laitier en présence du polynaphtalène sulfonate (PNS)

Les temps d'écoulement à et 60 min des coulis préparés avec le laitier nord-américain contenant le PNS sont présentés sur la figure 5.1 (a, b). Le point de saturation pour tous les ciments semble être le dosage de 0,8 % de PNS sauf pour celui contenant 80 % de laitier où une légère diminution de la demande en PNS a été observée et le point de saturation pour ce ciment serait plutôt de 0,6 % de PNS par rapport à la masse de ciment. Avec ces dosages en PNS les coulis ont présenté une bonne fluidité à 5 et 60 min.

Le coulis – témoin préparé avec le ciment de Type 10 sans laitier a présenté une meilleure fluidité, son temps d'écoulement est plus court, tandis qu'en remplaçant du ciment par du laitier, le temps d'écoulement augmente. Les coulis contenant 20 et 30 % de laitier ont un temps d'écoulement très proche l'un à l'autre mais plus élevé que celui de ciment sans laitier. Le temps d'écoulement des coulis contenant 50 et surtout 80 % de laitier est plus élevé. Une des causes pourrait être la densité plus faible du laitier et, par conséquent, un nombre plus élevé des particules dans la même masse de ciments puisque les remplacements du ciment Portland par du laitier ont été massiques. La densité du ciment Portland est égale à 3,14 tandis que celle du laitier est égale à 3,0. Alors, plus le

ciment au laitier contient du laitier, plus la même masse de ce ciment contient des particules. En outre, les ciments au laitier ont une surface spécifique plus élevée. Enfin, les grains de laitier ont une forme angulaire et il y a beaucoup de points de contact entre les particules, ce qui ralentit l'écoulement.

La perte de fluidité entre 5 et 60 min est la plus élevée dans le coulis sans laitier, tandis que les coulis au laitier ont gardé leur fluidité jusqu'à 60 min. La perte de fluidité est causée surtout par une consommation du superplastifiant par le ciment. Alors, il semble que le ciment sans laitier consomme plus de superplastifiant que les ciments au laitier. Ce sujet sera plus discuté dans la partie 5.1.5 du présent chapitre.

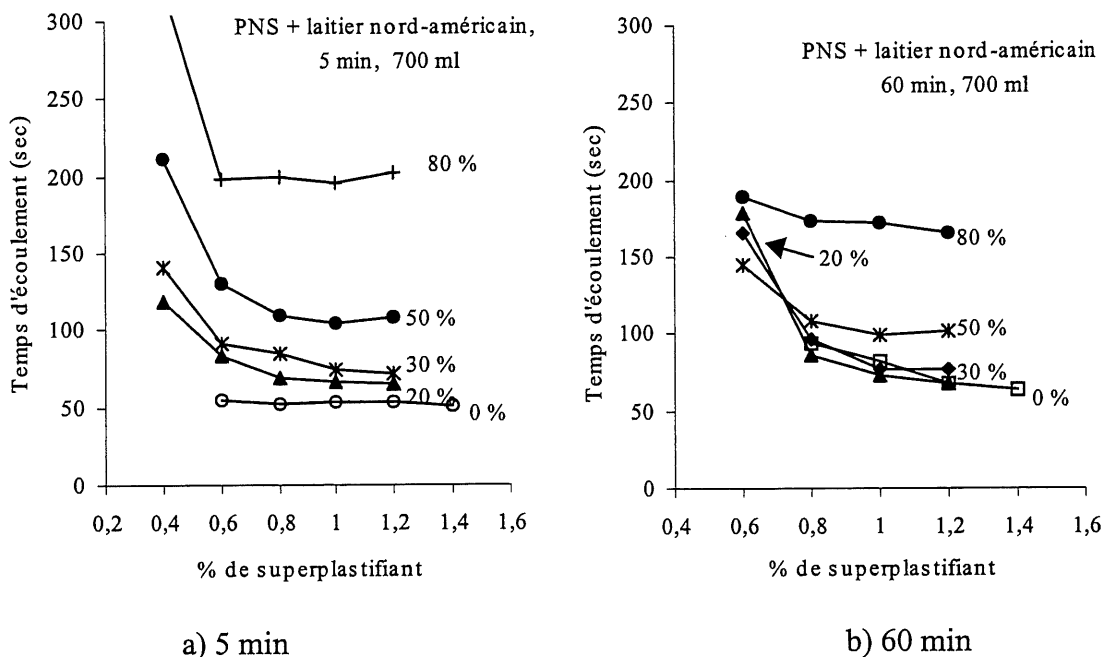
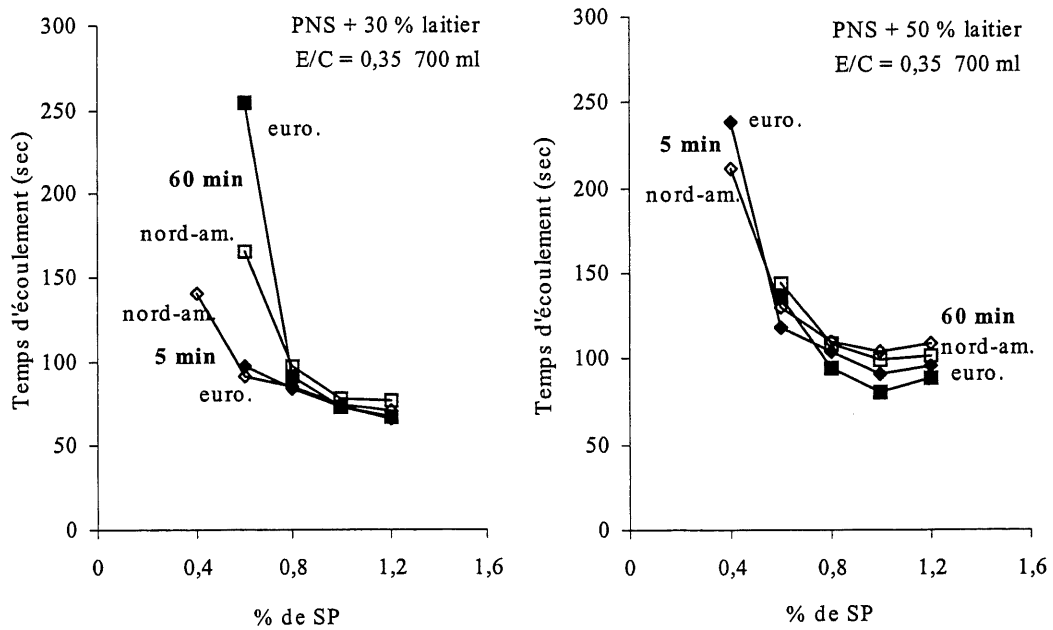


Figure 5.1 Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier nord-américain en présence du polynaphtalène sulfonate

La demande en PNS des ciments contenant 30 et 50 % d'un autre laitier européen, plus fin et d'une composition chimique légèrement différente que celle du laitier nord-américain, a été comparée avec celle des ciments contenant la même quantité du laitier nord-américain. Les résultats obtenus (Figure 5.2) montrent que les caractéristiques différentes de deux laitiers n'ont pas eu d'effets significatifs sur la demande en PNS et le temps d'écoulement des coulis. Les points de saturation des coulis contenant le même

dosage de l'un ou de l'autre des deux laitiers sont les mêmes et égaux à 0,8 % de PNS et les temps d'écoulement des coulis sont proches.



a) 30 % laitier

b) 50 % laitier

Figure 5.2 Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier européen et nord-américain en présence du polynaphtalène sulfonate

Le temps d'écoulement au cône Marsh des trois ciments commerciaux au laitier en présence du PNS est présenté sur la figure 5.3. On remarque que le ciment ternaire nord-américain (contenant environ 20 % de laitier et 5 % de fumée de silice) a présenté une meilleure fluidité. Son temps d'écoulement est le plus faible à 5 et à 60 min et son point de saturation est également le plus faible et égal à 0,6 % de PNS. Les deux ciments européens binaires au laitier ont eu le temps d'écoulement le plus élevé, surtout le ciment Euro1 contenant 50 % de laitier. Le point de saturation du ciment Euro2 contenant 30 % de laitier est égal à 1,0 % de PNS et celui du ciment Euro1 même de 1,4 % de PNS. La finesse très élevée du ciment Euro1 (de 590 m²/kg) a sûrement influencé la demande élevée en PNS de ce ciment. Ici, on remarque encore une fois que le contenu élevé en laitier dans un ciment n'abaisse pas forcément sa demande en superplastifiant et les ciments contenant plus de laitier demandent même plus de PNS. La teneur en laitier d'un

ciment n'est sûrement pas le seul paramètre d'influence. La finesse et les caractéristiques chimiques et minéralogiques du laitier, du clinker et la forme des sulfates de chaque ciment ont sûrement un effet très important sur la demande en superplastifiant. Malheureusement, pour les ciments commerciaux évalués, nous ne connaissons pas tous ces paramètres pour faire une analyse approfondie du comportement de ces ciments.

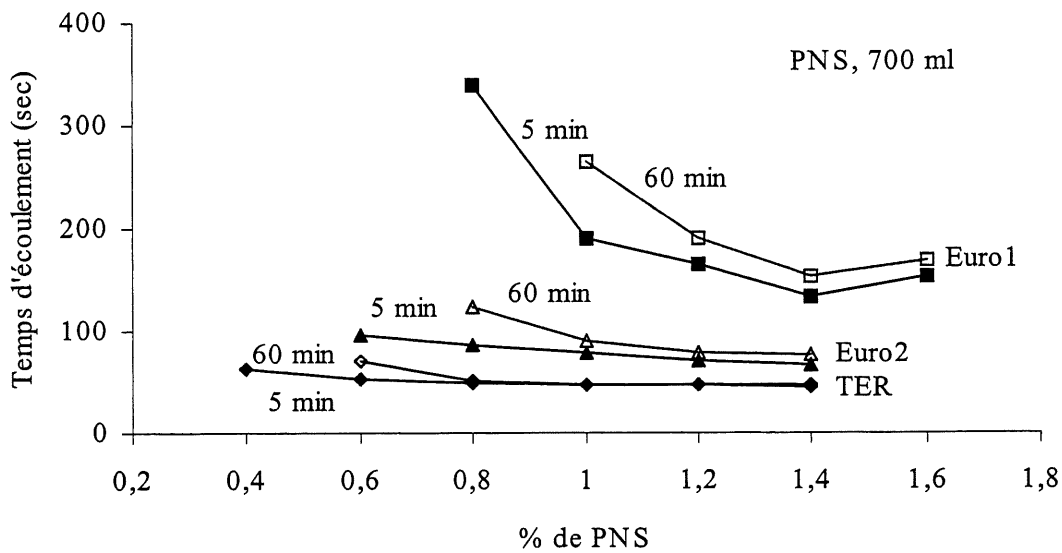


Figure 5.3 Temps d'écoulement des ciments commerciaux au laitier en présence du polynaphtalène sulfonate

Par contre, ces essais nous ont permis de faire une remarque très importante sur la demande en superplastifiant des ciments au laitier qui confirme les observations du comportement des ciments au laitier composés au laboratoire. Beaucoup de chercheurs ont écrit que les ciments au laitier demandent moins de PNS puisque ces ciments contiennent des particules moins réactives que celles du ciment Portland, ce qui est faux. Nous avons vu que la présence du laitier dans le ciment ne veut pas dire automatiquement la baisse de la demande de superplastifiant, mais parfois même une augmentation et surtout une augmentation très sensible du temps d'écoulement.

5.1.2 Point de saturation des ciments au laitier en présence de la polymélamine sulfonate (PMS)

La polymélamine sulfonate est, avec le polynaphtalène sulfonate, l'un des superplastifiants les plus utilisés dans l'industrie du béton. Sur la figure 5.4 (a, b) nous pouvons voir les temps d'écoulement à 5 et à 60 min des coulis préparés avec le ciment de Type 10 et les ciments binaires au laitier composés au laboratoire en présence de la polymélamine sulfonate (PMS). Le ciment de Type 10 a eu la meilleure fluidité à 5 min tandis qu'à 60 min il a présenté la perte de fluidité la plus élevée. Ce ciment et le ciment contenant 20 % de laitier sont les seuls qui ont leur point de saturation à 1,0 % de PMS. Les autres ciments au laitier ont tous leur point de saturation à 0,8 % de PMS. Le temps d'écoulement des coulis contenant 20 et 30 % de laitier est très proche, mais à un dosage de 0,8 % de PMS le coulis contenant 20 % de laitier a présenté une perte de la fluidité qui change son point de saturation à 1,0 %. Alors, dans le cas de la polymélamine sulfonate il y a une légère réduction de la demande en superplastifiant des ciments au laitier contenant plus que 30 % de laitier tandis que dans le cas de PNS cette réduction n'a été trouvée que dans le cas du ciment contenant 80 % de laitier.

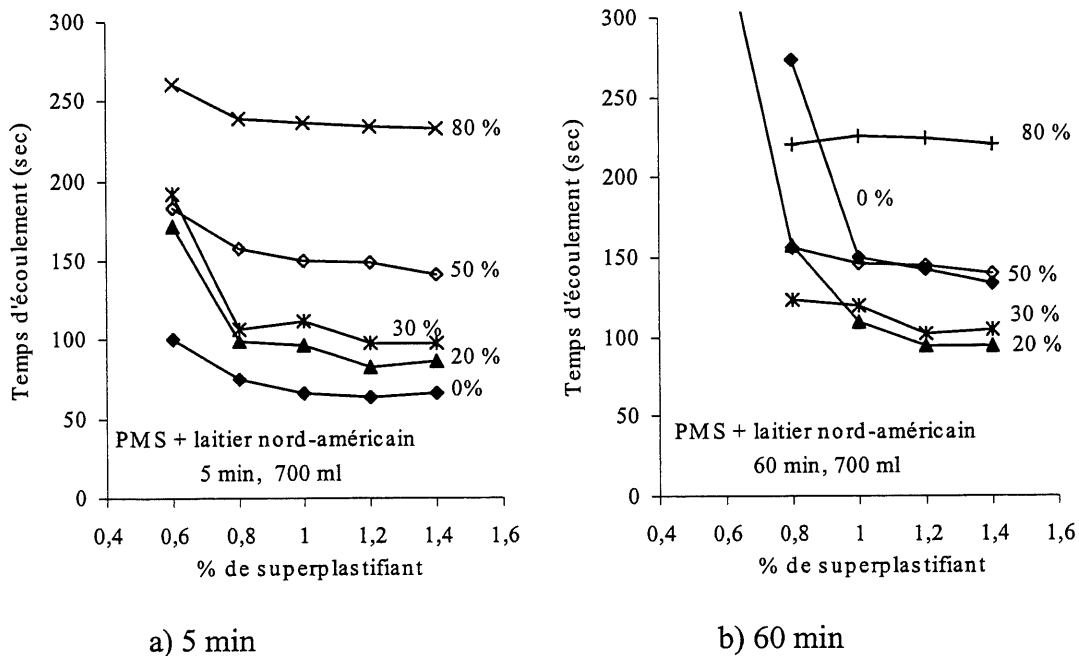


Figure 5.4 Temps d'écoulement des ciments au laitier nord-américain en présence de la polymélamine sulfonate

Ici, aussi comme dans le cas des coulis préparés avec PNS, on remarque que le temps d'écoulement des coulis est fonction de la teneur en laitier. Les ciments contenant 20 et 30 % de laitier ont présenté des valeurs du temps d'écoulement voisines au point de saturation, mais plus élevées que celle du ciment Portland, tandis que les coulis contenant 50 et surtout 80 % de laitier ont présenté le temps d'écoulement plus élevé probablement à cause des mêmes paramètres que dans le cas de PNS, la forme angulaire des grains et la surface spécifique plus élevée.

La perte de la fluidité entre 5 et 60 min est très importante dans le cas du coulis contenant du ciment Portland, tandis que tous les ciments au laitier ont gardé leur fluidité jusqu'à 60 min, cette tendance est très proche de celle des coulis préparés avec PNS.

Le temps d'écoulement des coulis contenant 30 et 50 % de laitier nord-américain est comparé sur la figure 5.5 avec le temps d'écoulement des coulis contenant la même quantité du laitier européen.

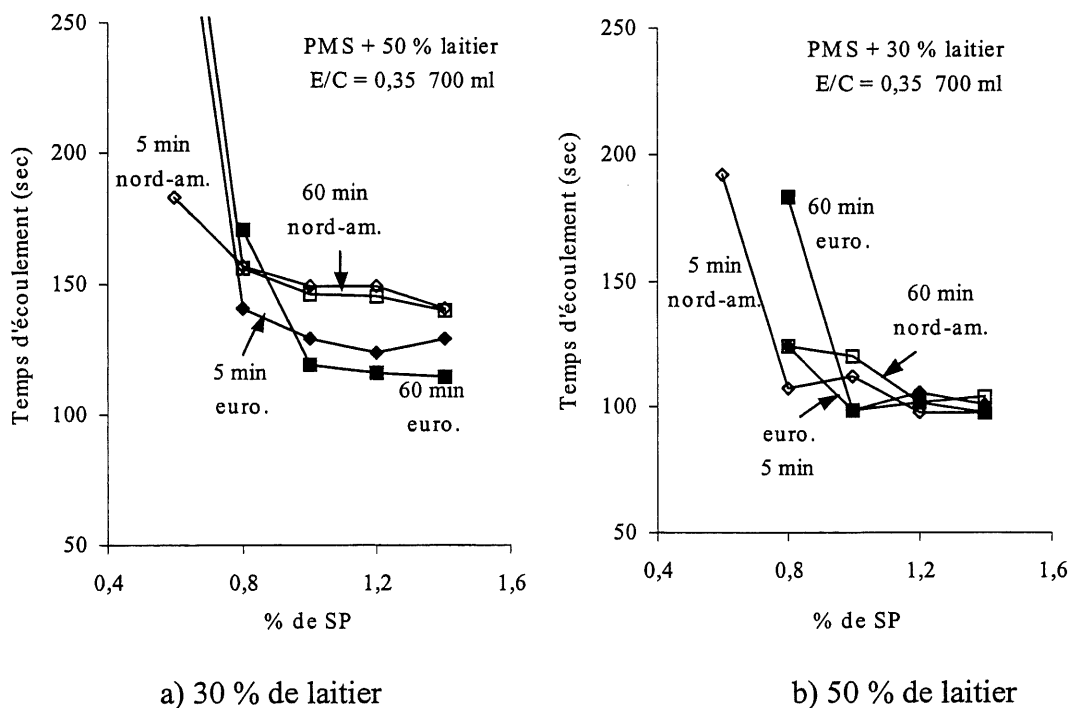


Figure 5.5 Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier européen et nord-américain en présence de la polymélaamine sulfonate

Les ciments contenant 30 et 50 % de laitier européen ont des points de saturation à 1 % tandis que les ciments contenant du laitier nord-américain ont des points de saturation plutôt à 0,8 % de PMS. Alors, dans le cas de la PMS, les différences entre les caractéristiques de deux laitiers ont eu un effet sur la demande en superplastifiant des ciments. Ces résultats diffèrent un peu de ceux obtenus avec le PNS où les ciments contenant l'un ou l'autre des laitiers ont eu les mêmes points de saturation et le même temps d'écoulement et montrent que le PNS est un meilleur dispersant des ciments au laitier que la PMS.

On remarque également que les temps d'écoulement des coulis contenant 50 % de laitier sont légèrement plus élevés que ceux des coulis contenant 30 % de laitier.

5.1.3 Point de saturation des ciments au laitier en présence du copolymère de polynaphtalène sulfonate (CopPNS)

Le copolymère de polynaphtalène sulfonate (CopPNS) est le polynaphtalène sulfonate modifié pour améliorer ses performances. Le temps d'écoulement au cône Marsh à 5 et 60 min (Figure 5.6) des ciments contenant différentes teneurs en laitier nord-américain montre la même tendance que dans le cas des deux autres superplastifiants, PNS et PMS. Le coulis contenant du ciment Portland a eu le temps d'écoulement le plus court, tandis que les ciments contenant 20 et 30 % de laitier nord-américain ont eu des temps d'écoulement proches et plus courts que le ciment contenant 50 % de laitier; finalement, le ciment contenant 80 % de laitier a eu le temps d'écoulement le plus long. Les points de saturation sont les mêmes pour tous les ciments et égaux à un dosage de 0,8 % de CopPNS. Les pertes de fluidité entre 5 et 60 min sont faibles pour tous les ciments, même celui contenant juste du ciment Portland.

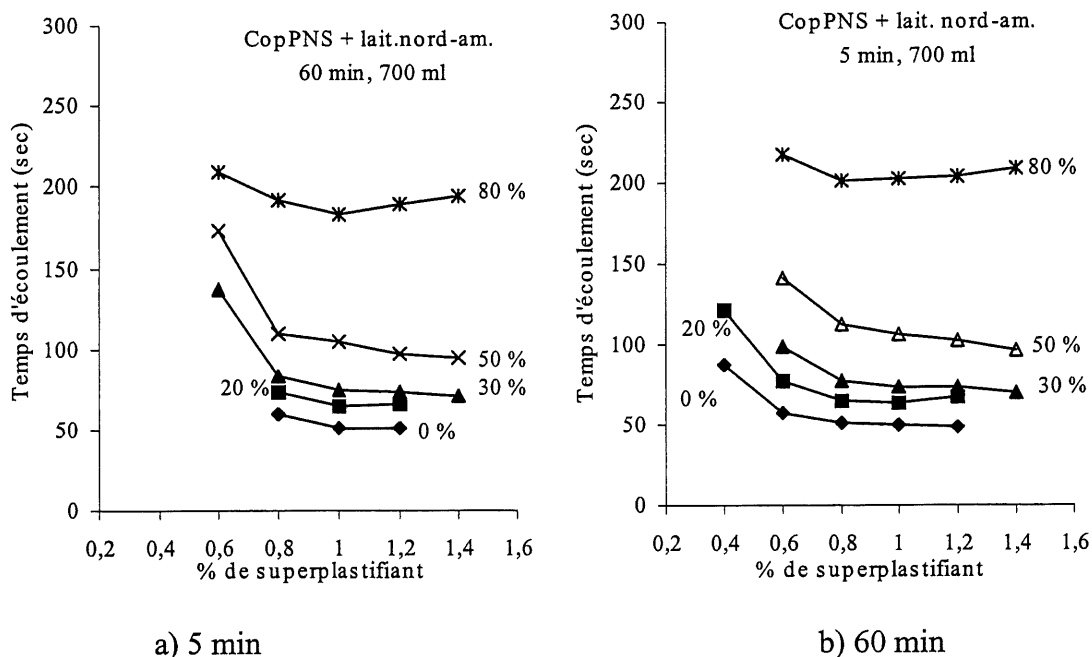


Figure 5.6 Temps d'écoulement des ciments au laitier nord-américain en présence du copolymère de polynaphtalène sulfonate

Les résultats comparatifs concernant la demande en CopPNS des ciments contenant 30 et 50 % de laitier nord-américain et de laitier européen sont présentés sur la figure 5.7. Les différences dans la composition chimique et minéralogique ainsi que dans la finesse Blaine de deux laitiers n'ont pas eu d'effets significatifs sur la demande en copolymère de PNS des coulis. Le point de saturation de tous les ciments est le même et égal à un dosage de 0,8 % de CopPNS.

À propos du temps d'écoulement des coulis, on peut faire la même remarque que dans le cas des deux autres superplastifiants, le PNS et la PMS : le temps d'écoulement est en fonction de la teneur du laitier, plus élevé pour les coulis contenant 50 % de laitier que pour ceux contenant 30 % de laitier.

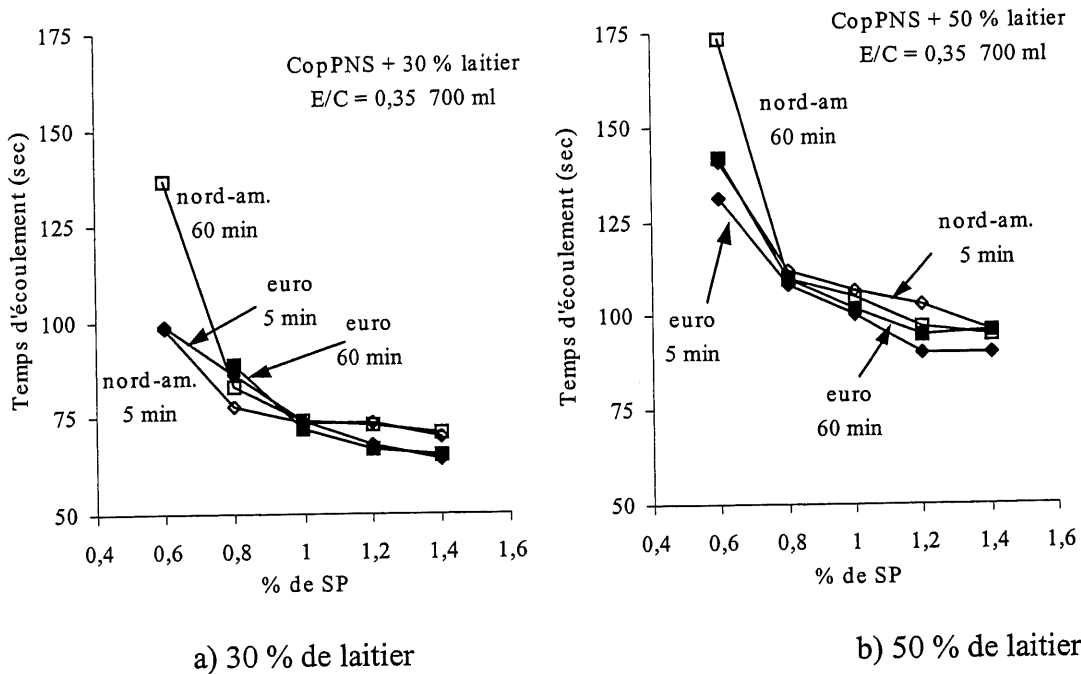


Figure 5.7 Temps d'écoulement à 5 et 60 min des ciments au laitier européen et nord-américain en présence du copolymère de polynaphtalène sulfonate

5.1.4 Point de saturation des ciments au laitier en présence du polyméthacrylate (PMA)

Les temps d'écoulement à 5 et 60 min à travers le cône Marsh des ciments contenant différents dosages en laitier nord-américain en présence du polyméthacrylate (PMA) sont présentés sur la figure 5.8 (a, b). La première remarque que l'on peut faire concerne la demande en PMA des ciments qui est beaucoup plus faible que celle des trois autres superplastifiants. Le point de saturation du ciment de Type 10 est de seulement 0,3 % de PMA et celle de tous les ciments au laitier d'encore moins, de 0,2 % de PMA.

On remarque également qu'il n'y a pas une grande différence entre le temps d'écoulement des coulis contenant différentes teneurs en laitier. À 5 min, les différences existent mais elles sont beaucoup moins marquées que dans le cas des coulis préparés avec les trois autres superplastifiants. À 60 min, les temps d'écoulement de tous les ciments sont très proches et on ne peut même pas différencier les courbes.

Par ailleurs, on remarque qu'il n'y a pas de pertes de la fluidité entre 5 et 60 min. Les ciments contenant 50 et 80 % de laitier ont même présenté une amélioration de la fluidité à 60 min.

Ce superplastifiant a comme principal mode d'action la répulsion stérique tandis que les trois précédents agissent comme dispersants principalement par répulsion électrostatique. On peut voir ici que ce mode d'action donne de meilleurs résultats dans une solution contenant des particules de différente réactivité. À 5 min, l'équilibre entre les forces attractives et répulsives n'est pas encore atteint et il y a des différences entre les temps d'écoulement des ciments, mais à 60 min on dirait qu'il s'agit des essais effectués sur un même ciment et pas des ciments contenant des particules de différente réactivité en différents dosages.

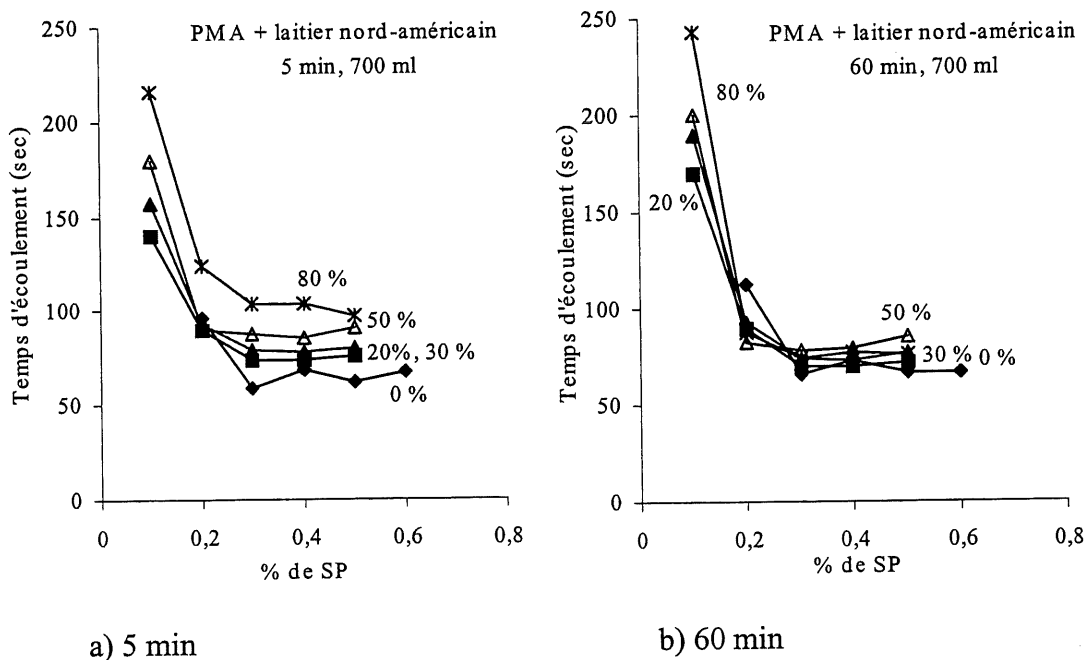


Figure 5.8 Temps d'écoulement à 5 min et 60 min des ciments au laitier nord-américain en présence du polyméthacrylate

La demande en PMA des trois ciments commerciaux au laitier à l'aide de l'essai au cône Marsh a également été évaluée (Figure 5.9). Le point de saturation semble être le dosage de 0,2 % de PMA pour les trois ciments, mais leur temps d'écoulement n'est pas le même. Le ciment ternaire nord-américain a présenté une meilleure fluidité et le temps d'écoulement le plus court à travers le cône Marsh. Quant au ciment binaire Euro2 qui

contient 30 % de laitier, il a eu un temps d'écoulement plus long que le ciment ternaire, et le ciment binaire Euro1 contenant 50 % de laitier a eu un temps d'écoulement encore plus long. Dans le chapitre 4, nous avons vu (Figure 4.2) que la granulométrie du ciment ternaire est très proche de celle du ciment Euro2, mais sa compacité granulaire est meilleure grâce à la présence d'une faible quantité de fumée de silice dans ce ciment. Le ciment Euro1 est plus fin que les deux autres, ce qui sûrement joue sur sa demande en superplastifiant.

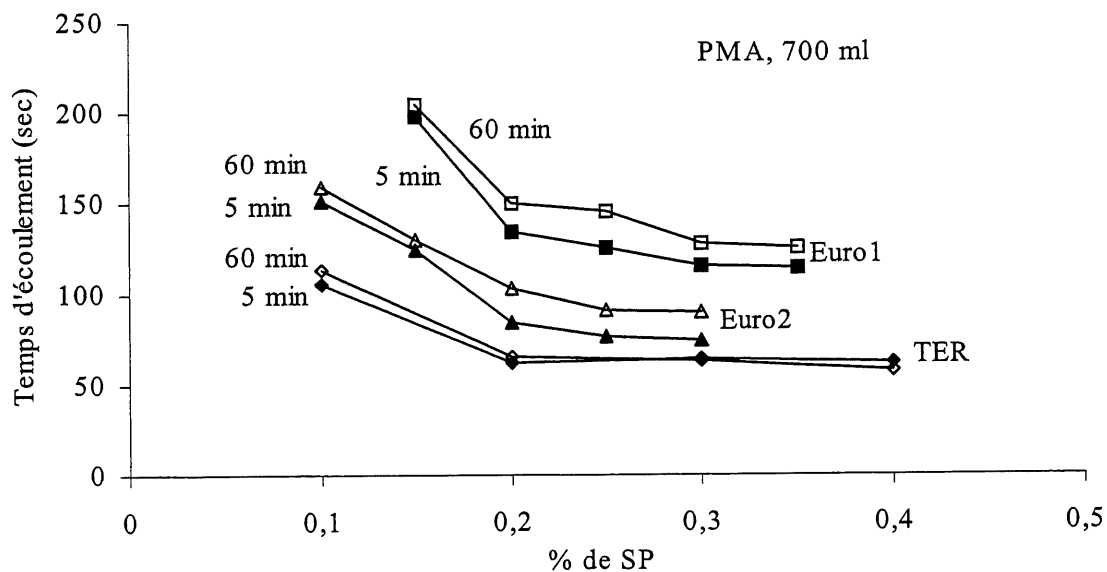


Figure 5.9 Temps d'écoulement des ciments commerciaux au laitier en présence du PMA

5.1.5 Synthèse sur la demande en superplastifiant de différents types de ciments au laitier

Le dosage en superplastifiant au point de saturation est le dosage nécessaire pour avoir une meilleure fluidité possible d'un ciment avec ce superplastifiant. En observant les dosages de quatre différents types des superplastifiants au point de saturation des ciments contenant différents dosages en laitier nord-américain (Figure 5.10), on peut faire des observations suivantes :

- en remplaçant du ciment par du laitier, la demande en superplastifiant baisse légèrement dans le cas de PMS, de 1,0 % à 0,8 %, pour les ciments contenant plus de 30 % de laitier,
- dans le cas de PNS, la demande en superplastifiant est plus faible juste pour le ciment contenant 80 % de laitier et égale à 0,6 %, tandis que pour tous les autres ciments elle est égale à 0,8 % de PNS,
- dans le cas du copolymère de polynaphtalène sulfonate la demande en superplastifiant est la même pour tous les ciments et égale à 0,8 %,
- le coulis préparé avec le ciment Portland en présence du PMA a son point de saturation de 0,3 %, tandis que la demande en PMA des coulis au laitier baisse à 0,2 %.

Le dosage de superplastifiant utilisé pour atteindre le point de saturation est beaucoup plus faible dans le cas de PMA que dans celui des trois autres superplastifiants. Ce superplastifiant a une meilleure efficacité au point de vue de dosage utilisé et, même au point de vue de la fluidité des coulis contenant des dosages élevés en laitier en présence de ce superplastifiant. Ce superplastifiant, ayant comme principal mode d'action la répulsion stérique, disperse mieux les ciments au laitier que les superplastifiants à base des sels de l'acide sulfonique.

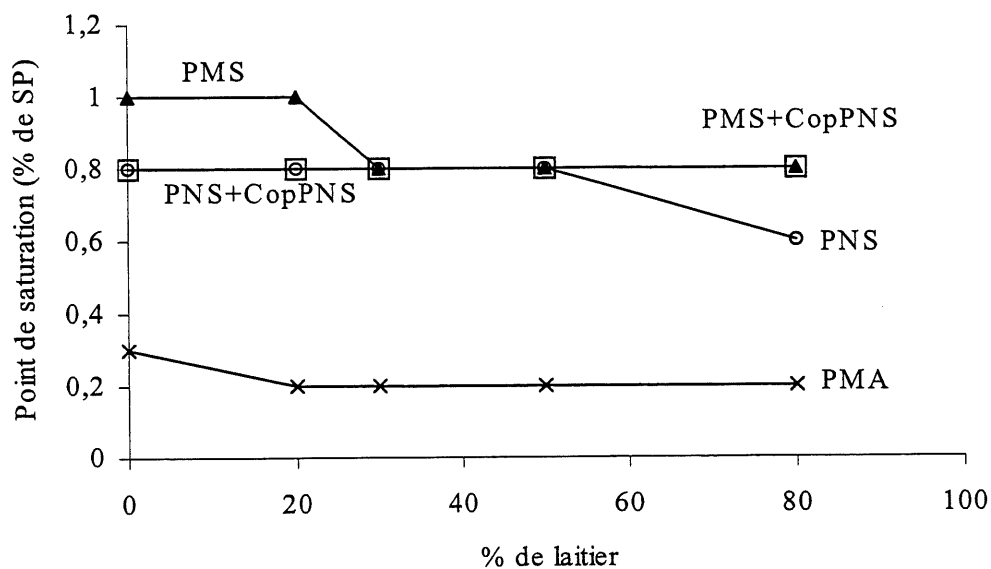


Figure 5.10 Demande en superplastifiant de différents types des ciments au laitier

Le temps d'écoulement au point de saturation des coulis préparés avec les quatre différents types de superplastifiant en fonction de la teneur en laitier est présenté sur la figure 5.11. On remarque une nette augmentation du temps d'écoulement en fonction de la teneur en laitier des coulis préparés avec trois superplastifiants à base de l'acide sulfonique, soit du PNS, de la PMS et du CopPNS.

Parmi ces trois superplastifiants, c'est la PMS qui présente les temps d'écoulement des coulis les plus élevés à 5 et 60 min. En même temps, les dosages de PMS au point de saturation des ciments sont parmi les plus élevés, ce qui prouve que l'efficacité de la PMS comme dispersant dans les ciments au laitier est la plus faible parmi les quatre superplastifiants évalués. Le coulis sans laitier préparé avec PMS a également présenté une perte importante de fluidité entre 5 et 60 min.

Les temps d'écoulement des coulis en présence de PNS et de CopPNS et contenant une même quantité de laitier sont très voisins. Les différences faibles se situent surtout dans la fluidité à 60 min des coulis sans laitier et ceux contenant jusqu'à 30 % de laitier où les coulis préparés avec du CopPNS sont plus fluides que ceux préparés avec PNS.

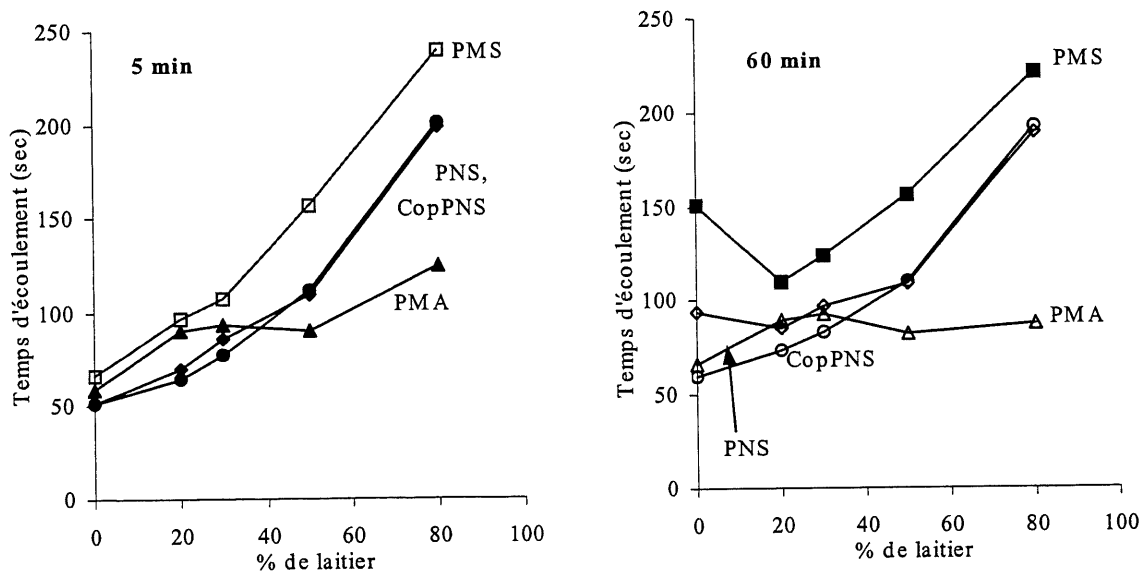


Figure 5.11 Temps d'écoulement des coulis au laitier à 5 et 60 min

Le superplastifiant PMA est le plus efficace comme dispersant dans les coulis au laitier, surtout dans les coulis contenant les dosages élevés en laitier (50 et 80 %). La fluidité des coulis contenant différents teneurs en laitier et préparés avec le PMA ne varie pas en fonction de la teneur en laitier comme avec trois autres superplastifiants. Le temps d'écoulement au point de saturation de tous les coulis reste constant, surtout à 60 min.

Alors, d'un côté nous avons trois superplastifiants qui ont comme principal mode d'action la répulsion électrostatique et avec lesquels la fluidité est en fonction de la teneur en laitier, et de l'autre côté un superplastifiant qui a comme principal mode d'action la répulsion stérique et avec lequel la fluidité n'est pas fonction de la teneur en laitier.

La différence entre les deux modes de dispersion se situe surtout dans l'adsorption des polymères sur les grains. Le PMA s'adsorbe beaucoup moins sur les particules que les trois autres superplastifiants sulfonés. Étant donné que le laitier a un nombre beaucoup plus faible de sites actifs sur lesquels le superplastifiant peut s'adsorber que le ciment, il est logique que le PMA soit un meilleur dispersant.

Par contre, pour disperser les grains, les trois autres SP ont besoin d'être adsorbés sur les grains et de les envelopper avec leurs chaînes de polymères de charge négative. Une uniformité de l'adsorption est également importante.

5.2 Adsorption des superplastifiants de quatre différents types sur les ciments au laitier

L'effet dispersant des superplastifiants est relié aux interactions des polymères avec les grains de ciment. Les superplastifiants interagissent avec les phases du ciment de plusieurs façons et confèrent aux particules une charge négative. Par conséquent, les grains de ciment se dispersent et l'eau piégée entre les grains agglomérés devient libre et disponible pour fluidifier le béton. Pour un même rapport eau/liant la fluidité sera

améliorée, ou si l'on conserve la même fluidité on peut baisser le rapport eau/liant et améliorer les propriétés du béton durci.

Les interactions entre les grains de ciment et un superplastifiant peuvent être physiques, électriques et chimiques. Les interactions physiques sont celles qui se développent entre les matériaux relativement inertes et la solution, par exemple la physisorption, la répulsion stérique, le film lubrifiant entre les particules de ciment et le phénomène de l'épuisement des polymères. La répulsion électrostatique est l'interaction électrique, tandis que les interactions chimiques sont celles qui dépendent de la nature chimique des particules de ciment, comme l'adsorption préférentielle, la gêne de l'hydratation du ciment, la chimisorption et les réactions chimiques pour former de nouveaux produits d'hydratation, l'inhibition de la nucléation et de l'accroissement des cristaux dans la solution (Ramachandran et coll. 1998).

Beaucoup d'études ont été faites sur les interactions entre les particules de ciment en suspension et les superplastifiants (Nkinamubanzi (1993), Flatt (1999)). Mais, comme c'est un sujet très complexe, il y a encore des détails à approfondir et des paramètres à apprendre à contrôler. La complexité du sujet est reliée avec la complexité du ciment qui est un matériau polyphasique très complexe au niveau physique et chimique. De plus en plus, les ciments contiennent également des ajouts minéraux, ce qui rend le sujet encore plus complexe. Entre autres, la taille des particules en suspension est différente, les particules les plus grossières ont tendance à sédimenter, et il est difficile de mesurer leur charge électrique.

De son côté, l'industrie des adjuvants avance également et de nouveaux types de superplastifiants sont mis en marché assez régulièrement. Ce sont quelquefois des superplastifiants qui ont un mode d'action différent et qui interagissent de façon différente avec les particules de ciment.

Au niveau des connaissances sur les mécanismes des interactions entre les particules en solution et les superplastifiants, il y a encore des détails qui devraient être approfondis. Par exemple, le concept de répulsion électrostatique est bien applicable dans les solutions de faible concentration, mais dans une solution très concentrée contenant différents électrolytes, les forces électrostatiques entre deux particules très proches sont plus complexes. Également, dans un système concentré, les interactions

entre les particules peuvent être influencées par les variations locales de la concentration en polymère, le phénomène appelé le phénomène d'épuisement des polymères. À part ces effets physiques, il y a d'autres effets chimiques qui également poussent à re-évaluer les interactions dans un système ciment-superplastifiant (Ramachandran et coll. 1998).

Très peu d'études ont été faites sur l'adsorption des molécules de superplastifiant sur les grains de ciment au laitier. Étant donné la tendance actuelle de l'industrie du ciment de mettre sur le marché de plus en plus de tels ciments, ce sujet devient très important à approfondir afin que l'utilisation des bétons contenant les laitiers devienne facilement contrôlable.

Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré l'adsorption des quatre différents types de superplastifiants sur des ciments contenant différents dosages en laitier. Deux laitiers ont été utilisés, un laitier nord-américain à des dosages de 20 %, 30 %, 50 % et 80 % et un laitier européen à des dosages de 30 à 50 %.

Les solutions ont été extraites de la pâte par centrifugation à 5 et 60 min pour la polyméline sulfonate (PMS), le copolymère de polynaphtalène sulfonate (CopPNS) et le polyméthacrylate (PMA), et à 5, 60 et 90 min pour le polynaphtalène sulfonate (PNS). Les solutions ont été diluées immédiatement après l'extraction pour empêcher la précipitation des cristaux et les analyses ont été effectuées dans les plus brefs délais (le plus souvent dans les premières 24 heures). Dans le cas de PNS, de PMS et de CopPNS, la quantité de superplastifiant dans la solution a été déterminée par spectrophotométrie UV et, dans le cas de PMA, en déterminant le carbone total. La quantité du superplastifiant adsorbée sur les grains de liant a été déterminée comme la différence entre la quantité de superplastifiant ajoutée et la quantité de superplastifiant détectée dans la solution. La quantité de superplastifiant ajoutée dans le cas de chaque ciment a été celle déterminée au point de saturation lors d'essais effectués à l'aide d'un cône Marsh. Le rapport E/L des coulis a été de 0,35.

La spectrophotométrie UV (Ultraviolet Absorption Spectroscopy) est une méthode qualitative et quantitative d'analyse des solutions diluées contenant des groupes aromatiques. Pour la détection de la quantité de PNS et de CopPNS dans la solution, l'amplitude du pic à la longueur d'onde vers 290 nm a été déterminée. La longueur d'onde

au maximum du pic est également un indice de la longueur des chaînes de polymères dans la solution. Pour les masses molaires élevées, le pic se retrouve vers 290 nm et peut descendre jusqu'au 270 nm pour les superplastifiants qui ont une masse moléculaire faible.

Dans le cas du PMS, l'intensité du pic maximal à 219 nm a été déterminée. Comme le spectre de PMS varie en fonction du pH de la solution, toutes les solutions contenant du PMS ont été neutralisées avec une solution 0,1 N de soude NaOH.

Étant donné que le polyméthacrylate (PMA) ne contient pas de groupe aromatique détectable par analyse UV pour détecter la quantité de ce superplastifiant dans la solution, nous avons déterminé le carbone organique total.

5.2.1 Adsorption du polynaphtalène sulfonate (PNS) sur les ciments au laitier

L'extraction des solutions contenant du polynaphtalène sulfonate (PNS) a été effectuée à 5, 60 et 90 min. Les résultats obtenus sur les ciments contenant différents dosages de laitier nord-américain sont présentés sur la figure 5.12a en pourcentage de superplastifiant, et sur la figure 5.12b en mg de superplastifiant par m² (surface spécifique BET des ciments).

Sur la figure 5.12a, on remarque qu'entre 0,29 et 0,39 % de superplastifiant par masse de ciment est adsorbé à 5 min. Jusqu'à 60 min, encore 0,10 % de plus de superplastifiant est adsorbé, ce qui élève la quantité de superplastifiant adsorbé à 60 min à des valeurs comprises entre 0,37 et 0,49 % dans tous les ciments, même dans celui contenant 80 % de laitier. Entre 60 et 90 min, l'adsorption du superplastifiant augmente encore, les valeurs se situent entre 0,39 et 0,51 %, ce qui est peu significatif. La quantité de superplastifiant adsorbée est proche pour les ciments contenant jusqu'à 50 % de laitier, tandis que le ciment contenant 80 % de laitier adsorbe moins de superplastifiant.

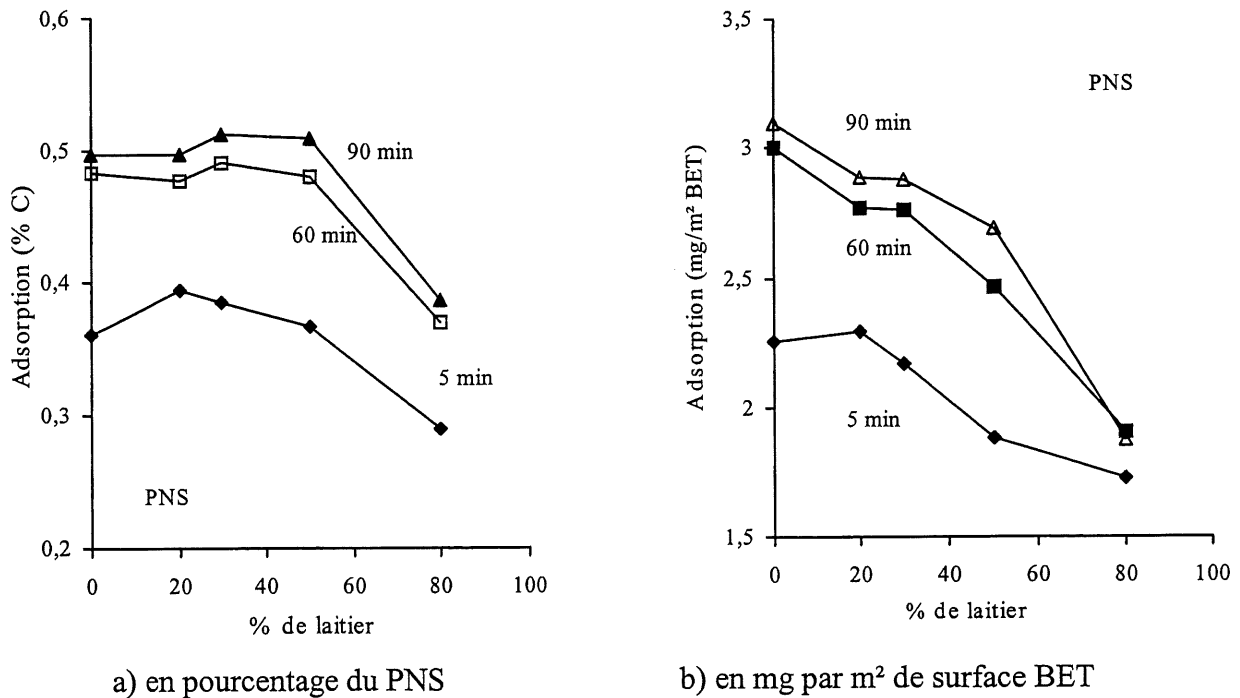


Figure 5.12 Adsorption du polynaphtalène sulfonate sur les ciments contenant du laitier nord-américain

Le laitier utilisé a une surface spécifique BET plus élevée que le ciment Portland. Alors, en augmentant le dosage en laitier, la surface spécifique du ciment composé augmente également. L'adsorption du superplastifiant par unité de la surface BET des ciments composés est présentée sur la figure 5.12b. On voit clairement que **l'adsorption du PNS par unité de surface spécifique diminue en augmentant le dosage en laitier due à l'adsorption de PNS plus faible par les grains de laitier qui ont moins de sites réactifs, ce qui mène à une fixation plus faible des polymères du superplastifiant par les grains de laitier.**

L'adsorption des superplastifiants sur les particules est très influencée par la charge électrique de ces dernières. Comme tous les verres, les laitiers présentent surtout des charges négatives en surface. Selon Uchikawa (1986) le potentiel zêta d'un ciment au laitier augmente en valeur négative en augmentant la quantité du laitier. C'est probablement la conséquence de la dissolution sélective des ions métalliques du réseau de la phase vitreuse. Les polymères de PNS ont également une charge négative. Pour

adsorber les polymères sur les grains de laitier, les ions Ca^{2+} font probablement le pontage entre les deux selon le modèle de Buil (de Larrard, 1988).

Selon Rixom et Mailvaganam (1999), les polymères de superplastifiant ne sont pas adsorbés uniformément sur toutes les particules de ciment. Les produits d'hydratation initiaux de C_3A ont la capacité d'adsorption la plus élevée pour les superplastifiants sulfonés.

Dans le cas des ciments au laitier, cette non-uniformité d'adsorption sur les grains est encore plus marquée. Nous avons les grains de ciment sur lesquels les polymères sont adsorbés surtout sur le C_3A et C_4AF , et les grains de laitier avec un nombre faible des sites actifs. Par conséquent, il y a une variation dans la distribution des polymères dans la pâte, ce qui pourrait avoir des effets importants pour la consommation et l'efficacité de dispersion du superplastifiant.

Adsorption du PNS sur les deux différents laitiers

Étant donné que les deux laitiers utilisés dans le cadre de notre étude ont des finesses et des compositions chimiques différentes, nous avons voulu en savoir plus sur l'influence de ces paramètres sur l'adsorption du PNS. Les résultats d'adsorption pour les ciments contenant 30 et 50 % de laitier et du ciment Portland en fonction du temps sont présentés sur la figure 5.13. Le point de saturation est de 0,8 % de PNS pour tous les ciments. Il n'y a pas de différence significative entre la quantité du superplastifiant adsorbée (exprimée en % de masse de ciment) par les ciments contenant du laitier européen (plus fin, légèrement plus riche en CaO) et celle adsorbée par les ciments contenant du laitier nord-américain pour un même dosage. **Mais si on regarde l'adsorption par unité de surface spécifique BET, on remarque que les ciments au laitier européen consomment légèrement moins de superplastifiant que les ciments au laitier nord-américain. À 5 min, la consommation est très proche pour les ciments contenant la même teneur en laitier, mais avec le temps les ciments contenant du laitier européen consomment moins de PNS que les ciments contenant du laitier nord-américain. Les différences sont surtout importantes à 90 min.**

Ceci est très important car dans le chapitre 6, nous allons voir que les bétons contenant du laitier nord-américain ont présenté une perte d'affaissement à 90 min, tandis que les bétons contenant du laitier européen au même dosage ont maintenu l'affaissement à 90 min, probablement à cause de la consommation plus faible de superplastifiant.

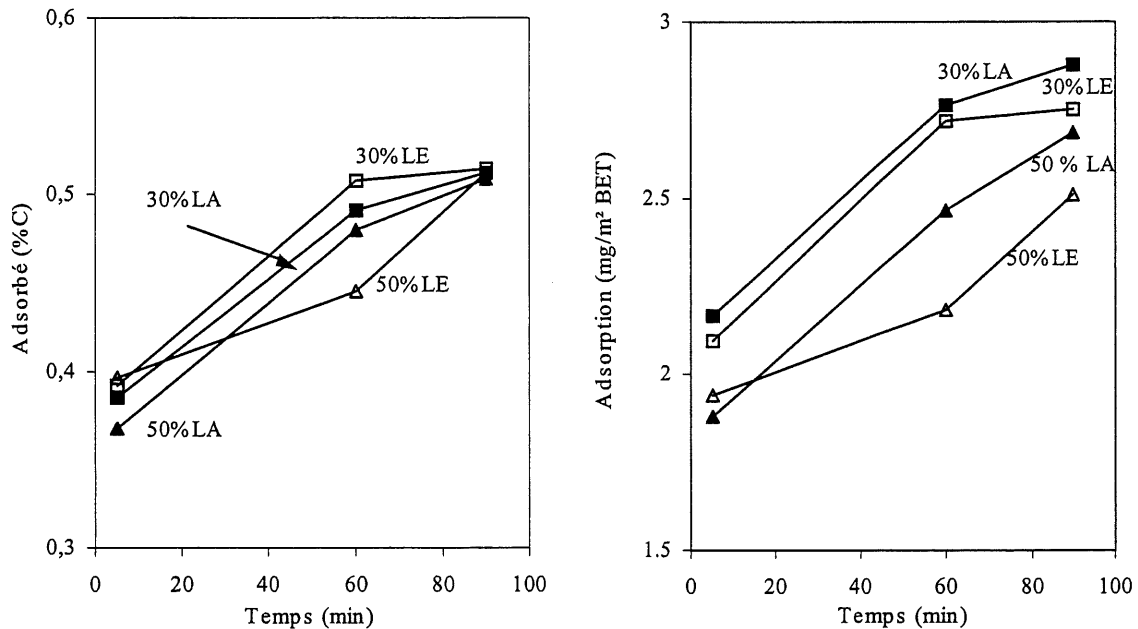


Figure 5.13 Adsorption du PNS par les ciments contenant deux différents laitiers (LA – laitier nord-américain, LE – laitier européen)

5.2.2 Adsorption du PNS sur les ciments commerciaux au laitier

L'adsorption du PNS sur les ciments commerciaux au laitier utilisés dans le cadre de l'étude, deux ciments binaires européens et un ciment ternaire nord-américain au laitier, est présentée sur la figure 5.14. On se rappelle que dans le ciment Euro1 il y a environ 50 % de laitier et que sa finesse Blaine est élevée (590 m²/kg), tandis que dans le ciment Euro2 il y a environ 30 % de laitier, sa finesse Blaine est de 440 m²/kg. Le point de saturation est à 1,0 de PNS dans le cas de ciment Euro2 et même à 1,4 % dans le cas de ciment Euro1. Dans le ciment ternaire nord-américain il y a approximativement 20 % de laitier et 5 % de fumée de silice, sa finesse Blaine est de 500 m²/kg et son point de saturation à 0,6 % de PNS. La surface BET de ces ciments n'a pas été mesurée.

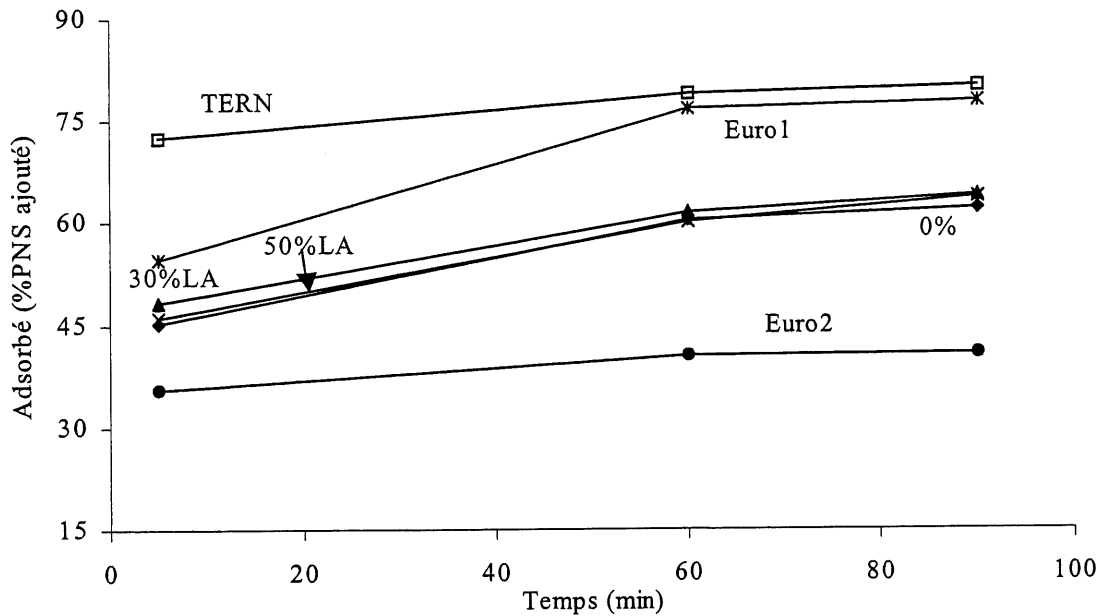


Figure 5.14 Adsorption du PNS par les ciments binaires et le ciment ternaire au laitier comparée à l'adsorption par les ciments composés de laboratoire

Sur la figure 5.14 on peut voir que le ciment ternaire nord-américain a présenté l'adsorption de PNS la plus élevée. Déjà à 5 min il a consommé 73 % de superplastifiant ajouté, à 60 min l'adsorption a augmenté à 79 % et est restée inchangée à 90 min. Malgré une grande consommation de PNS, le temps d'écoulement au cône Marsh de ce ciment a été toujours le plus court à 5 et 60 min.

À 5 min, le ciment Euro1 a consommé environ 55 % de PNS ajouté et à 60 min il a consommé plus que 75 % de PNS ajouté, cette valeur est restée constante à 90 min. Le ciment Euro2 a pourtant consommé seulement 35 % de PNS ajouté à 5 min, et encore 5 % entre 5 et 60 min, entre 60 et 90 min il n'a pas consommé de superplastifiant.

À partir de ces résultats, on peut dire que **les trois ciments commerciaux présentent un comportement très différent des ciments composés au laboratoire**. Il faut dire qu'on ne connaît pas la composition minéralogique exacte de ces ciments. Il est possible que ces ciments contiennent des composants mineurs qui pourraient affecter l'adsorption de superplastifiant et le maintien d'affaissement. Nous avons fait leur

caractérisation à l'aide des méthodes d'analyse accessibles dans nos laboratoires, mais peut-être pas suffisamment précises pour détecter les composants mineurs. Pour qu'un matériau soit détecté par la diffraction des rayons X, par exemple, il faut qu'il soit présent dans l'échantillon en quantité supérieure à 5 %. Nous connaissons également la finesse du ciment, mais pas la finesse de ces composés, du clinker et du laitier. Tous ces paramètres influencent la consommation du superplastifiant et le comportement rhéologique des bétons.

5.2.3 Adsorption de superplastifiants de différents types par les ciments au laitier confectionnés au laboratoire

Sur la figure 5.15 (a, b) et 5.16 (a, b) nous pouvons comparer l'adsorption des superplastifiants de quatre différents types par les ciments au laitier composés de laboratoire contenant différents dosages de laitier nord-américain (0 %, 20 %, 30 %, 50 % et 80 %). Les résultats sont présentés de deux façons, en pourcentage de superplastifiant ajouté et en mg de superplastifiant par unité de surface spécifique BET des ciments. Les concentrations des superplastifiants dans les solutions extraites des pâtes préparées avec PNS, PMS et CopPNS ont été mesurées en utilisant l'analyse UV, tandis que celle du superplastifiant PMA a été déterminée en utilisant l'analyse de carbone total.

Si on regarde la consommation en % de superplastifiant ajouté à 5 min (Figure 5.15a) nous pouvons voir que dans le cas de tous les quatre types de superplastifiants la consommation du superplastifiant par les ciments au laitier n'est pas plus faible que celle du ciment de Type 10 pour tous les types de superplastifiant. Même au contraire, on peut voir que les ciments contenant du laitier ont consommé plus ou la même quantité de superplastifiant que le ciment de Type 10. Dans le cas du PMS et du CopPNS, la consommation de superplastifiant par les ciments contenant 50 et 80 % de laitier est légèrement plus faible que celle des ciments contenant 20 et 30 % de laitier, tandis que dans le cas de PNS et PMA la consommation est proche pour tous les ciments au laitier.

Si on compare les quantités de superplastifiant adsorbées de chaque type après 5 min, c'est le PMS qui s'adsorbe le plus dans tous les ciments. Plus que la

moitié de PMS est déjà adsorbé à 5 min. Le copolymère de polynaphtalène sulfonate s'adsorbe moins que la PMS, mais plus que le PNS. Quant au PMA, il s'adsorbe le moins, surtout sur le ciment de Type 10 (environ 30 %) tandis que sur les ciments au laitier un peu plus que 40 % de PMA ajouté est adsorbé à 5 min.

Le PMA a moins de groupes actifs COO^- que les superplastifiants sulfonés de groupes actifs SO_3 et par conséquent son adsorption sur les grains de ciment est plus faible.

À 60 min (Figure 5.15b), les quantités adsorbées de chaque superplastifiant sont plus élevées, mais la tendance est la même qu'à 5 min.

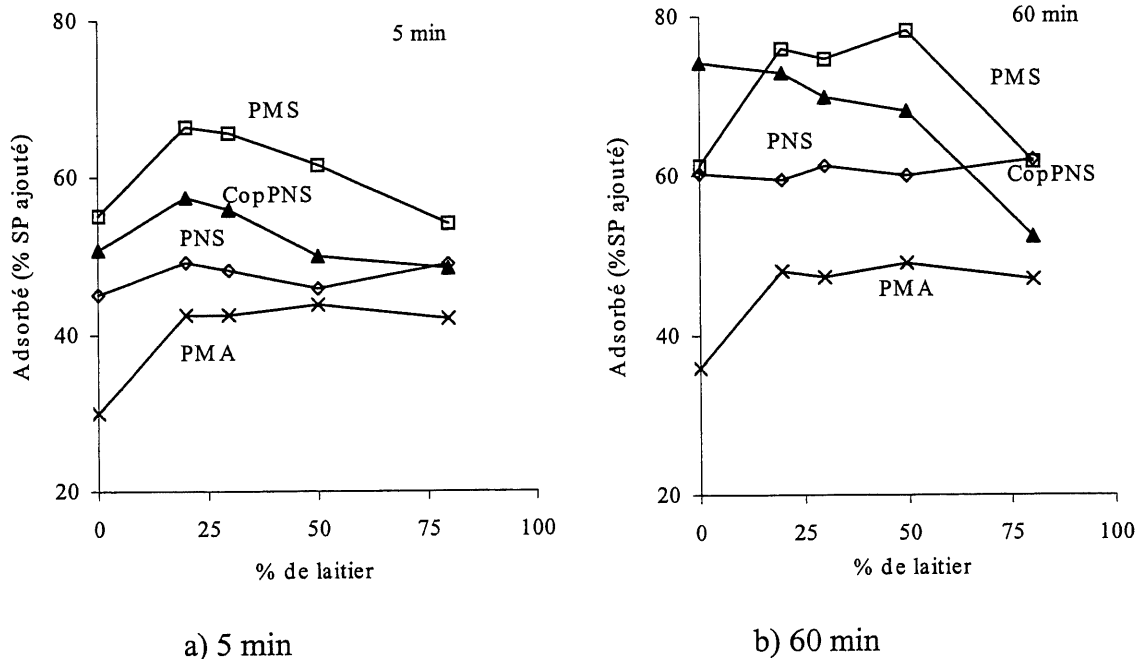


Figure 5.15 Adsorption des superplastifiants de différents types par les ciments au laitier composés au laboratoire

Si on observe les résultats d'adsorption des superplastifiants en mg par unité de surface BET à 5 min (Figure 5.16a) et à 60 min (Figure 5.16b), on remarque que les superplastifiants de type PMS, PNS et CopPNS sont adsorbés en quantités beaucoup plus élevées que le superplastifiant PMA. À 60 min les superplastifiants PMS, PNS et CopPNS continuent à être adsorbés, tandis que l'adsorption de PMA n'a pas changé.

La consommation des superplastifiants à base des sels d'acide sulfonique diminue en augmentant le dosage de laitier, tandis que celle du PMA reste constante pour tous les ciments.

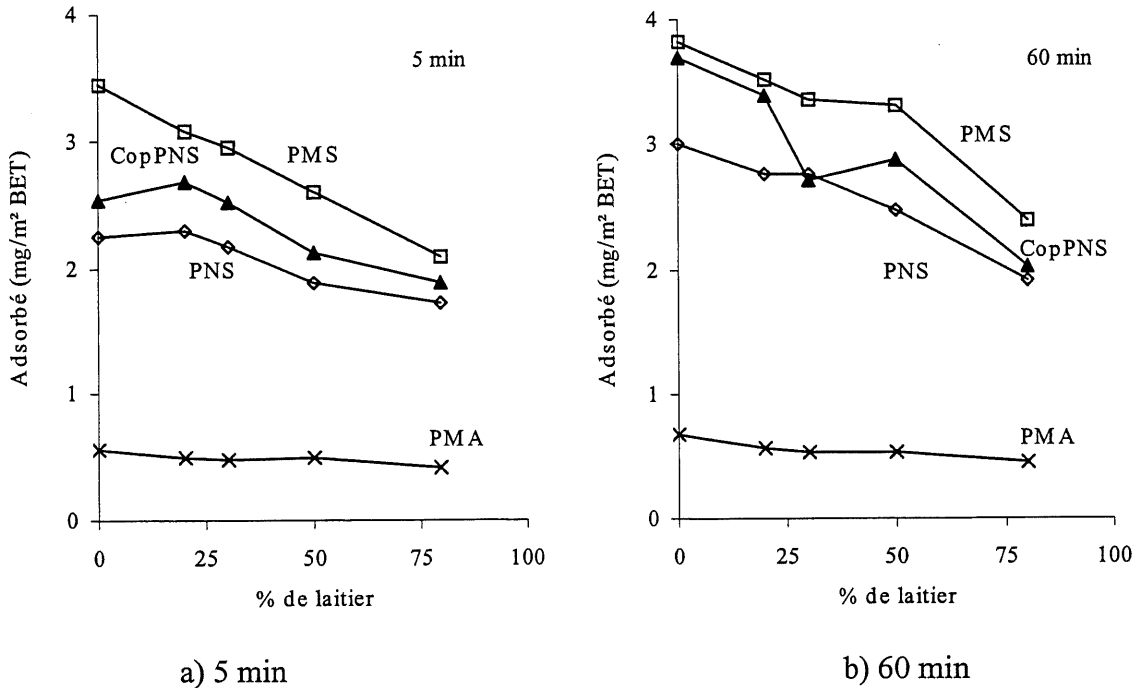


Figure 5.16 Adsorption des superplastifiants de différents types par la surface BET des ciments au laitier composés au laboratoire

Dans les premières minutes, l'adsorption est surtout élevée sur le C_3A et le C_4AF et beaucoup plus faible sur le C_3S du ciment Portland. Les superplastifiants sont chargés négativement par des groupes sulfoniques SO_3^- ou des groupes carboxyliques COO^- et adsorbés en monocouche sur les grains de ciment. Cette couche est chargée et il y a une répulsion soit par la répulsion électrostatique dans le cas de PNS, PMS et CopPNS, soit par la répulsion stérique dans le cas de PMA. Les polymères de superplastifiant sont adsorbés directement sur les sites positifs du grain, tandis que l'adsorption sur les sites négatifs se fait par pontage avec des ions Ca^{++} .

Quant au laitier, il reste beaucoup de travail à faire pour mieux connaître les mécanismes d'adsorption des superplastifiants sur leur surface. Au cours de sa dissolution dans l'eau, c'est surtout les ions calcium et aluminium qui quittent la surface qui reste chargée négativement. Les molécules de superplastifiant chargées négativement

ne s'adsorbent pas sur les sites actifs négatifs du laitier, mais, en présence des ions Ca^{++} ou d'autres cations qui agissent comme ponts entre ces deux, les molécules du superplastifiant sont liées sur la surface des ajouts minéraux.

Dans les cas du ciment et du laitier, ce sont les molécules qui ont les plus grandes masses molaires qui s'adsorbent préférentiellement sur les grains de ciment (Cunningham et coll. 1989, Ramachandran et coll. 1998).

5.2.4 Conclusions concernant l'adsorption des superplastifiants sur les ciments au laitier

- **Dans les conditions de notre étude, environ la moitié de la quantité de superplastifiant à base de sulfonate est adsorbée dans les premières 5 minutes, tandis qu'entre 5 et 90 min la quantité de superplastifiant adsorbée varie peu.**
- **L'adsorption des superplastifiants sulfonés par unité de surface spécifique BET des ciments diminue en augmentant le dosage en laitier.**
- **L'adsorption du PMA par unité de surface spécifique BET n'est pas fonction de la teneur en laitier du ciment, elle est constante pour tous les ciments.**
- **L'adsorption du superplastifiant de type polyméline sur les ciments est la plus élevée, tandis que celle du copolymère de polynaphtalène sulfonate est plus faible, mais plus élevée que celle du polynaphtalène sulfonate. Quant à celle de polyméthacrylate, elle est la plus faible.**
- **Les ciments commerciaux étudiés adsorbent beaucoup plus ou beaucoup moins de superplastifiant que les ciments contenant la même quantité de laitier et composés au laboratoire, ceci est dû probablement à des caractéristiques différentes des clinkers et des sulfates de calcium utilisés lors de leur confection.**
- **Il faudrait approfondir l'étude sur les mécanismes de fixation des polymères sur les ciments au laitier.**

5.3 Analyse des solutions intersticielles

Des données très limitées sont disponibles sur la composition chimique des solutions intersticielles des ciments au laitier. Nous avons entrepris cette étude pour en savoir un peu plus sur ce sujet et également pour essayer d'éclaircir les interactions entre le superplastifiant et les grains des ciments au laitier.

La concentration de différents ions dans les solutions extraites des pâtes préparées avec deux laitiers a été mesurée par la spectroscopie ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy). La solution extraite par centrifugation a été acidifiée par une solution aqueuse de 5 % d'acide chlorhydrique. Les concentrations en éléments Ca, Si, Al, S, Fe, Mg, Na et K ont été déterminées et les résultats ont été reliés à la solubilité du laitier et du ciment. Deux laitiers différents et quatre types différents de superplastifiant ont été utilisés pour confectionner les pâtes. Les solutions ont été extraites après 5, 60 et 90 min et le rapport Eau/Liant utilisé a été de 0,35. Les dosages massiques de laitier utilisés ont été de 20, 30, 50 et 80 %.

5.3.1 Concentration des éléments en fonction du dosage en laitier dans les ciments

Au cours de l'hydratation, la concentration et la nature des ions dissous dans la phase aqueuse changent constamment, plus particulièrement à jeune âge. Sur les figures 5.17-5.19 nous avons présenté les concentrations en éléments analysés après 5, 60 et 90 min d'hydratation. Les résultats concernant tous les ciments composés et les ciments commerciaux y sont présentés. Toutes les pâtes ont été préparées avec le polynaphtalène sulfonate. Les ions en quantité majeure dans la solution sont les alcalis, Na et K, le calcium, et le soufre. Il est évident que les concentrations en Na, K et S (Figure 5.17) sont contrôlées par la dissolution du clinker, tandis que celles de Mg et Si (Figure 5.18) sont contrôlées par la dissolution du laitier.

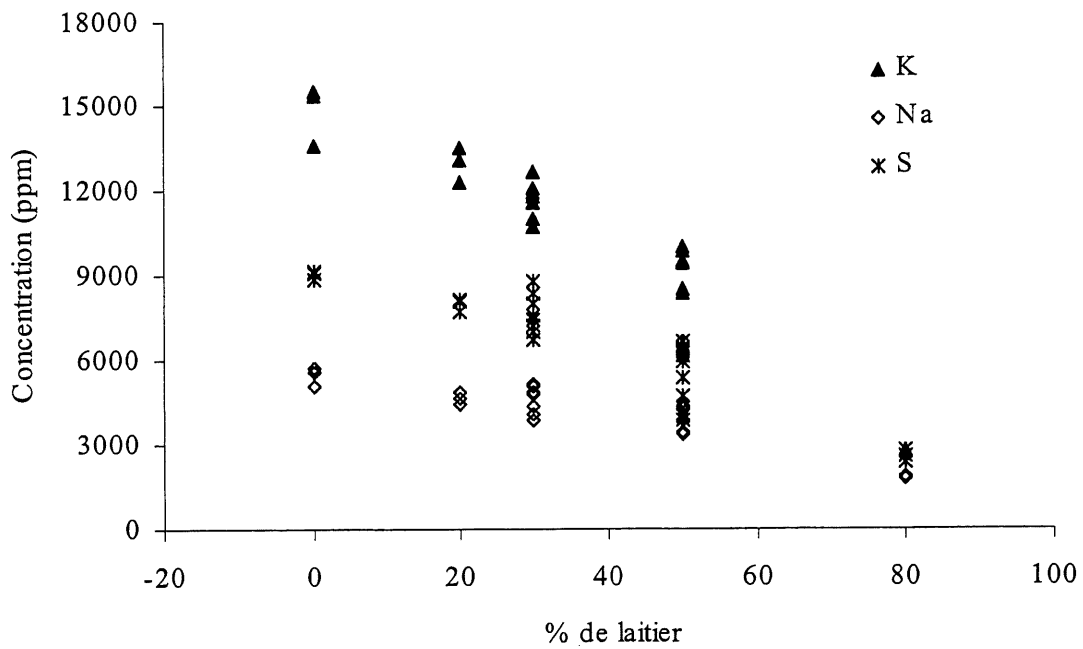


Figure 5.17 Concentration en K, Na et S en fonction du dosage en laitier

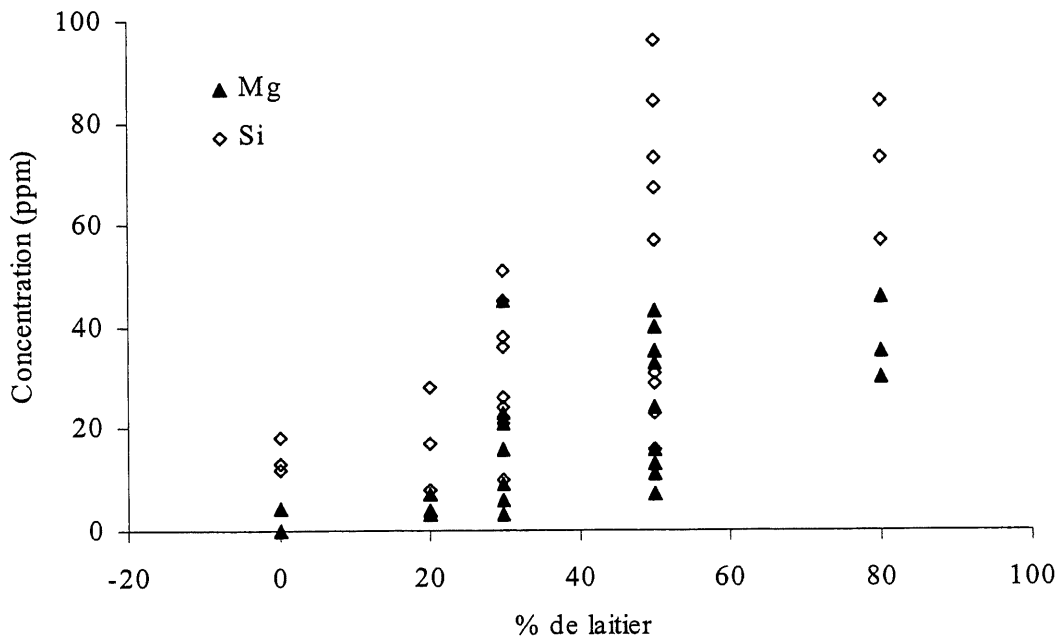


Figure 5.18 Concentration en Mg et Si en fonction du dosage en laitier

La dissolution du laitier demande la rupture des liaisons dans la structure du verre, c'est-à-dire les liens dans les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 par les ions OH^- . Selon Regourd et

coll. (1983), la dissolution du laitier commence par la dissolution des ions comme $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

La concentration en silice est la plus faible dans la solution de ciment de Type 10, tandis qu'elle augmente avec l'augmentation de dosage en laitier; dans les solutions extraites des pâtes contenant 50 et 80 % de laitier, elle est quatre fois plus élevée et atteint une concentration de 80 ppm. La solubilité beaucoup plus élevée de la silice dans le laitier que dans le ciment a un effet important sur l'hydratation. La précipitation du gel de C-S-H peut s'effectuer dans la solution et pas seulement sur la surface des grains, comme dans le cas du ciment Portland où la solubilité de la silice est beaucoup plus faible.

Selon Song et Jennings (1999), la solubilité de la silice est très faible et le laitier ne se dissout pas si le pH est plus faible que 11,5. Alors, cet indice serait très important pour l'hydratation du laitier et montre que même dans la solution contenant 80 % de laitier, le pH est élevé.

Quant au magnésium, la tendance est la même que pour la silice. En augmentant le dosage en laitier sa concentration dans la solution augmente et atteint environ 40 ppm dans les solutions extraites des pâtes contenant 50 et 80 % de laitier.

Pour ces éléments peu solubles, ce sont les concentrations assez élevées, surtout à partir d'un matériau d'une réactivité initiale faible comme le laitier. C'est sûr que la présence du clinker, des sulfates de calcium et des alcalis qui agissent comme des activateurs, augmente la solubilité du laitier. Une bonne dispersion des grains causée par la présence du superplastifiant amplifie la dissolution.

Quant aux concentrations en Fe et Al (Figure 5.19), le fer provient du C_4AF du clinker mais également du laitier, et l'alumine du C_3A , du C_4AF et du laitier. On remarque clairement qu'en augmentant le dosage en laitier jusqu'à 50 % les concentrations en fer et en alumine augmentent, tandis que la solution de pâte contenant 80 % de laitier est équivalente à celle du ciment de Type 10 pour les deux éléments. On remarque aussi que c'est le ciment Euro2 qui a libéré la plus grande quantité de ces éléments. Les concentrations en Si et Mg dans les solutions extraites de ce ciment ne sont pas plus élevées que celles des autres solutions extraites à partir des pâtes contenant 30 % de laitier, ce qui nous amène à conclure que l'excès de ces éléments dans les

solutions de ciment Euro2 provient de la dissolution élevée du C_4AF . Les résultats montrant la concentration en calcium (Figure 5.20) dans les solutions de ce ciment confirment cette hypothèse. Il est possible que ce ciment contienne un adjuvant qui aide la dissolution du C_4AF . Il existe également des agents de mouture qui augmentent la dissolution du C_4AF (le triéthanolamine, par exemple) (Flatt et Houst, 2001).

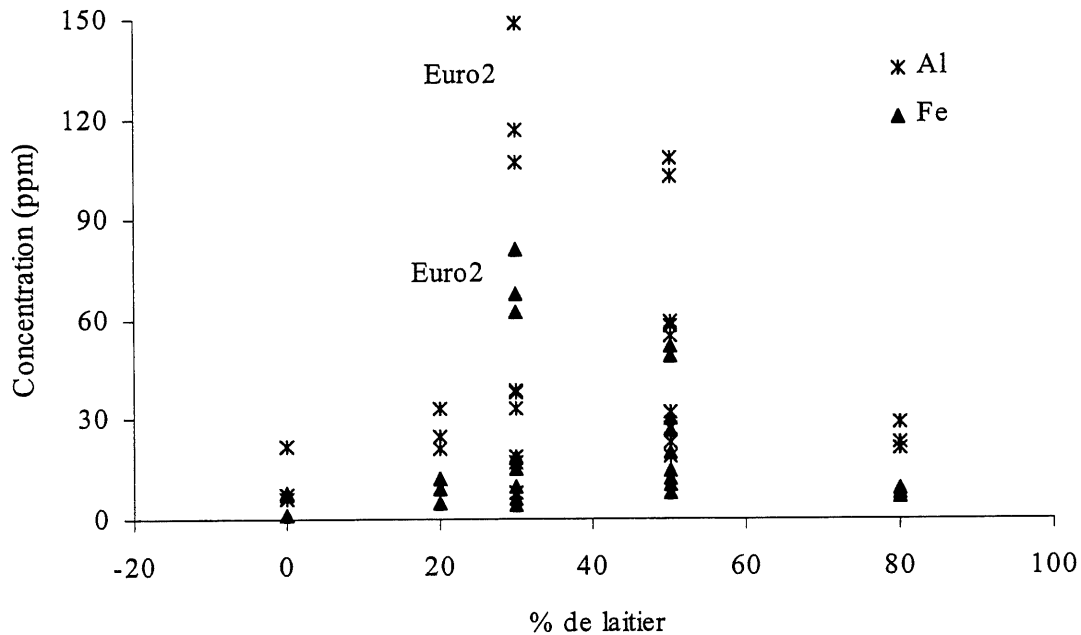


Figure 5.19 Concentration en alumine et fer des solutions en fonction du dosage en laitier des ciments

Les résultats concernant la concentration en calcium dans les solutions sont présentés sur la figure 5.20. À l'exception des solutions extraites à partir du ciment Euro2 et des ciments contenant 50 % de laitier à 5 min (les valeurs les plus élevées en calcium), la concentration en calcium dans les autres solutions est assez constante montrant qu'il y existe toujours un degré de saturation en ions Ca^{++} dans la solution.

En augmentant la teneur en laitier dans les ciments, le rapport Ca/Si des solutions extraites diminue (Figure 5.21), ce qui va changer le rapport Ca/Si du gel de C-S-H formé. Le rapport Ca/Si du gel de C-S-H du laitier est plus faible que celui du clinker et il est également plus riche en Al et Mg (Regourd et coll. 1983).

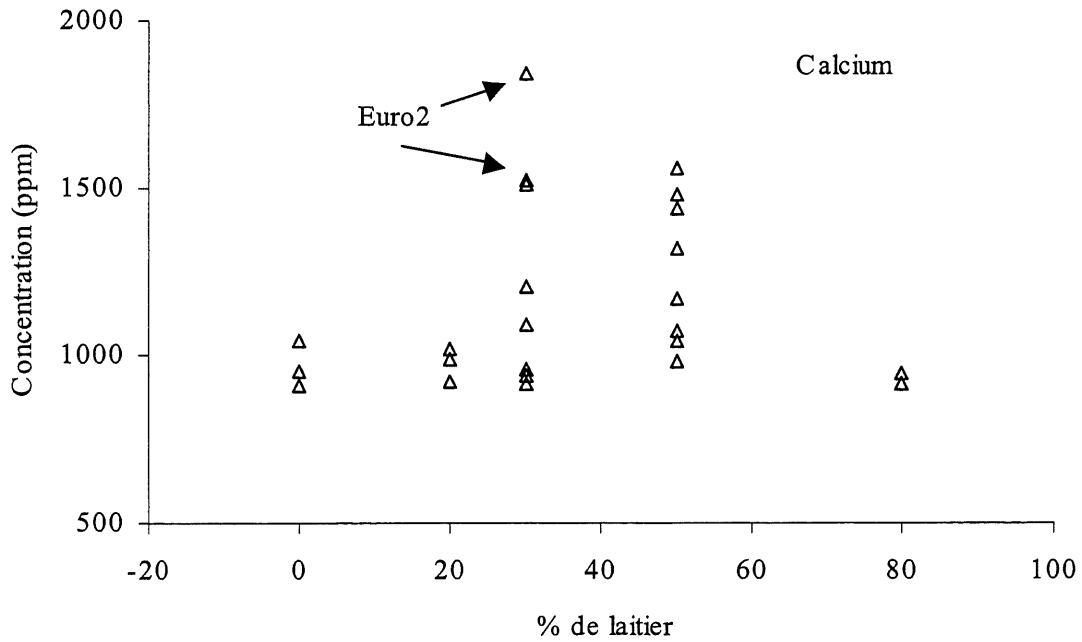


Figure 5.20 Concentration en calcium des solutions en fonction du dosage en laitier des ciments

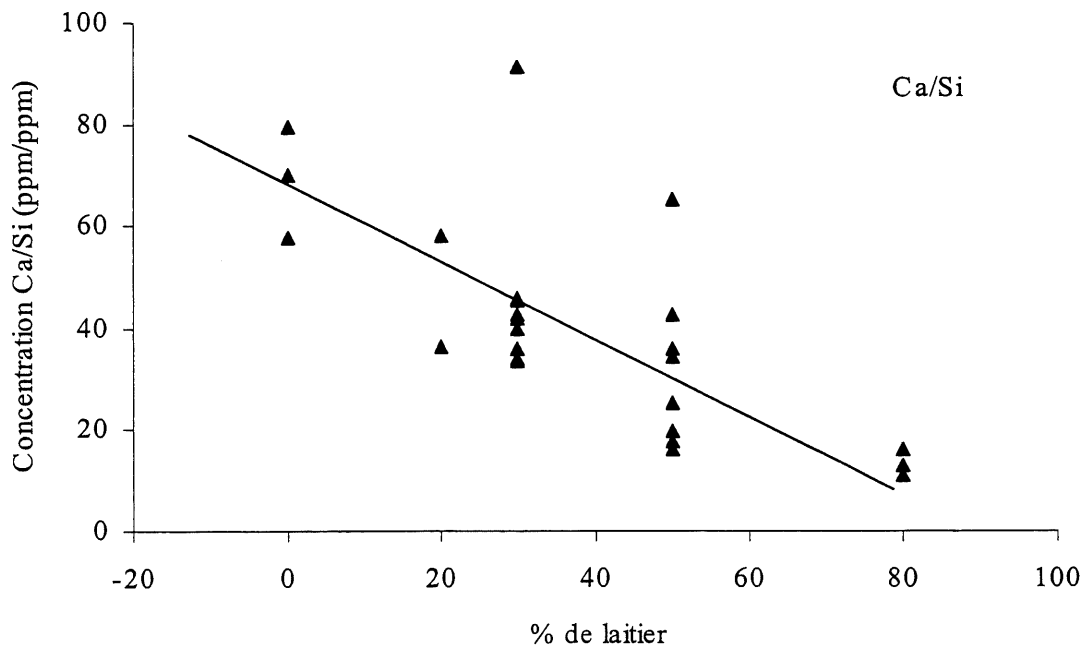


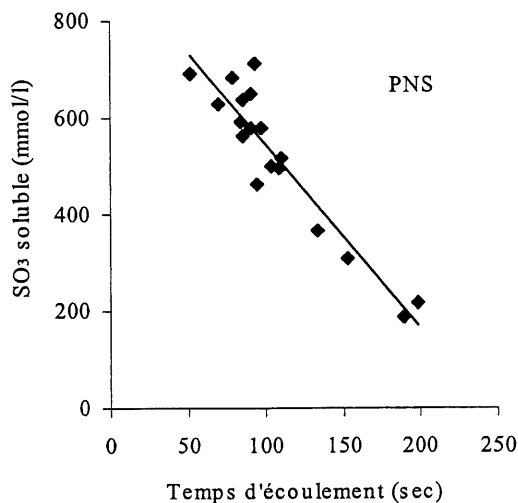
Figure 5.21 Changement du rapport Ca/Si des solutions en fonction de la teneur en laitier des ciments

Relations entre la concentration en différents ions et le temps d'écoulement des coulis

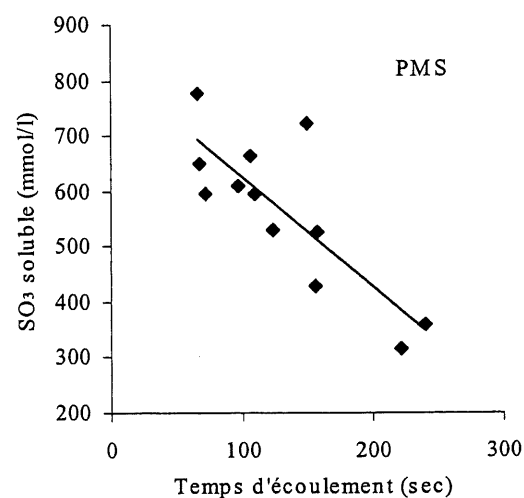
Sur la figure 5.22, nous pouvons voir que plus le temps d'écoulement des coulis augmente, plus la concentration en ions SO_3 solubles dans la solution est faible dans le cas de tous les quatre types de superplastifiants. Le PMA est le moins sensible aux changements de concentration de ces ions, le temps d'écoulement ne change pas beaucoup, de 60 à 120 sec, tandis que dans le cas des superplastifiants sulfonés le temps d'écoulement varie beaucoup dépendant de la concentration en ions SO_3 solubles.

Les superplastifiants à base de sulfonate sont, à cause de groupe actif SO_3 , impliqués dans les réactions concernant les sulfates, il y a une compétition entre le groupe SO_3 du superplastifiant et les ions SO_4^{2-} pour les sites actifs sur le C_3A . Les polymères de ces superplastifiants rentrent également dans la composition d'un produit organo-minéral formé sur la surface de C_3A . Alors, plus il y a des ions SO_4^{2-} dans la solution, moins de superplastifiant est consommé, et il en reste plus pour disperser les particules en solution et augmenter la fluidité.

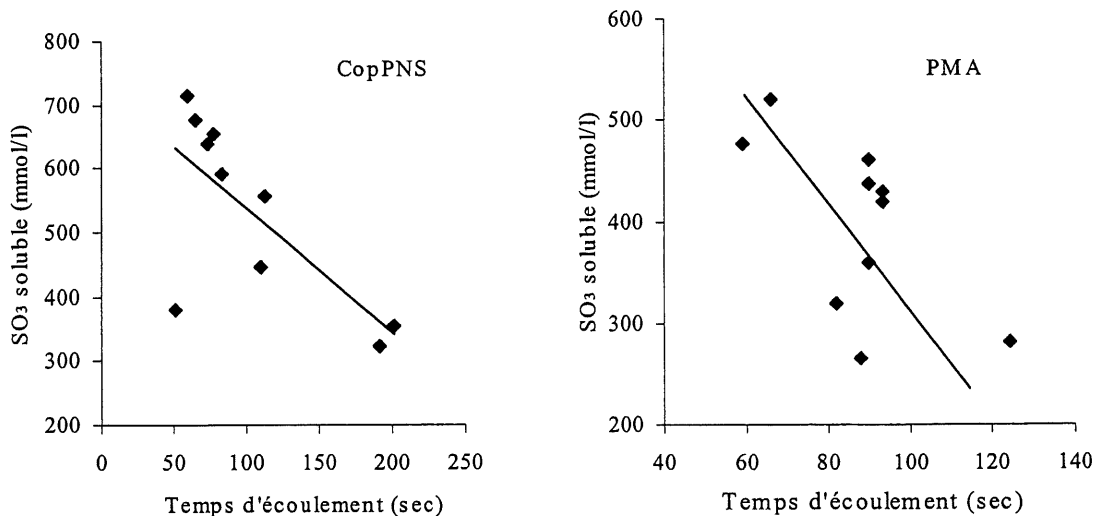
Les travaux de Hanehara et Yamada (1999) et Nawa et coll. (2001) ont montré que la fluidité des coulis préparés avec les superplastifiants à base de l'acide carboxylique est également influencée par l'adsorption de ce superplastifiant sur le C_3A .



a) polynaphtalène sulfonate



b) polymélatamine sulfonate

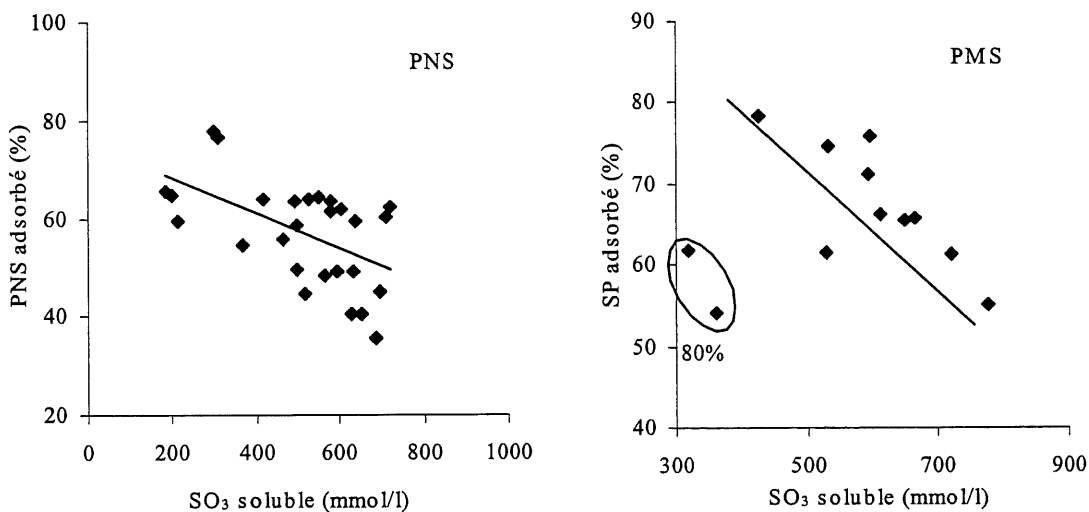


c) copolymère de polynaphtalène sulfonate

d) polyméthacrylate

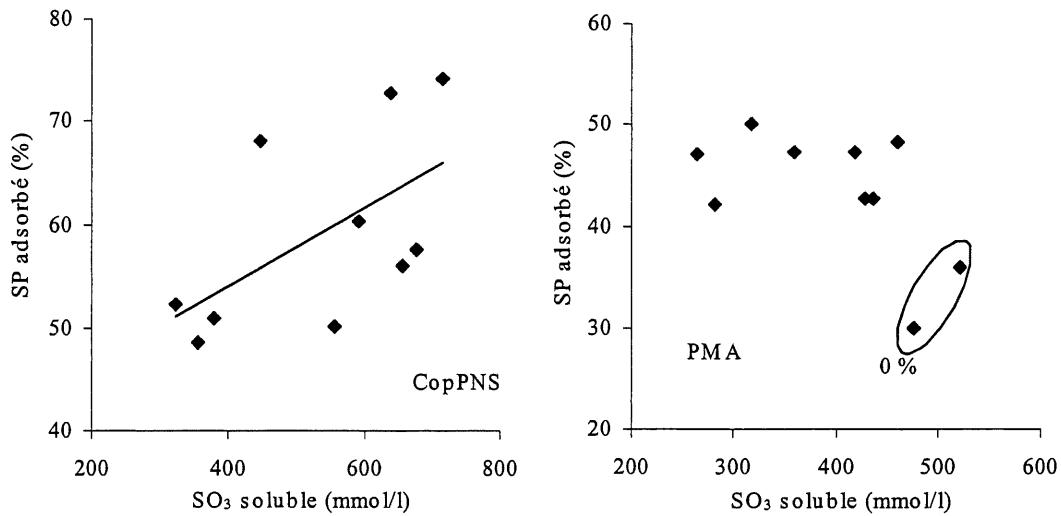
Figure 5.22 Temps d'écoulement des coulis en fonction de la concentration en ions SO₃ solubles

Sur la figure 5.23 nous pouvons voir que l'adsorption du PNS et PMS est fonction de la quantité de soufre soluble exprimée en SO₃ solubles dans la solution. Plus il y en a, moins de superplastifiant est adsorbé, ce qui est tout à fait logique.



a) polynaphtalène sulfonate

b) polyméamine sulfonate



c) copolymère de polynaphtalène sulfonate

d) polyméthacrylate

Figure 5.23 Adsorption des superplastifiants en fonction de la quantité d'ions SO_3 solubles dans la solution interstitielle

Dans le cas du CopPNS, on dirait que la tendance est plutôt contraire, mais comme on ne connaît pas la composition exacte de ce superplastifiant on ne peut pas donner plus d'explications sur ce sujet. Dans le cas du PMA l'adsorption du superplastifiant par les ciments au laitier n'est pas fonction de la concentration en SO_3 soluble. Les raisons pour cela ne sont pas connues et demandent d'autres analyses.

Conclusions concernant la variation des concentrations des différents éléments dans les solutions provenant des deux laitiers

- Les concentrations en éléments Na, K et S sont contrôlées par la dissolution du ciment, tandis que celles des éléments Mg et Si par le laitier.
- Les concentrations en Mg et Si dans les solutions sont élevées et augmentent en fonction de dosage en laitier.
- La concentration en calcium dans toutes les solutions est assez constante montrant qu'il y existe toujours un degré de saturation en ions Ca^{++} .
- Le rapport Ca/Si dans les solutions diminue en augmentant la teneur en laitier dans les ciments.

- **Le temps d'écoulement des coulis à travers le cône Marsh augmente avec la diminution de la concentration en ions SO_3 solubles dans la solution pour tous les quatre types de superplastifiants.**
- **L'adsorption du PNS et PMS est fonction de la quantité d'ions SO_3 solubles dans la solution. Dans le cas du CopPNS, la tendance est plutôt contraire, mais ne connaissant pas la composition exacte de ce superplastifiant, on ne peut pas donner plus d'explications sur ce sujet. Dans le cas du PMA l'adsorption du superplastifiant par les ciments au laitier n'est pas fonction de la concentration en SO_3 soluble. Les raisons pour cela ne sont pas connues et demandent d'autres analyses.**

5.4 Cinétique d'hydratation des ciments au laitier en présence de superplastifiant de différents types

L'utilisation des superplastifiants dans les bétons au laitier est assez récente et il n'y a pas beaucoup d'études faites sur la cinétique d'hydratation de ces ciments en présence de superplastifiant. La calorimétrie adiabatique et la conductivité électrique sont des essais qui donnent beaucoup d'informations sur l'hydratation d'un ciment à jeune âge. Une bonne compréhension des réactions qui se passent dans les premiers temps est d'une importance primordiale pour améliorer les propriétés du béton frais et durci.

La cinétique d'hydratation des ciments au laitier a été étudiée en fonction du dosage en laitier et en fonction du type de superplastifiant. Des pâtes de ciment ont été préparées avec quatre différents types de superplastifiants ayant un rapport Eau/Liant de 0,35. Les ciments contenaient du laitier en différents dosages (20 %, 30 %, 50 % et 80 %).

5.4.1 Calorimétrie adiabatique

Le calorimètre adiabatique utilisé pour mesurer la montée de la température est décrit dans le chapitre 3. Le flux thermique correspondant a été calculé comme la dérivée de la température dans le temps ($\phi = dT/dt$).

La montée de la température mesurée et le flux thermique correspondant des pâtes préparées avec le PNS sont présentés sur la figure 5.24 et la figure 5.25. La longueur de la période dormante caractérisée surtout par l'effet retardateur du superplastifiant est la même dans toutes les pâtes sauf dans la pâte contenant 80 % de laitier où, à cause d'un grand dosage en laitier, les réactions s'effectuent à un très faible degré et la période dormante est plus longue que pour les autres pâtes. Durant la période dormante, la réactivité chimique et le dégagement de chaleur sont faibles. La fin de cette période est caractérisée par la précipitation de la portlandite, c'est le point du début du deuxième pic sur la courbe de flux thermique.

On remarque clairement que le remplacement du ciment par du laitier diminue la cinétique de la réaction d'hydratation durant la prise et le durcissement. Plus le ciment contient du laitier, plus faible est la température développée dans les échantillons. **L'intensité et la longueur de la période d'accélération et de décélération sur les courbes de flux thermique sont directement affectées par le dosage en laitier.**

Durant la période d'accélération, les ions Ca^{2+} et OH^- sont consommés dans la solution par la réaction de précipitation de la portlandite et la dissolution d'autres ions est accélérée. Durant la période de décélération, il y a un entassement des produits d'hydratation entre les grains, ce qui diminue la porosité du système et affaiblit le transport des ions dans l'interface solide-liquide.

Le coulis contenant 20 % et celui contenant 30 % de laitier ont des courbes très semblables témoignant d'un degré d'hydratation semblable durant les premières 24 heures. Dans le coulis contenant 50 % de laitier et surtout dans celui contenant 80 % de laitier la température développée et le flux thermique sont très faibles.

La chaleur dégagée par l'hydratation du ciment accélère également l'hydratation du laitier car l'énergie d'activation du laitier est plus élevée que l'énergie d'activation du ciment seul. Moins il y a de ciment, moins de chaleur sera dégagée et le laitier (mais le ciment également) moins activé par la chaleur.

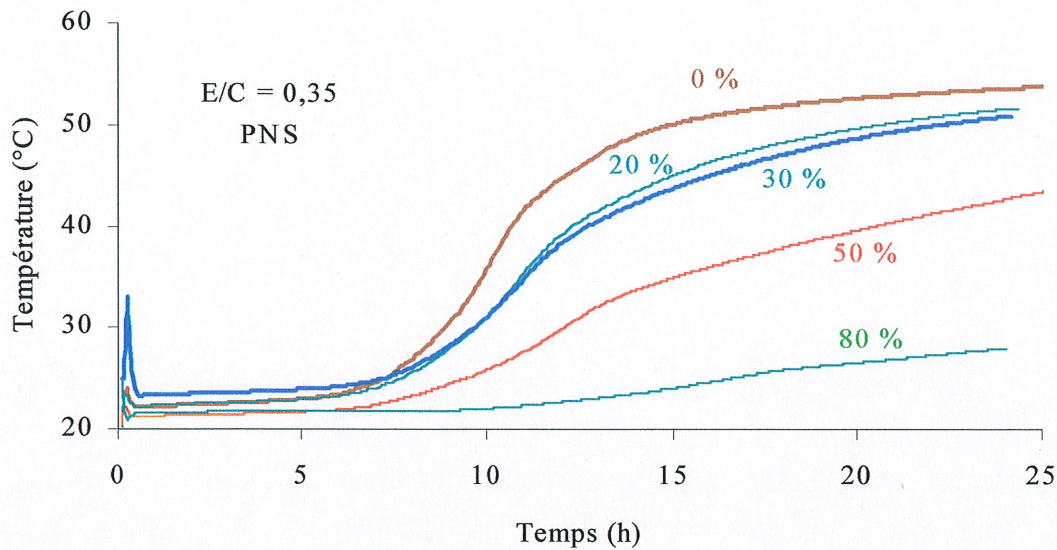


Figure 5.24 Température développée dans les coulis au laitier en présence du PNS

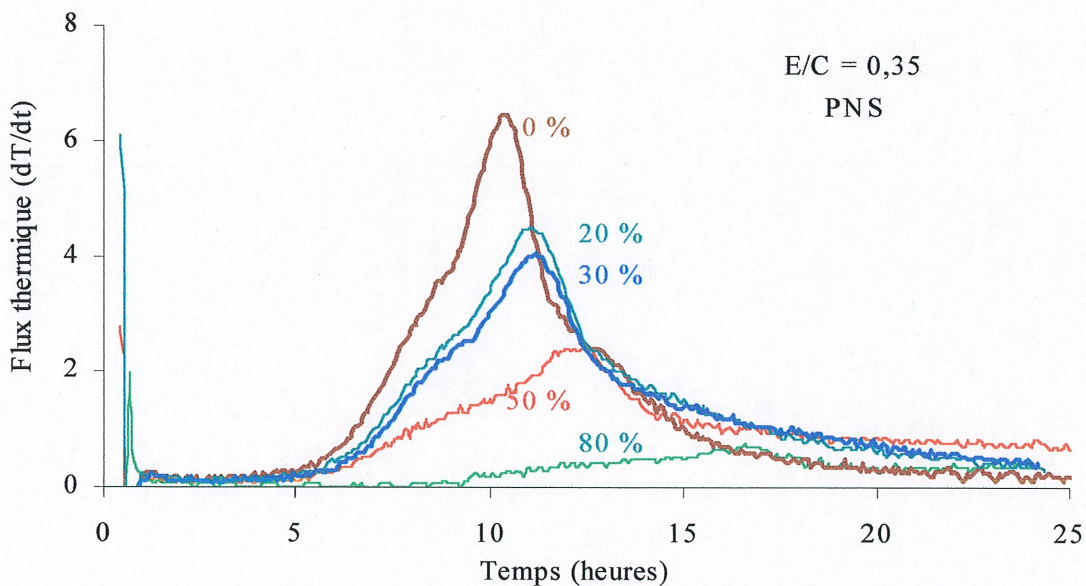


Figure 5.25 Flux thermique des coulis au laitier préparés avec le PNS

La température développée et le flux thermique correspondant des ciments au laitier en présence de la polyméla mine sulfonate (PMS) sont présentés sur les figures 5.26 et 5.27. On peut faire les mêmes observations que dans le cas du PNS, soit :

- il y a un ralentissement de la prise et du durcissement des pâtes en fonction du dosage en laitier,

- l'effet retardateur du superplastifiant, représenté par la longueur de la période dormante, est le même dans les coulis contenant différents dosages en laitier sauf dans le coulis contenant 80 % de laitier,
- dans les pâtes contenant 20 et 30 % de laitier, la cinétique d'hydratation est très semblable.

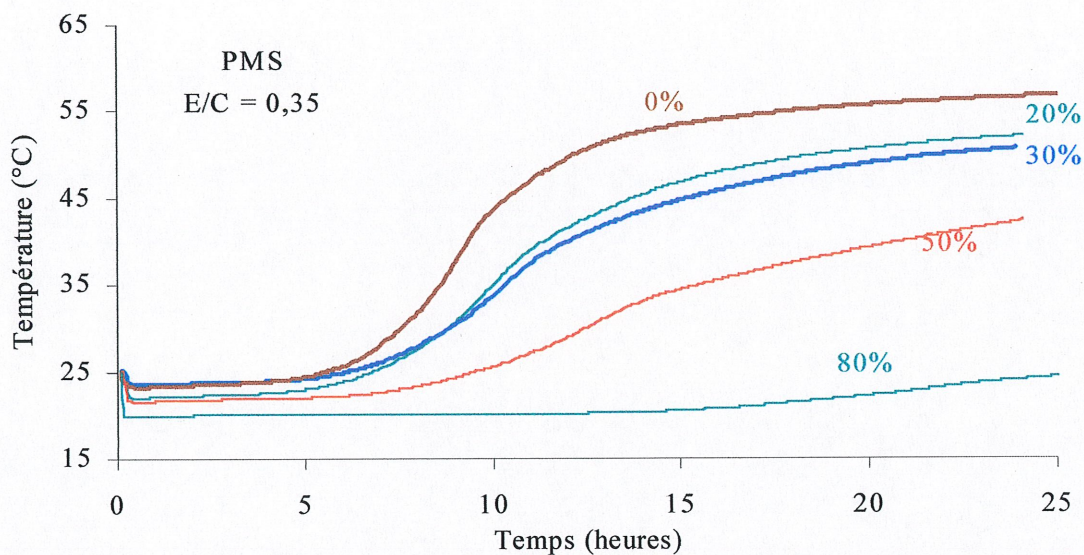


Figure 5.26 Température développée dans les coulis au laitier en présence du PMS

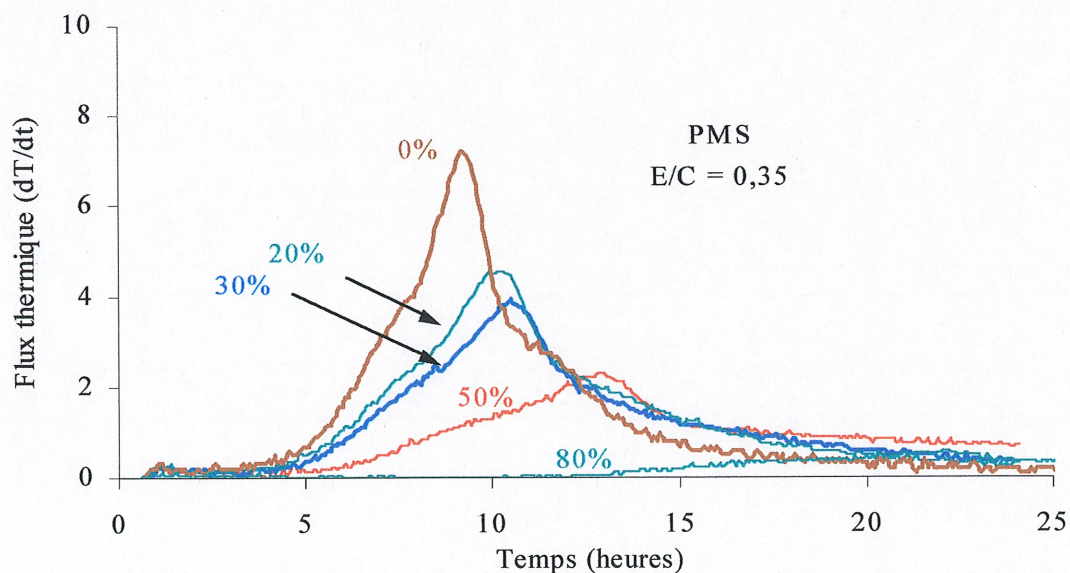


Figure 5.27 Flux thermique des coulis au laitier en présence du PMS

La montée de la température et le flux thermique des pâtes préparées avec le CopPNS sont présentés sur les figures 5.28 et 5.29. On observe un prolongement important de la période dormante de toutes les pâtes en comparant avec les pâtes préparées avec PNS et PMS. La période dormante est de même longueur pour les pâtes contenant jusqu'à 30 % de laitier et plus longue dans les coulis contenant des dosages élevés en laitier (50 et 80 %). Dans les pâtes préparées avec le PNS et le PMS la période dormante a été plus longue seulement pour le coulis contenant 80 % de laitier tandis que les autres pâtes ont eu la même longueur de période dormante.

L'intensité des réactions durant la prise et le durcissement est encore affaiblie en fonction de la teneur en laitier. Dans le cas du ciment contenant 20 % de laitier, la cinétique d'hydratation semble être la même que celle du ciment Portland mais elle est différente de celle contenant 30 % de laitier comme dans le cas de PNS et PMS. C'est bien visible sur la figure 5.29, l'amplitude du flux thermique témoignant sur la vigueur des réactions est plus faible que dans le cas du coulis contenant juste du ciment Portland, mais la prise et le durcissement ne sont pas ralentis comme dans le cas de PNS et de PMS. Dans le cas de la pâte contenant 80 % de laitier, l'hydratation semble être très retardée et presque bloquée, la température ne monte pas du tout pendant les premières 24 heures, elle commence à monter juste après 44 heures, ce qui va être montré plus loin dans le présent chapitre.

Les courbes de la montée de température et du flux thermique des pâtes préparées avec le polyméthacrylate sont présentées sur les figures 5.30 et 5.31. La longueur de la période dormante est la même pour tous les coulis. Les coulis contenant les dosages élevés en laitier ne sont pas retardés comme dans le cas de PNS, de PMS et de CopPNS. Dans la pâte contenant 20 % de laitier, le flux thermique devance même celui du ciment Portland, mais son amplitude maximale est plus faible. L'intensité des réactions durant la prise et le durcissement est fonction de la teneur en laitier des pâtes, plus il y a de laitier plus les réactions durant la période d'accélération et de décélération sont faibles et ralenties.

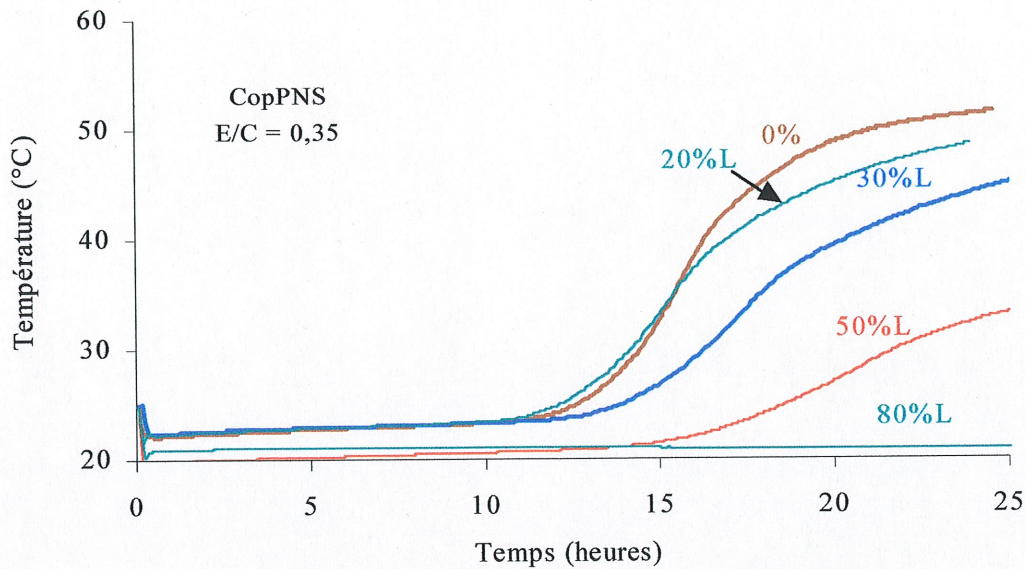


Figure 5.28 Température développée dans les coulis au laitier en présence du CopPNS

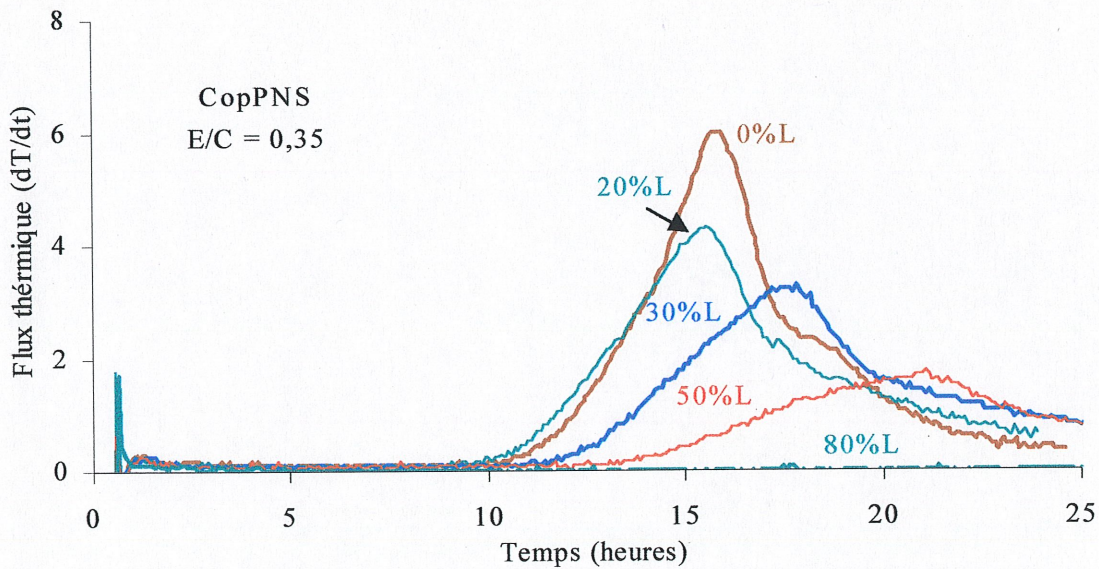


Figure 5.29 Flux thermique des coulis au laitier en présence du CopPNS

Les courbes de la montée de température et du flux thermique des pâtes contenant deux différents laitiers au même dosage (30 et 50 %) et en présence de deux différents superplastifiants, de PNS et de PMA, sont présentées sur les figures 5.32 (pâtes préparées avec PNS) et 5.33 (pâtes préparées avec PMA). Il faut se rappeler que le laitier nord-américain et le laitier européen ont des compositions chimique et minéralogique

différentes (Chapitre 4) et que le laitier européen est plus fin ($540 \text{ m}^2/\text{kg}$) que le laitier nord-américain ($430 \text{ m}^2/\text{kg}$).

Sur les deux figures on peut voir que l'effet de la teneur en laitier dans un ciment est plus important que l'effet des caractéristiques de ces laitiers. Les courbes représentant les ciments contenant les mêmes dosages en laitier sont proches dans le cas des deux superplastifiants, du PNS et du PMA.

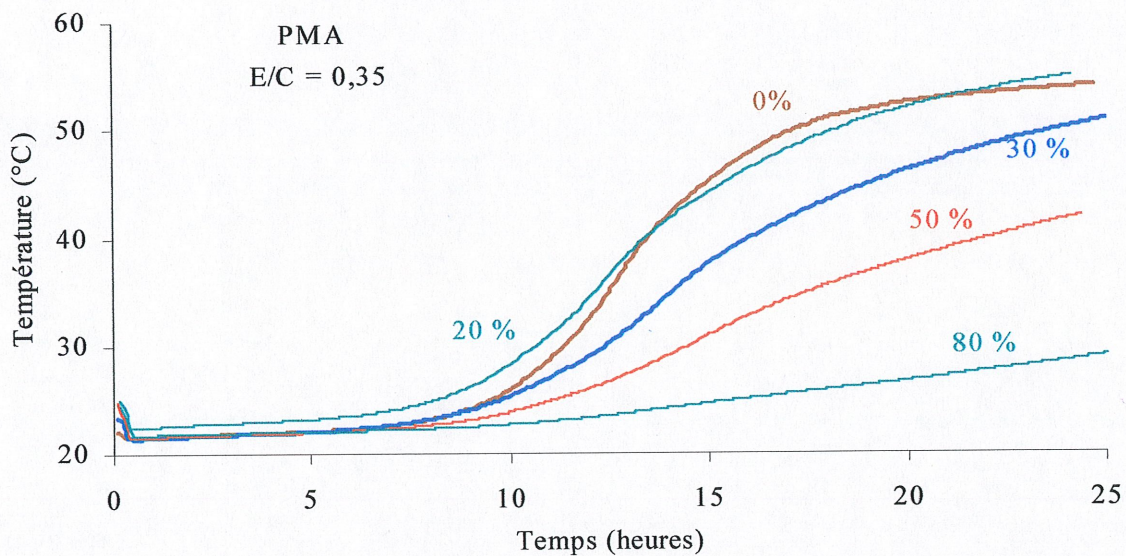


Figure 5.30 Température développée dans les coulis au laitier en présence du PMA

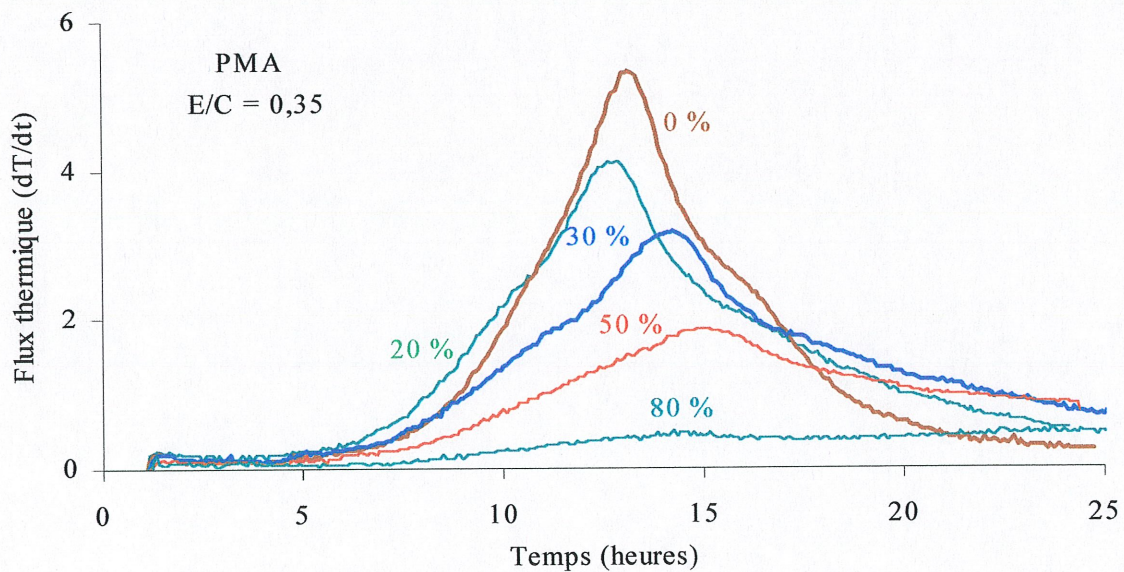


Figure 5.31 Flux thermique des coulis au laitier en présence du PMA

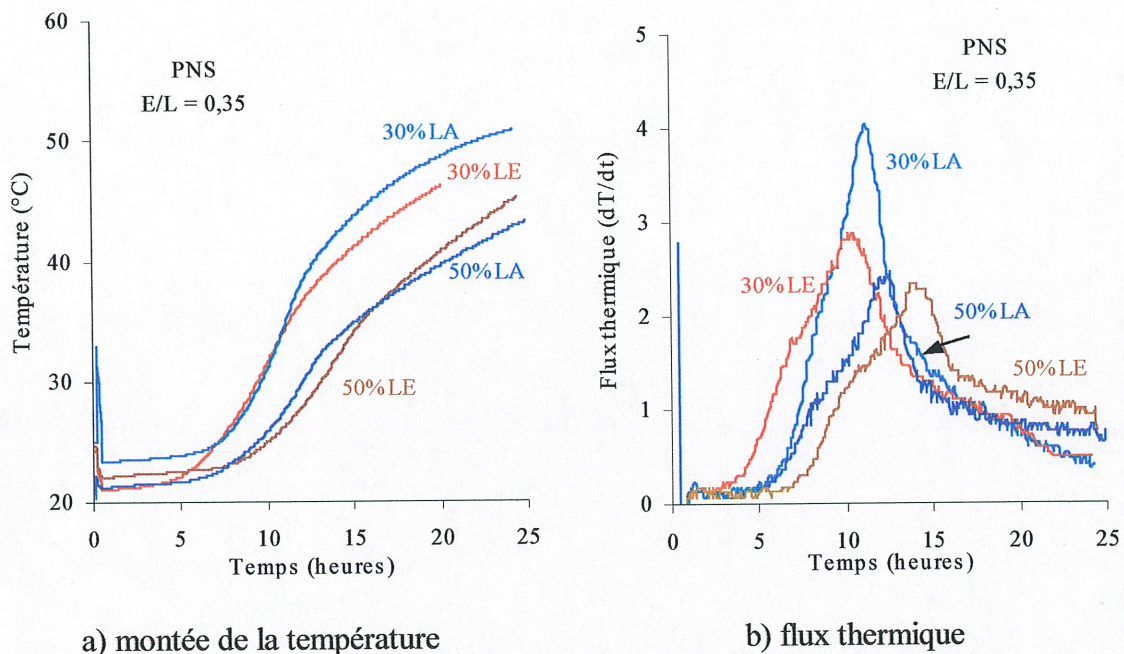


Figure 5.32 Cinétique d'hydratation des coulis contenant deux différents laitiers en présence du PNS

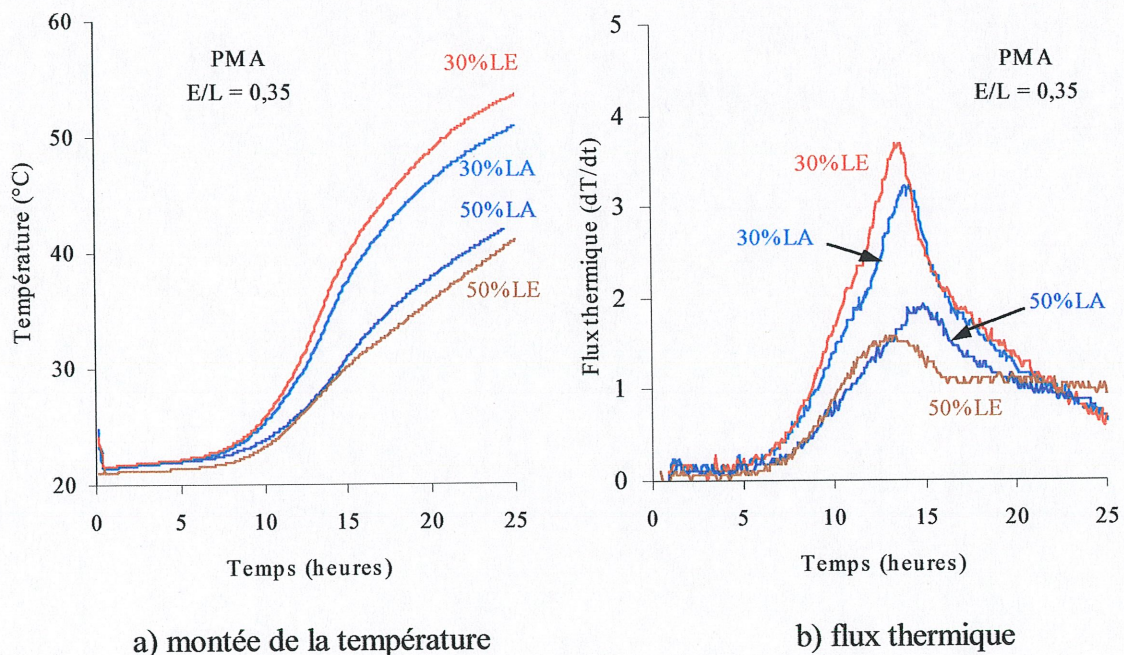


Figure 5.33 Cinétique d'hydratation des coulis contenant deux différents laitiers en présence du PMA

5.4.2 Conductivité électrique des pâtes au laitier

Pour en savoir plus sur la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment contenant différents dosages en laitier, la conductivité électrique des pâtes ($E/L = 0,35$) a été mesurée. Le changement de la conductivité électrique dans le temps peut être relié à l'évolution des modifications chimiques et microstructurales qui changent la pâte liquide en solide. Cette méthode d'analyse combinée à la calorimétrie peut nous donner beaucoup d'informations sur le mécanisme de la réaction d'hydratation d'un ciment.

La conductivité électrique de la solution est fonction de sa concentration ionique qui varie avec la différence entre le degré de la dissolution et le degré de la précipitation. Elle dépend également de la mobilité des ions et de la constante diélectrique de la solution. La constante diélectrique est constante dans la solution diluée, mais elle varie dans les pores capillaires de la pâte de ciment où les molécules d'eau interagissent avec les surfaces.

La conductivité de la pâte dépend des espèces d'ions présents dans la pâte et de leur concentration. Plus la concentration ou la mise en solution des ions est élevée, plus la conductivité est élevée. Et l'inverse, la précipitation des produits d'hydratation diminue la conductivité électrique.

La conductivité électrique de la pâte de ciment permet de déterminer avec précision la durée de la période dormante, c'est le maximum de la courbe de la conductivité qui est toujours bien défini. Le temps d'épuisement du gypse peut également être détecté par cette méthode. Un second maximum ou un changement de pente peut être observé dans ce cas.

La sonde utilisée pour mesurer la conductivité électrique de la pâte est décrite dans le chapitre 3. C'est un produit-maison confectionné selon le travail de S. Roussel (2000). Pour chaque pâte, nous avons utilisé une autre sonde et des variations existent entre l'intensité des mesures prises à cause de légères différences entre les sondes, mais l'allure des courbes obtenues est fiable. Par conséquent, nous allons nous consacrer plus

à commenter l'allure des courbes représentant différents phénomènes qui se passent dans la pâte de ciment et pas leur intensité.

Les courbes de conductivité électrique des pâtes contenant différents dosages en laitier nord-américain préparées avec du polynaphtalène sulfonate sont présentées sur la figure 5.34. Au début, la conductivité augmente rapidement à cause de la dissolution des composants du clinker, du sulfate de calcium et des sulfates alcalins et il y a une précipitation des premiers produits d'hydratation (l'ettringite et le C-S-H gel). Quant au calcium, seule la moitié du calcium dissout participe à la formation du gel de C-S-H, alors la solution s'enrichit en ions calcium. Puisque la portlandite a une vitesse de nucléation lente, la solution se sature en ions calcium et la conductivité du système augmente.

Lorsqu'un niveau critique de la sursaturation par rapport à la portlandite est atteint, la précipitation massive de la portlandite entraîne une baisse de la conductivité, ce qui représente la fin de la période dormante. On remarque que les pics de début de la précipitation de la portlandite sont situés en même temps dans la pâte sans laitier et dans celles contenant 20 et 30 % de laitier. La précipitation commence en même temps, mais elle avance plus rapidement dans la pâte sans laitier témoignant de la vitesse plus élevée des réactions de prise et de durcissement. Dans les pâtes contenant 20 et 30 % de laitier les réactions avancent à la même vitesse, les courbes sont presque superposées, ce qu'on a vu également en observant les courbes de flux thermique (Figure 5.25). La diminution de la conductivité est reliée à l'accumulation des produits d'hydratation entre les grains. Le système devient petit à petit imperméable en dépassant le seuil de percolation (seuil de structuration) qui représente le passage d'un système perméable à un système rigide et non-perméable, ce phénomène est accompagné par une chute rapide de la conductivité électrique. Ceci semble se passer plus rapidement dans la pâte sans laitier que dans les pâtes au laitier et dans les pâtes contenant 20 % et 30 % de laitier en même taux d'avancement.

Dans la pâte contenant 50 % de laitier, la précipitation commence un peu plus tard et avance à faible vitesse, tandis que dans celle contenant 80 % de laitier la précipitation commence beaucoup plus tard, après 17 heures.

Ces résultats confirment les résultats de la calorimétrie et montrent que la cinétique d'hydratation des pâtes au laitier est ralentie en fonction de teneur en laitier.

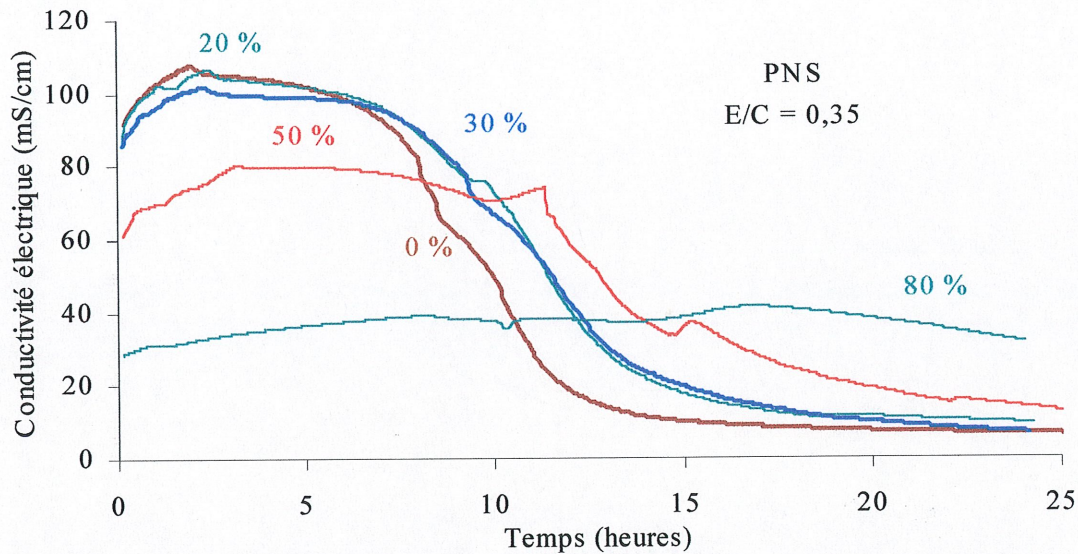


Figure 5.34 Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec PNS

Les courbes de conductivité électrique des pâtes au laitier en présence de la polyméline sulfonate sont présentées sur la figure 5.35. Dans la pâte sans laitier et celle contenant 20 % de laitier, il y a une consommation rapide des ions au début de la précipitation. Dans les pâtes contenant 30 et 50 % de laitier, la précipitation se fait avec une intensité plus faible tandis que dans la pâte contenant 80 % de laitier elle commence très tard, après 20 heures d'hydratation.

Les résultats de la conductivité électrique des pâtes préparées avec le copolymère de polynaphtalène sulfonate sont présentés sur la figure 5.36. L'allure des courbes est très différente de celle des pâtes préparées avec PNS et PMS. Après l'atteinte du maximum de l'activité ionique dans la solution à la fin de la période dormante, il n'y a pas de précipitation massive de la portlandite, mais l'état ionique reste plutôt constant pendant une longue période du temps. La précipitation massive se passe plus tard, après 12-13 heures d'hydratation. Sur les courbes du flux thermique, nous avons pu constater une période dormante très longue. Selon les résultats de la conductivité, il ne s'agit pas d'une

diminution de la dissolution, mais plutôt d'une diminution de la précipitation causée par la présence de ce superplastifiant dans la solution.

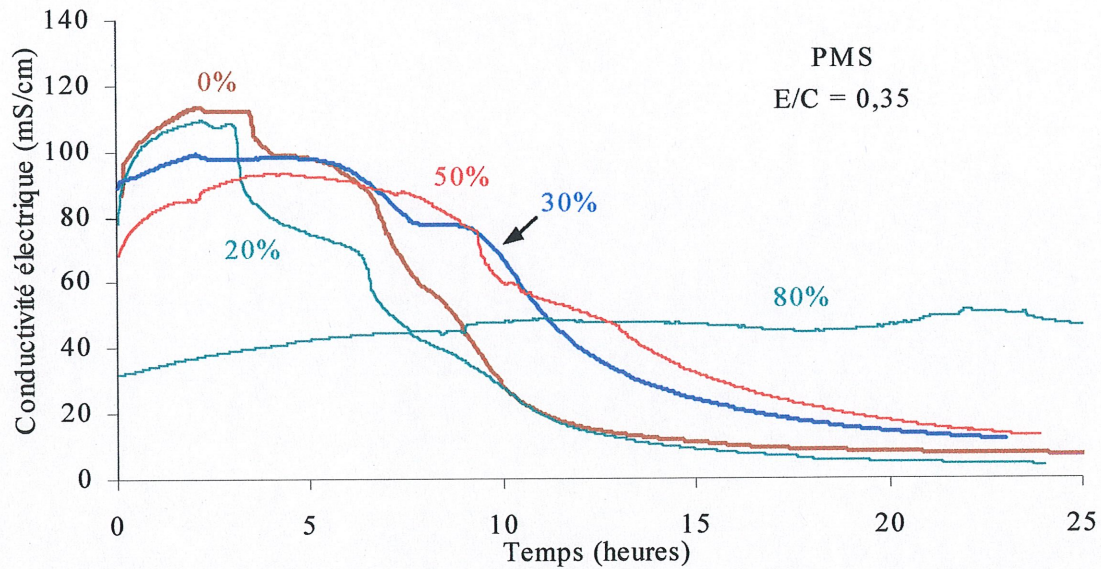


Figure 5.35 Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec PMS

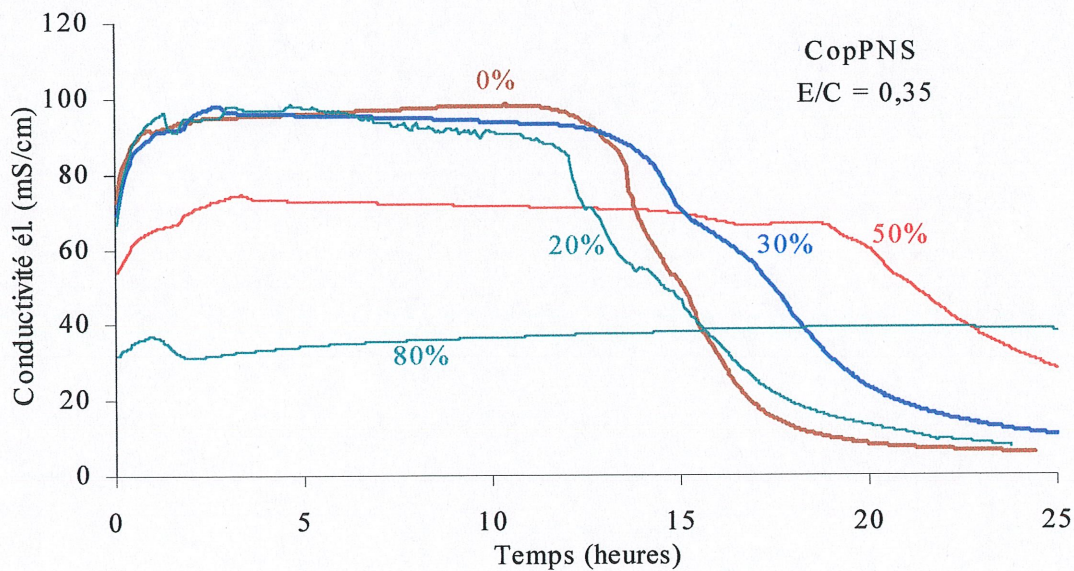


Figure 5.36 Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec CopPNS

Dans la pâte contenant 20 % de laitier préparée avec le CopPNS, la précipitation se produit plus rapidement que dans la pâte sans laitier. L'hydratation du ciment semble

être accélérée un peu en présence de 20 % de laitier. Les particules de laitier agissent probablement comme des sites de précipitation de la portlandite.

Dans la pâte contenant 30 % de laitier, la précipitation commence un peu plus tard que celle dans la pâte sans laitier tandis que celle de la pâte contenant 50 % de laitier est encore plus retardée. Dans la solution de la pâte contenant 80 % de laitier, le pic de début de précipitation massive n'est même pas atteint dans les premières 24 heures d'hydratation. Dans la plupart des pâtes on remarque également l'existence d'un pic faible au début de l'hydratation, témoignant de la précipitation du gypse dans le premier temps.

La conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec le polyméthacrylate (PMA) est présentée sur la figure 5.37. Dans la pâte sans laitier la conductivité électrique augmente jusqu'à une valeur et reste constante pendant une certaine période. La précipitation de la portlandite commence lentement. Il est intéressant de remarquer que la précipitation commence plus tôt dans les pâtes contenant 20 et 30 % de laitier que dans la pâte sans laitier. Alors, dans le cas de ce superplastifiant, il existe également un retard à la précipitation de la portlandite, probablement par la répulsion stérique des polymères dans la solution.

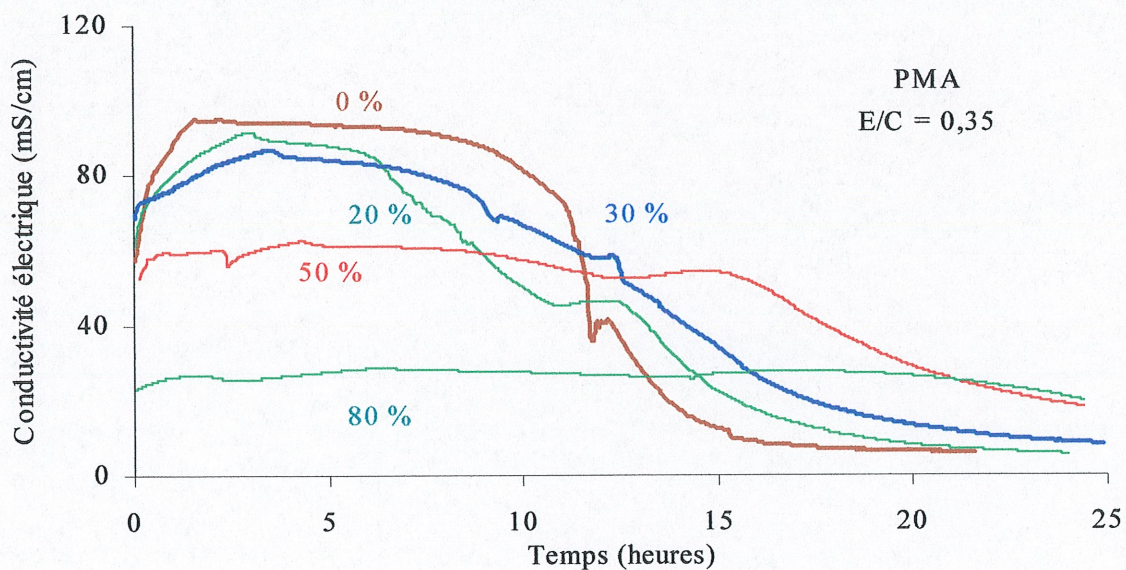


Figure 5.37 Conductivité électrique des pâtes au laitier préparées avec PMA

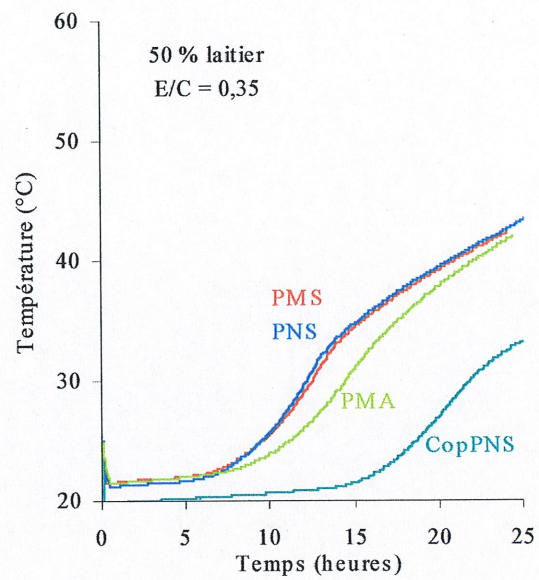
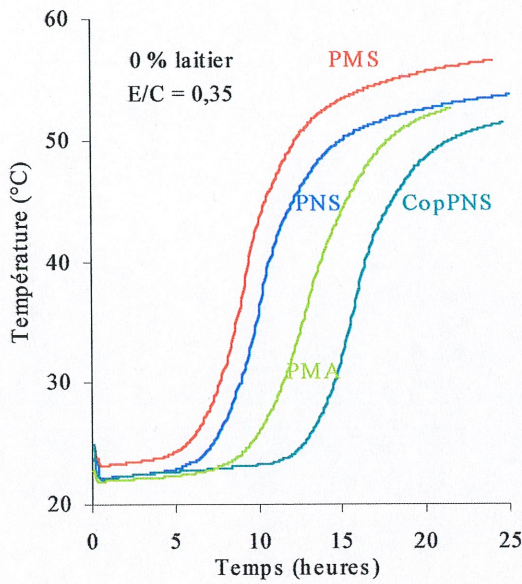
5.4.3 Effet du type de superplastifiant sur la cinétique d'hydratation des ciments au laitier

Pour mieux observer l'effet du type de superplastifiant sur les réactions d'hydratation des pâtes au laitier dans les premières 24 heures, nous avons comparé les résultats de l'analyse calorimétrique (Figure 5.38 et figure 5.39) et de la conductivité électrique (Figure 5.40) des pâtes préparées juste avec le ciment Portland et des pâtes contenant 50 % de laitier. Dans les pâtes contenant 20 % et 30 % de laitier, l'effet du ciment est prédominant tandis que dans celle contenant 80 % de laitier, l'effet du laitier prédomine. Nous avons décidé alors d'observer les résultats de la pâte contenant 50 % de laitier pour voir les interactions entre le ciment et le laitier en présence des différents types de superplastifiant. Le dosage en superplastifiant utilisé a été celui déterminé au point de saturation.

Si on observe en même temps les trois figures des pâtes sans laitier, la longueur de la période dormante est la même pour la polymélamine sulfonate et polynaphtalène sulfonate, mais l'intensité de la réaction par la suite est plus forte dans la pâte contenant du PMS. La courbe du flux thermique commence à monter tout de suite tandis que celle du PNS monte plus lentement dans les premiers temps. Sur la courbe de la conductivité de la pâte préparée avec le PMS on remarque qu'il y a une précipitation rapide dans la solution à la fin de la période dormante, ce qui explique la montée rapide du flux thermique.

Dans les pâtes préparées avec le PMS et le PNS à la fin de la période dormante, il y a une précipitation massive des produits d'hydratation, tandis que dans les solutions avec PMA et CopPNS, après un maximum atteint, il n'y a pas de précipitation mais plutôt le maintien d'un état plus ou moins constant représenté par un plateau qui est causé par un retard de la précipitation de la portlandite par ces deux superplastifiants.

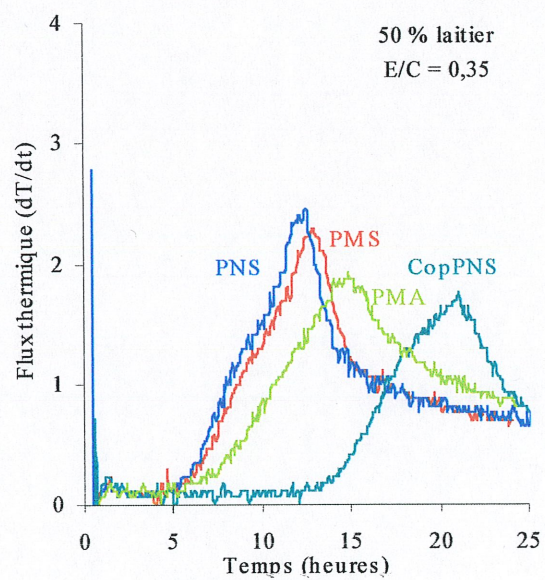
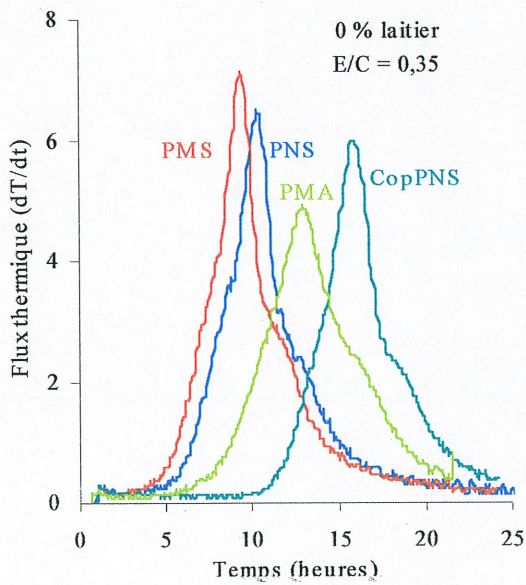
Le PMA retarde moins l'hydratation, la période dormante est plus courte que celle de la pâte préparée avec le CopPNS. La période dormante de la pâte préparée avec ce superplastifiant est très longue (10 heures), mais une fois l'hydratation commencée, elle avance avec une bonne intensité.



a) pâtes préparées sans laitier

b) pâtes contenant 50 % de laitier

Figure 5.38 Montée de la température des pâtes préparées avec quatre types de superplastifiant



a) pâtes préparées sans laitier

b) pâtes contenant 50 % de laitier

Figure 5.39 Flux thermique des pâtes préparées avec quatre types de superplastifiant

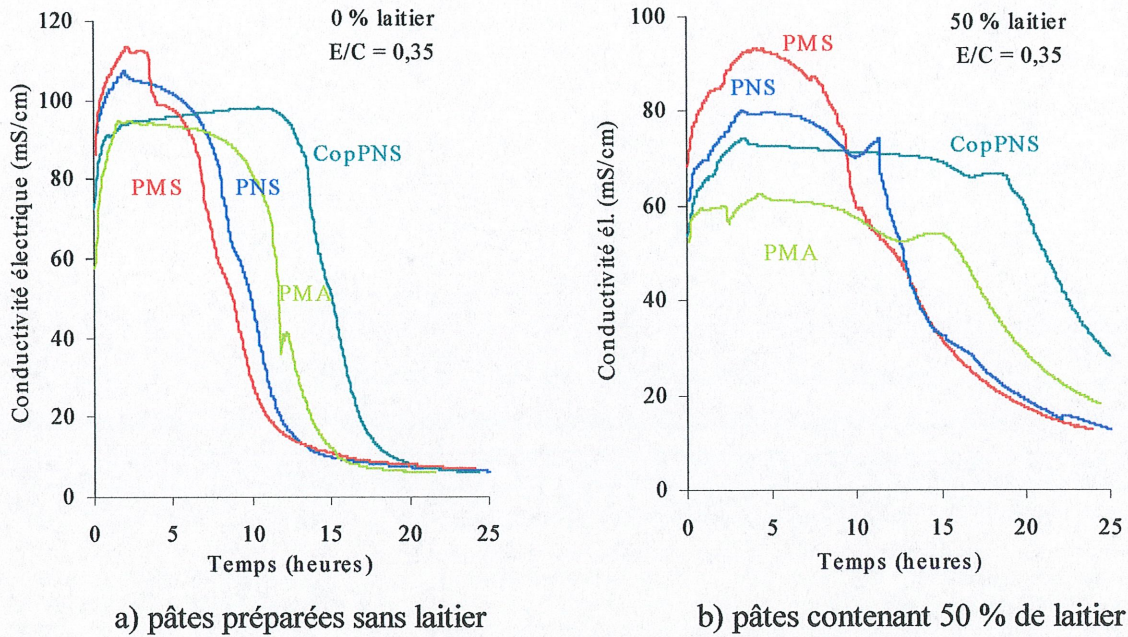


Figure 5.40 Conductivité électrique des pâtes préparées avec quatre types de superplastifiant

Pour les pâtes contenant 50 % de laitier, la tendance est très semblable à celle des pâtes sans laitier. Les superplastifiants PNS et PMS ont des courbes de température et de flux thermique superposées et l'hydratation avance avec une même intensité. Les résultats de la conductivité électrique indiquent qu'à la fin de la période dormante, il y a une précipitation massive des produits d'hydratation, tandis que dans les deux autres pâtes préparées avec PMA et CopPNS, la consommation des ions est beaucoup moins faible jusqu'au phénomène représenté par une augmentation de la conductivité électrique, témoignant d'une dissolution après laquelle il y a une précipitation massive dans la solution, la conductivité électrique diminue et revient à sa valeur stable de la solution avant ce phénomène. L'apparition du même phénomène est également bien visible sur la courbe de la pâte préparée avec PNS et moins sur la courbe de la pâte préparée avec PMS. Il est intéressant de remarquer que ce phénomène n'est pas remarqué dans les pâtes contenant juste le ciment Portland.

Le même phénomène est parfois observé dans certains ciments. Selon Vernet (1992) ceci est dû à la réaction du C_3A qui n'a pas réagi après l'épuisement du gypse et à

la sortie des alcalis dans la solution. L'ettringite étant une phase métastable se décompose et sert de source d'ions SO_4^{2-} qui vont former le monosulfoaluminate avec le C_3A nonhydraté.

L'apparition de ce phénomène dans les pâtes au laitier et son absence dans les pâtes contenant juste du ciment Portland nous donne l'idée que ce pic de la conductivité électrique peut être dû à l'hydratation du laitier activé par les alcalis, les sulfates et la chaux disponible à ce degré d'hydratation du ciment. Avant la prise du ciment il n'y a pas beaucoup de portlandite dans la pâte, mais après la prise il y en a, ce qui pourrait activer l'hydratation du laitier. La sortie des alcalis en solution à partir du C_3A qui n'a pas réagi et des ions SO_4^{2-} disponibles à partir de la décomposition de l'ettringite ensemble avec la portlandite pourrait réunir toutes les conditions pour un déclenchement de l'hydratation du laitier. Sur les courbes de flux thermique nous pouvons voir qu'après un premier pic associé à l'hydratation des silicates du ciment, le degré de la réaction ne semble pas s'atténuer et elle continue avec une intensité plus faible mais constante jusqu'à la fin des essais à 24 heures.

Pour les pâtes contenant 80 % de laitier, les essais de la calorimétrie (Figure 5.41) et de la conductivité électrique (Figure 5.42) ont été effectués pendant plus longtemps (pendant 3-4 jours), justement pour voir la réaction complète. On constate qu'il y a évidemment une réaction exothermique importante après la première réaction de l'hydratation des silicates du ciment. Après le premier pic du flux thermique associé à l'hydratation des silicates du ciment, on remarque l'existence d'une bosse importante qui présente un maximum peu de temps après le premier pic et qui baisse très lentement en intensité prolongeant sa durée pour longtemps. Dans le cas des pâtes préparées avec les PNS, PMS et PMA le maximum est atteint avant 24 heures et la réaction se stabilise après 80 heures (plus que 3 jours) tandis que dans le cas de la pâte préparée avec CopPNS elle est extrêmement retardée, elle commence après 60 heures.

Les courbes de la conductivité électrique montrent également la présence du même phénomène. Les pics importants apparaissent après 20 heures d'hydratation dans le cas du PMS, PNS et PMA et après 60 heures dans le cas de CopPNS après lesquels il y a une précipitation massive des produits d'hydratation.

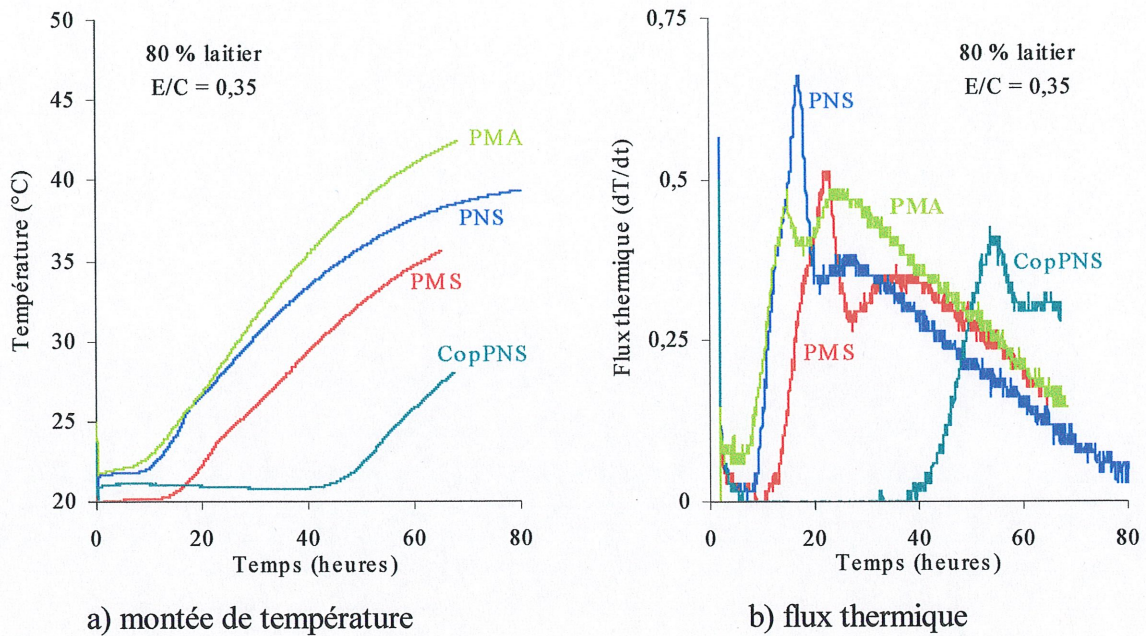


Figure 5.41 Montée de la température et flux thermique des pâtes contenant 80 % de laitier préparées avec quatre types de superplastifiant

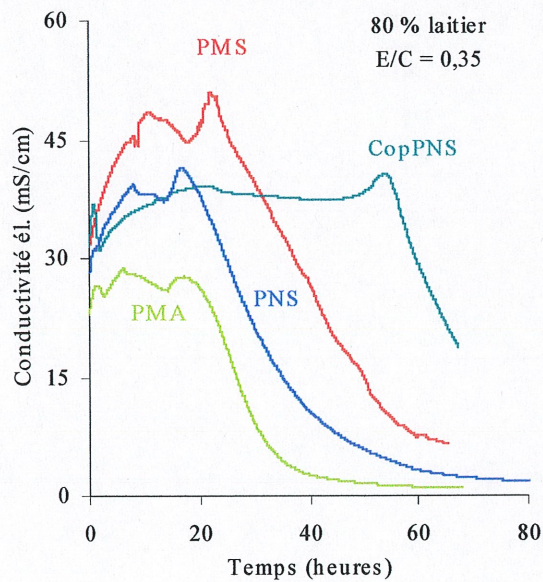


Figure 5.42 Conductivité électrique des pâtes contenant 80 % de laitier préparées avec quatre types de superplastifiant

Plus il y a de laitier dans le ciment, plus ce phénomène est visible sur les courbes, alors il est probablement dû aux réactions d'hydratation du laitier. Les ions SO_4^{2-} et alcalis ainsi que la quantité faible de la portlandite formée déclenchent l'hydratation du laitier. Une fois l'hydratation du laitier déclenchée, elle continue sans avoir besoin des activateurs. Son intensité est accélérée avec le rapport Eau/Liant faible et égal à 0,35. À cause d'une bonne dispersion des particules à l'aide des superplastifiants, une grande surface des particules est exposée au mouillage et à la dissolution, ce qui également accélère la réaction d'hydratation du laitier.

Après le contact du laitier avec de l'eau une couche mince se forme immédiatement sur la surface, ce qui gêne la pénétration d'eau sur la surface du laitier et la dissolution des ions du laitier. Pour continuer l'hydratation du laitier il est inévitable à rajouter un activateur qui transforme cette membrane en membrane perméable. Une fois le laitier activé, son hydratation avance sans activateur avec émission d'ions SiO_4 et AlO_6 par l'attaque des ions OH^- .

Wu et coll. (1990) ont également remarqué l'existence du troisième pic sur la courbe de flux thermique des pâtes au laitier et l'ont attribué à l'hydratation du laitier. Richardson et Groves (1992) ont également détecté l'existence de deuxième pic sur la courbe de flux thermique de la pâte contenant 50 % de laitier qu'ils ont attribué, d'après les résultats de l'analyse thermique et les observations à l'aide de microscope électronique à balayage, à la formation de l'ettringite secondaire en longues aiguilles.

Dans nos résultats ce pic, ou plutôt la bosse, est remarqué dans les pâtes contenant les dosages élevés en laitier (50 % et 80 %). Il est possible que cette bosse soit masquée dans les pâtes contenant moins de laitier par les pics principaux de l'hydratation des silicates et des aluminates du ciment.

Selon Uchikawa et coll. (1987) et Richardson et Groves (1992) le laitier peut également accélérer l'hydratation de l'alite dans la phase I d'hydratation par la consommation des ions Ca^{2+} provenant de la dissolution de l'alite. Le laitier consomme

aussi des ions SO_4^{2-} , ce qui accélère leur dissolution et l'accélération de l'hydratation de la phase interstitielle en présence du Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

Selon Totani et coll. (1980) l'hydratation de l'alite dans la région III est accélérée dans les coulis contenant les dosages élevés en laitier par l'effet des nombres des sites de précipitation et l'augmentation de l'espace d'hydratation.

5.4.4 Conclusions sur la cinétique d'hydratation des ciments au laitier en présence de quatre différents types de superplastifiant

À partir des résultats de la calorimétrie adiabatique et la conductivité électrique, nous pouvons tirer les conclusions suivantes sur la cinétique d'hydratation des ciments au laitier en présence de quatre types de superplastifiants :

- La longueur de la période dormante des pâtes au laitier est caractérisée surtout par l'effet retardateur du superplastifiant, mais dans les pâtes contenant 80 % de laitier l'effet d'un grand dosage en laitier est prédominant.
- Le remplacement du ciment par du laitier diminue la cinétique de la réaction d'hydratation durant la prise et du durcissement. L'intensité et la longueur de la période d'accélération et de décélération sont directement affectées par le dosage en laitier.
- La cinétique d'hydratation des ciments contenant 20 et 30 % de laitier en présence de PNS et PMS est très semblable.
- La cinétique d'hydratation du ciment contenant 20 % de laitier en présence du CopPNS et du PMA semble être proche de celle du ciment Portland et pas de celle contenant 30 % de laitier comme dans le cas de PNS et PMS.
- Le CopPNS a un effet retardateur très prononcé, la longueur de la période dormante est importante surtout dans le cas des ciments ayant des dosages élevés en laitier (50 et 80 %). Selon les résultats de la conductivité il s'agit probablement d'une gêne de la précipitation causée par la présence de ce superplastifiant dans la solution.
- Le polyméthacrylate gêne également la précipitation de la portlandite probablement par la répulsion stérique des polymères dans la solution.

- L'effet de la teneur en laitier sur la cinétique d'hydratation du ciment est plus important que l'effet des caractéristiques des deux laitiers évalués.
- Un phénomène thermique représenté également par une bosse sur la courbe de la conductivité est remarqué dans les pâtes contenant les dosages élevés en laitier. Ce phénomène est dû probablement à l'hydratation du laitier activé par les alcalis, les sulfates et la chaux du ciment.

CHAPITRE 6

ÉTUDE SUR BÉTONS AU LAITIER

6.1 Introduction

Une grande partie de notre recherche a été consacrée à l'étude des propriétés des bétons contenant du laitier. Le comportement rhéologique, l'entraînement d'air, le temps de prise, la résistance en compression et la durabilité des bétons (la perméabilité aux ions chlore, la résistance au gel-dégel et à l'écaillage, et le retrait endogène) ont été étudiés en fonction de dosage et de la sorte de laitier et du type de superplastifiant. Les résultats obtenus sur des ciments composés préparés au laboratoire ont été comparés avec les résultats obtenus sur trois ciments au laitier commerciaux.

La composition des bétons préparés de rapport $E/L = 0,35$ est présentée dans le tableau 6.1. Deux laitiers ont été utilisés, le laitier nord-américain et le laitier européen ayant des caractéristiques présentées dans le chapitre 4.

Au total, quatre superplastifiants différents ont été utilisés. Dans le cas du polynaphtalène sulfonate et du polyméthacrylate, une étude complète du comportement de ces bétons a été effectuée en fonction du dosage massique de laitier nord-américain (LA). Les ciments au laitier contenaient 20 %, 30 %, 50 % ou 80 % de laitier, tandis que dans le cas de la polymélamine sulfonate et du copolymère de polynaphtalène sulfonate les bétons ont été préparés avec les ciments contenant 30 % ou 50 % de laitier. Les mêmes dosages ont été utilisés pour les bétons préparés avec le laitier européen (LE). Tous les bétons au laitier contenaient 5 % de fumée de silice en addition pour améliorer les résistances à jeune âge et pour évaluer l'effet de la fumée de silice sur certaines propriétés du béton frais et durci, un béton ne contenant que 5 % de fumée de silice a été également préparé avec le polynaphtalène sulfonate. Un béton sans laitier a été préparé avec chacun des superplastifiants pour nous servir de référence. La procédure de malaxage des bétons est décrite dans le chapitre 3.

Les paramètres visés du béton frais ont été les suivants :

- un affaissement de 240 ± 10 mm à 10 min
 - une teneur en air entraîné de 5 à 7 % à 90 min.
-

TABLEAU 6.1 COMPOSITION DES BÉTONS

E/L	0,35
Eau (kg/m ³)	158
Liant (ciment T10 + laitier) (kg/m ³)	450
Fumée de silice (kg/m ³)	22,5
Sable SSS (kg/m ³)	650
Pierre 14 mm lavée SSS (kg/m ³)	1050
Masse volumique théorique (kg/m ³)	2330
Quantité de superplastifiant	variable

Le dosage en superplastifiant ajouté dans les bétons a été celui déterminé à l'aide de cône Marsh au point de saturation diminué de 10-15 % étant donné que l'ajout du superplastifiant dans les bétons a été fait 90 sec après le contact entre le ciment et l'eau. Quand la consistance du béton semblait être très visqueuse pendant le malaxage et qu'on avait des doutes sur l'obtention d'un affaissement de 240 ± 10 mm à 10 min, un essai préliminaire d'affaissement a été fait durant la séquence de malaxage et une certaine quantité de superplastifiant a été rajoutée dans le béton si nécessaire.

Certains bétons ont eu un affaissement un peu plus élevé que 240 ± 10 mm mais étant donné leur très bonne consistance et l'absence de ressuage et de ségrégation, nous n'avons pas jugé utile de les reprendre. Pour contrôler la température du béton après le malaxage, nous avons utilisé de l'eau à une température de 15 ± 1 °C lors du malaxage de sorte que la température du béton à la fin de son malaxage était égale à 19 ± 1 °C.

6.2 Étude du comportement rhéologique des bétons au laitier

Les superplastifiants améliorent le comportement rhéologique des bétons. Toutefois, les problèmes de fluidité, comme la perte excessive de fluidité, peuvent être causés par une incompatibilité entre un superplastifiant et un ciment. Nous avons

consacré cette partie d'étude à l'approfondissement des connaissances du comportement rhéologique des bétons de faible rapport E/L préparés avec différents dosages en laitier avec quatre différents types de superplastifiant dans le but d'en savoir un peu plus sur la compatibilité entre les ciments au laitier et les superplastifiants qui sont un polynaphtalène sulfonate, une mélamine sulfonate, un copolymère de polynaphtalène sulfonate et un polyméthacrylate.

La compatibilité entre le superplastifiant et le ciment est d'une importance primordiale dans la production du béton. Elle peut être manifestée avec une perte de la maniabilité dès les premières minutes ou avec une chute prématurée de la maniabilité avant la mise en place du béton. C'est un sujet très complexe car il y a beaucoup de facteurs qui influencent cette compatibilité, comme la composition chimique du ciment et la composition chimique du superplastifiant qui cachent beaucoup d'autres facteurs très importants pour un bon contrôle du comportement du béton. Le ciment en lui-même est un matériau polyphasique, contenant plusieurs phases majeures (C_3S , C_3A , C_4AF et C_2S), qui peuvent être présentes chacune sous plusieurs formes ayant différente réactivité, et plusieurs phases mineures très réactives (sulfates de calcium, sulfates alcalins, chaux libre) qui également peuvent être présentes sous différentes formes de réactivité très différente. D'un autre côté, le superplastifiant contient des polymères de différente masse molaire ayant des effets différents sur son efficacité de dispersion et, également, des variations en nombre des groupes actifs SO_4^{2-} . Quand on ajoute que tous ces paramètres agissent en même temps et qu'il y a des interactions entre eux, on comprend toute la complexité du problème.

Généralement dans la littérature on dit que les bétons aux ajouts minéraux ont un meilleur comportement rhéologique que les bétons préparés avec du ciment Portland à cause de la forme sphérique des grains de certains ajouts ou de la plus faible réactivité des ajouts minéraux. Il faut dire que les études entreprises sur ce sujet ne sont que très partielles et peu complètes, entre autres elles ont surtout été effectuées au rapports E/C élevés, c'est-à-dire sans superplastifiant. Le comportement rhéologique des bétons au laitier préparés avec des superplastifiants a été peu étudié.

Les propriétés du béton frais qui ont été mesurées 10, 30, 60 et 90 min après le malaxage sont les suivantes :

- l'affaissement (ASTM C143),
- la quantité d'air entraîné et la masse volumique (ASTM C231),
- le seuil de cisaillement et la viscosité à l'aide d'un rhéomètre à béton.

La mesure de la masse volumique du béton frais a été aussi mesurée pour confirmer la quantité d'air mesurée à l'aide de l'airmètre. Tous les échantillons sur lesquels nous avons étudié les propriétés du béton durci ont été prélevés après les essais effectués à 90 min.

6.2.1 Perte de l'affaissement des bétons au laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant

Un béton qui peut être mis en place et serré correctement est considéré comme ayant une bonne maniabilité (Neville, 2000). C'est une propriété qui évolue dans le temps et qui est toujours difficile à quantifier. Il existe plusieurs essais pour évaluer la maniabilité, la mesure d'affaissement est l'essai le plus couramment utilisé car il est très simple. En Amérique du Nord il est normalisé dans la norme ASTM C143.

L'affaissement d'un béton à faible rapport E/L est très sensible à tous les changements dans la composition du béton, à toute variation de la quantité d'eau (variation de l'humidité du gros granulat et du sable), de la quantité de superplastifiant (une légère augmentation peut provoquer de la ségrégation et du ressuage et une légère diminution de grandes pertes d'affaissement dans le temps) ou enfin à toute variation de la quantité d'air entraîné. L'affaissement des bétons à haute performance est aussi sensible à la composition chimique et à la forme des grains des ajouts cimentaires, à leur réactivité et à leur distribution granulométrique.

a) Perte d'affaissement des bétons au laitier en présence de polynaphtalène sulfonate (PNS)

La perte d'affaissement jusqu'à 90 min du béton sans ajouts minéraux, des bétons contenant différents dosages de laitier nord-américain (LA) et du béton contenant 5 % de fumée de silice est présentée en figure 6.1. On remarque que le béton sans ajouts

minéraux et le béton contenant 5 % de fumée de silice ont eu les pertes d'affaissement les plus faibles. Les bétons contenant du laitier ont surtout présenté des pertes de maniabilité entre 60 et 90 min. À 60 min les affaissements de ces bétons se situaient entre 170 à 205 mm, ce qui est très bon. Par contre à 90 min ils se situaient entre 90 à 110 mm, ce qui représente une chute très nette par rapport à l'affaissement mesuré à 60 min. De tels affaissements peuvent quand même être considérés comme suffisants pour assurer une bonne mise en place de ces bétons.

La quantité de superplastifiant ajoutée dans chacun de ces bétons est présentée dans le tableau 6.2. On remarque une légère diminution du dosage en superplastifiant quand on augmente le dosage en laitier jusqu'à 50 % de laitier. Par contre, il nous a fallu augmenter légèrement le dosage en superplastifiant dans le béton contenant 80 % de laitier. Nous avons alors obtenu un affaissement initial un peu plus élevé mais dans ce cas aussi une perte d'affaissement à 90 min a été notée.

Selon Jiang et coll. (2000), la perte d'affaissement des bétons préparés avec PNS est gouvernée par l'adsorption du PNS et l'adsorption par la quantité des ions SO_4^{2-} disponibles dans la solution dans les premières minutes d'hydratation.

Dans le chapitre 5, nous avons vu que la fluidité des coulis diminuait avec la diminution de la quantité SO_3 dans la solution (Figure 5.22), qui menait à une adsorption excessive du superplastifiant et la perte de la maniabilité.

Les bétons contenant du laitier européen (LE) ont été préparés plus tard que les bétons contenant du laitier nord-américain. Leurs dosages en superplastifiant ont été légèrement augmentés par rapport aux dosages ajoutés dans les bétons préparés avec le laitier nord-américain (Tableau 6.2) pour essayer d'éviter ces pertes d'affaissement. Les pertes d'affaissement de deux laitiers sous étude en présence du polynaphtalène sulfonate sont comparées sur la figure 6.2. Les bétons contenant du laitier européen ont eu un affaissement initial plus élevé que ceux contenant du laitier nord-américain mais ne présentaient pas de ressuage ni de ségrégation. Ils ont bien conservé leur affaissement durant 90 min et à 90 min les affaissements étaient encore de 200 et de 205 mm, ce qui est excellent et proche du béton de référence ou du béton à la fumée de silice.

TABLEAU 6.2 DEMANDE EN PNS DES BÉTONS

SP	0 %	20 % LA	30 % LA	50 % LA	80 % LA	5 % FS	30 % LE	50 % LE
% Liant	0,68	0,62	0,62	0,60	0,65	0,68	0,70	0,65
l/m ³	6,0	5,5	5,5	5,3	5,8	6,0	6,2	5,8

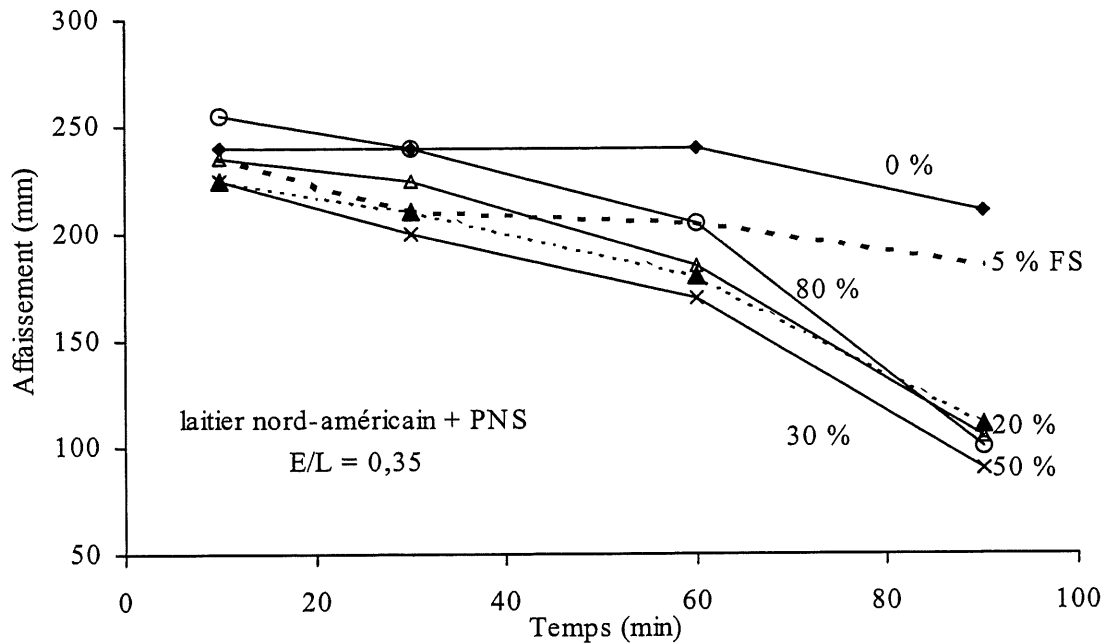


Figure 6.1 Perte d'affaissement des bétons contenant différents dosages du laitier nord-américain en présence du polynaphtalène sulfonate (PNS)

Ce premier résultat n'est pas tout à fait conforme à la croyance populaire qui dit que parce que l'on rajoute un ajout minéral moins réactif que le ciment Portland on peut diminuer le dosage en superplastifiant.

C'est vrai si l'on se contente de mesurer l'affaissement initial juste après le malaxage, mais c'est faux si l'objectif visé est de conserver encore un affaissement très élevé à 90 minutes.

Tout se passe comme si après 60 minutes les bétons contenant du laitier se mettaient à consommer plus de molécules de polynaphtalène sulfonate que les bétons de référence. L'adsorption du PNS à 60 min est déjà élevée, environ 60 % de PNS, et il n'en reste pas beaucoup dans la solution. Il reste peu de superplastifiant

de masses molaires élevées qui dispersent le mieux le ciment car ces polymères sont adsorbés en premier. Comme l'hydratation du ciment et la consommation du superplastifiant continuent, à 90 min il en reste encore moins ce qui mène à un manque des polymères de masses molaires élevées, les forces de dispersion commencent à affaiblir ce qui cause le rapprochement des grains et la perte d'affaissement.

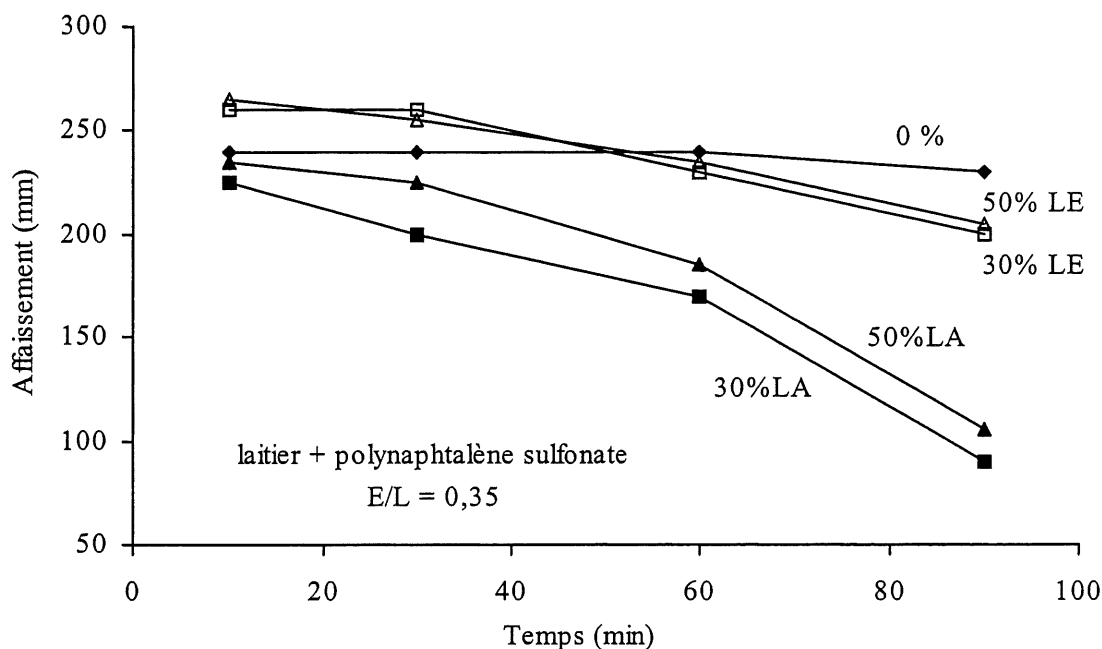


Figure 6.2 Perte d'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence du polynaphtalène sulfonate

Dans le cas des bétons contenant du laitier européen où au contraire nous avons augmenté le dosage en superplastifiant et obtenu un affaissement plus élevé, nous n'avons pas observé de perte d'affaissement. Dans la partie du chapitre 5 qui traite l'adsorption du superplastifiant sur les ciments au laitier nous avons vu que les ciments contenant du laitier européen adsorbaient la même quantité du PNS à 5 min, mais dans le temps leur adsorption a été plus faible que celle des ciments contenant la même quantité de laitier nord-américain. C'est pour cette raison que les bétons au laitier européen gardent leur affaissement plus longtemps.

Il est donc faux de penser que parce que l'on substitue une certaine quantité de ciment par une certaine quantité de laitier il faille diminuer le dosage en superplastifiant. Il semble qu'après 60 min le laitier se mette à consommer autant de superplastifiant que la phase interstitielle. Jiang, Kim et Nkinamubanzi ont en effet démontré que c'est la disponibilité en ions SO_4^{2-} qui dicte la perte d'affaissements des bétons superplastifiés avec des polynaphtalènes sulfonates.

b) Perte d'affaissement des bétons au laitier en présence de polyméamine sulfonate

La figure 6.3 présente les pertes d'affaissement des bétons préparés avec les deux laitiers en présence de polyméamine sulfonate. Dans le tableau 6.3 nous pouvons voir la demande en superplastifiant de ces bétons.

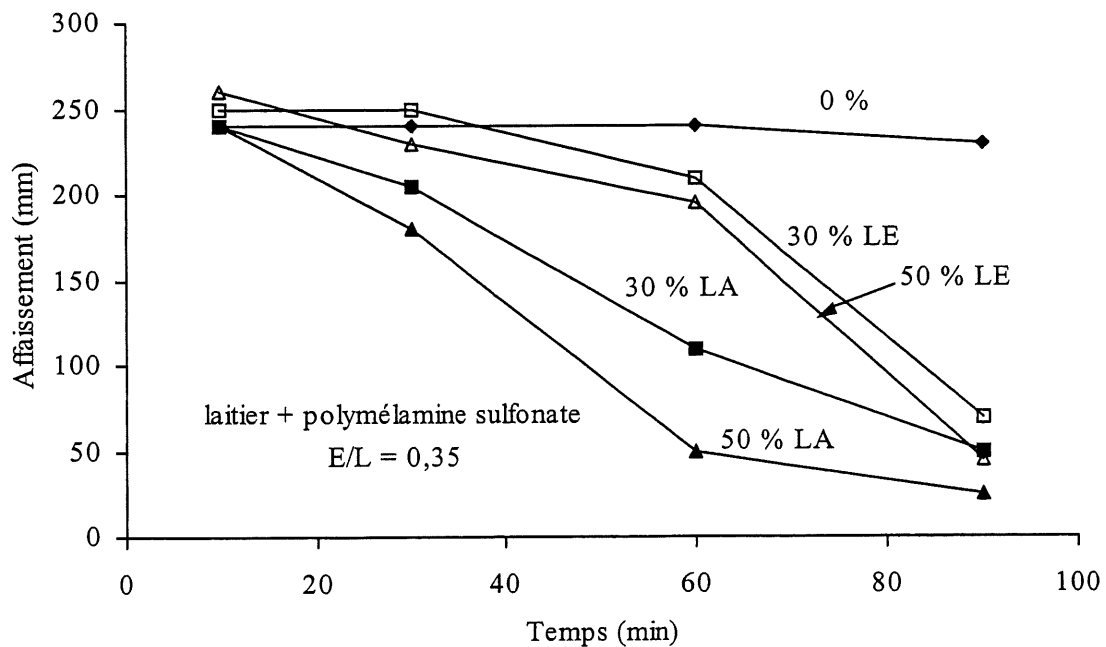


Figure 6.3 Perte d'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence de la polyméamine sulfonate

Les bétons contenant du laitier nord-américain ont même présenté à 60 min une perte importante d'affaissement, tandis que l'affaissement des bétons contenant du laitier européen a été très bon à 60 min et beaucoup plus faible à 90 min. Les affaissements à

90 min de tous les bétons au laitier se situent entre 70 et 25 ce qui est beaucoup trop faible pour leur assurer une bonne mise en place et un succès commercial. Le béton sans laitier a bien conservé son affaissement jusqu'à 90 min.

TABLEAU 6.3 DEMANDE EN POLYMÉLAMINE SULFONATE DES BÉTONS

SP	0 %	30 % LA	50 % LA	30 % LE	50 % LE
% Liant	0,8	0,85	0,85	0,85	0,9
l/m ³	7,1	7,6	7,6	7,6	8,0

Dans le cas de cet autre superplastifiant à base de polysulfonate nous retrouvons le même résultat : la substitution de laitier à du ciment Portland ne diminue pas la demande en superplastifiant si l'on s'intéresse à l'affaissement à 90 min. Au contraire, dans ce cas ci même avec un dosage en superplastifiant plus élevé (un litre de plus) on note une très forte perte d'affaissement entre 60 et 90 min.

Les bétons contenant du laitier nord-américain n'ont pas maintenu l'affaissement même à 60 min et les bétons contenant du laitier européen ont perdu l'affaissement à 90 min. Nous avons les mêmes problèmes que dans le cas du PNS mais plus accentués. Les raisons énumérées pour le PNS seraient les mêmes et encore plus accentuées car, comme nous avons vu dans le chapitre 5, les ciments consomment plus de PMS que du PNS.

c) Perte d'affaissement des bétons au laitier en présence de copolymère de polynaphtalène sulfonate

Les pertes d'affaissement des bétons contenant deux différents laitiers en dosages de 30 et 50 % et préparés avec le copolymère de polynaphtalène sulfonate sont montrées sur la figure 6.4. La demande en superplastifiant de ces bétons est montrée dans le tableau 6.4. On remarque que le laitier européen a été encore dosé un peu plus en superplastifiant que deux bétons contenant le laitier nord-américain. Ceci a été fait pour la même raison que dans les cas précédents – pour améliorer le maintien de

l'affaissement. Les affaissements initiaux de ces bétons sont plus élevés que ceux des bétons contenant du laitier nord-américain mais tous les bétons représentent une perte de la maniabilité à 90 min avec des affaissements se situant entre 90 et 145 mm, ce qui est certes suffisant pour leur assurer une bonne mise en place, mais qui d'un point de vue pratique et commercial, représente un sérieux handicap. Le béton – témoin a gardé la fluidité sans pertes jusqu'à 90 min.

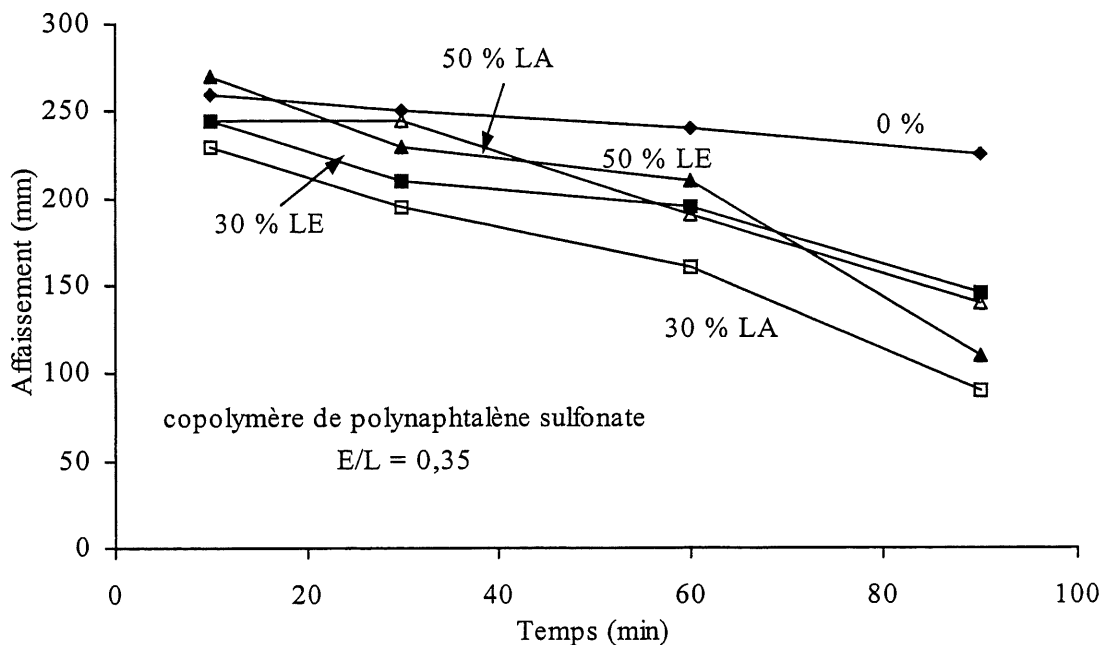


Figure 6.4 Perte d'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence du copolymère polynaphtalène sulfonate

TABLEAU 6.4 DEMANDE EN COPOLYMÈRE DE POLYNAPHTALÈNE SULFONATE DES BÉTONS

SP	0 %	30 % LA	50 % LA	30 % LE	50 % LE
% Liant	0,65	0,65	0,70	0,70	0,75
l/m ³	5,80	5,80	6,25	6,25	6,60

Dans ce cas ci, la perte d'affaissement est moins sensible que dans les deux cas précédents mais elle n'a pas été éliminée.

d) Perte d'affaissement des bétons au laitier en présence de polyméthacrylate

Le polyméthacrylate est le dispersant le plus puissant des quatre que nous avons étudiés. Ce type de superplastifiant gagne en popularité grâce à la réduction d'eau plus élevée qu'avec les superplastifiants sulfonés et au meilleur maintien d'affaissement. Pour mieux étudier le comportement des bétons en présence de ce superplastifiant, les bétons contenant 20, 30, 50 et 80 % de laitier nord-américain ont été préparés, tandis que pour le laitier européen les dosages de 30 et 50 % ont été utilisés. Les pertes d'affaissement des bétons contenant le laitier nord-américain sont présentées sur la figure 6.5, tandis que celles concernant le laitier européen sont présentées sur la figure 6.6. La demande en superplastifiant des bétons est donnée dans le tableau 6.5.

Même avec ce superplastifiant tous les bétons au laitier nord-américain présentent les pertes d'affaissement. À 60 min les affaissements sont encore bons, ils se situent entre 150 et 210 mm pour les bétons au laitier, seul le béton contenant 30 % de laitier a eu un affaissement de 95 mm. À 90 min les affaissements de tous les bétons au laitier se situaient entre 15 et 80 mm.

Par contre, les bétons contenant du laitier européen (Figure 6.6) gardent très bien l'affaissement. Même à 90 min leurs affaissements sont excellents, de 190 mm (50 % de laitier) et de 220 mm (30 % de laitier). Les deux bétons contenant 50 % de laitier ont été dosés avec le même dosage de 0,2 % de polyméthacrylate, celui contenant le laitier nord-américain a eu à 90 min un affaissement de 80 mm, tandis que celui contenant le laitier européen a eu l'affaissement de 190 mm.

TABLEAU 6.5 DEMANDE EN POLYMÉTHACRYLATE DES BÉTONS

SP	0 %	20 % LA	30 % LA	50 % LA	80 % LA	30 % LE	50 % LE
% Liant	0,15	0,175	0,175	0,20	0,20	0,20	0,20
l/m ³	4,10	4,80	4,80	5,5	5,50	5,50	5,50

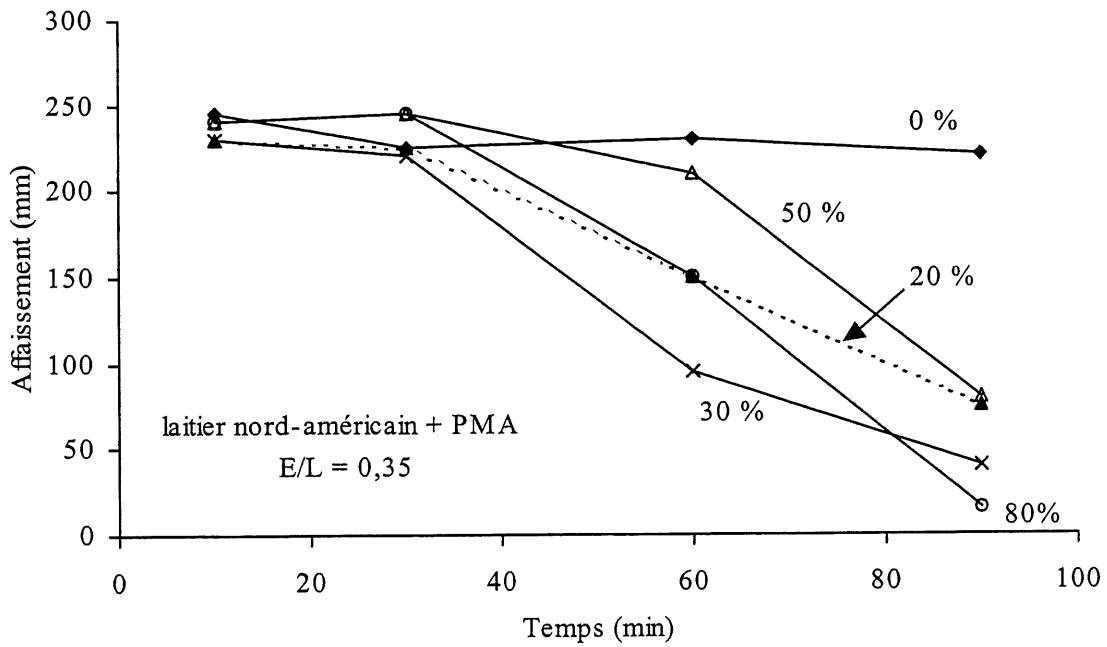


Figure 6.5 Perte de l'affaissement des bétons contenant différents dosages du laitier nord-américain en présence du polyméthacrylate (PMA)

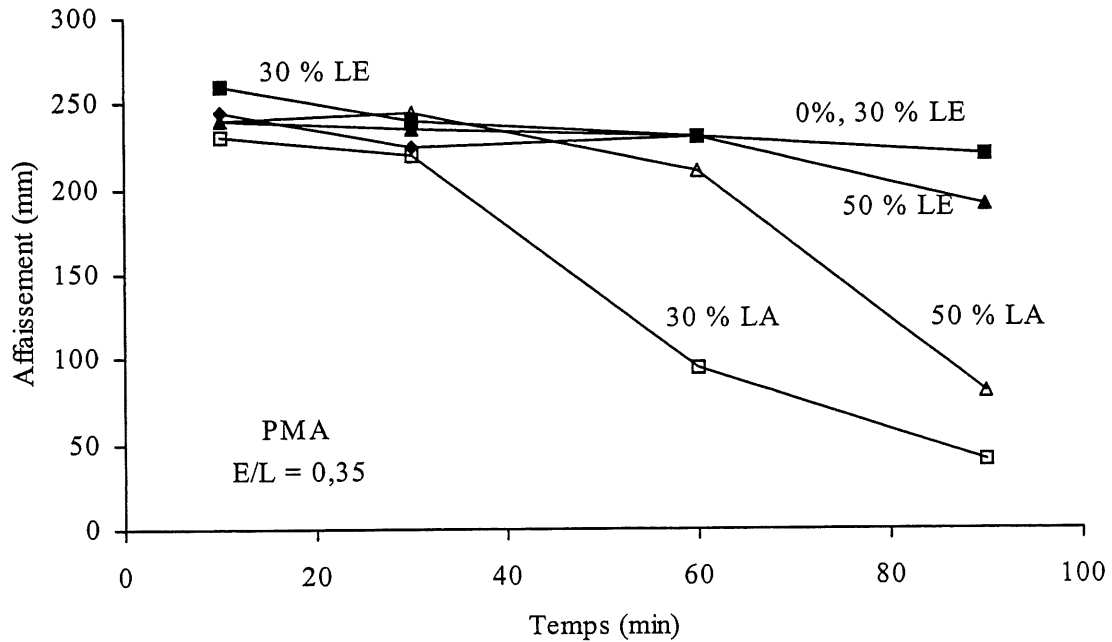


Figure 6.6 Perte de l'affaissement des bétons contenant les deux laitiers en présence du polyméthacrylate

Donc, le même phénomène de perte d'affaissement entre 60 et 90 min se reproduit dans le cas des bétons contenant du laitier nord-américain, tandis que les bétons contenant du laitier européen ont très bien gardé l'affaissement jusqu'à 90 min.

e) Perte d'affaissement des bétons préparés avec le ciment ternaire nord-américain en présence de quatre types de superplastifiant

Sur la figure 6.7 nous pouvons voir le maintien de l'affaissement des bétons préparés avec le ciment ternaire nord-américain en présence de quatre types de superplastifiants de l'étude. Les dosages en superplastifiant ont été ajustés pour avoir un affaissement initial de 240 ± 10 mm.

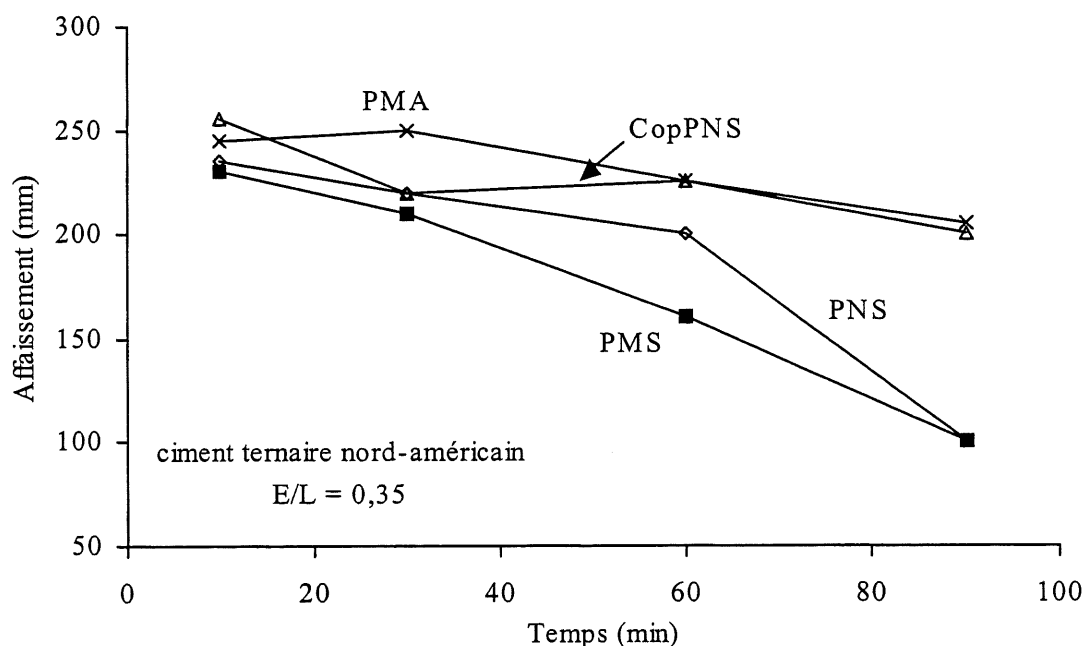


Figure 6.7 Perte de l'affaissement des bétons préparés avec le ciment ternaire nord-américain en présence de quatre différents types de superplastifiant

On peut voir que les bétons préparés avec les superplastifiants de type polyméthacrylate et de copolymère de polynaphtalène sulfonate ont présenté un très bon maintien de l'affaissement jusqu'à 90 min. Les bétons préparés avec les deux autres

dispersants, le polynaphtalène sulfonate et le polymélamine sulfonate, ont présenté un bon maintien d'affaissement jusqu'à 60 min et de pertes de maniabilité à 90 min.

f) Perte d'affaissement des ciments binaires européens en présence de deux types de superplastifiants

La rhéologie des ciments binaires au laitier de la provenance européenne a été étudiée en présence de deux types de superplastifiant, le polynaphtalène sulfonate et le polyméthacrylate qui ont deux modes de dispersion très différents. Le polynaphtalène agit surtout par effet électrostatique tandis que le polyméthacrylate agit surtout par effet stérique. La demande en superplastifiant des bétons a été ajustée pour avoir un affaissement initial de 240 ± 10 mm et les dosages nécessaires à l'obtention de cet affaissement sont présentés dans le tableau 6.6. On remarque que le ciment Euro1 contenant 50 % de laitier a demandé plus de polynaphtalène sulfonate que le ciment Euro2 contenant 30 % de laitier. Quant au polyméthacrylate la demande en superplastifiant a été la même dans les deux cas.

Les pertes d'affaissement des bétons sont présentées sur la figure 6.8. On remarque que tous les bétons ont eu de très faibles pertes de maniabilité puisque les affaissements à 90 min se situaient entre 185 et 210 mm. Le type de superplastifiant n'a pas eu d'effet sur le maintien de l'affaissement des bétons.

TABLEAU 6.6 DEMANDE EN SUPERPLASTIFIANT DES BÉTONS BINAIRES EUROPÉENS AU LAITIER

Dosage en SP	PNS – Euro1	PNS – Euro2	PMA – Euro1	PMA – Euro2
% de Liant	1,0	0,8	0,2	0,2
L/m ³ de béton	8,9	7,1	5,5	5,5

Dans le cas de ces deux ciments au laitier il n'y a pas eu de perte d'affaissement, mais il faut bien voir que les dosages en superplastifiant étaient assez élevés par rapport à notre béton de référence (0 % de laitier).

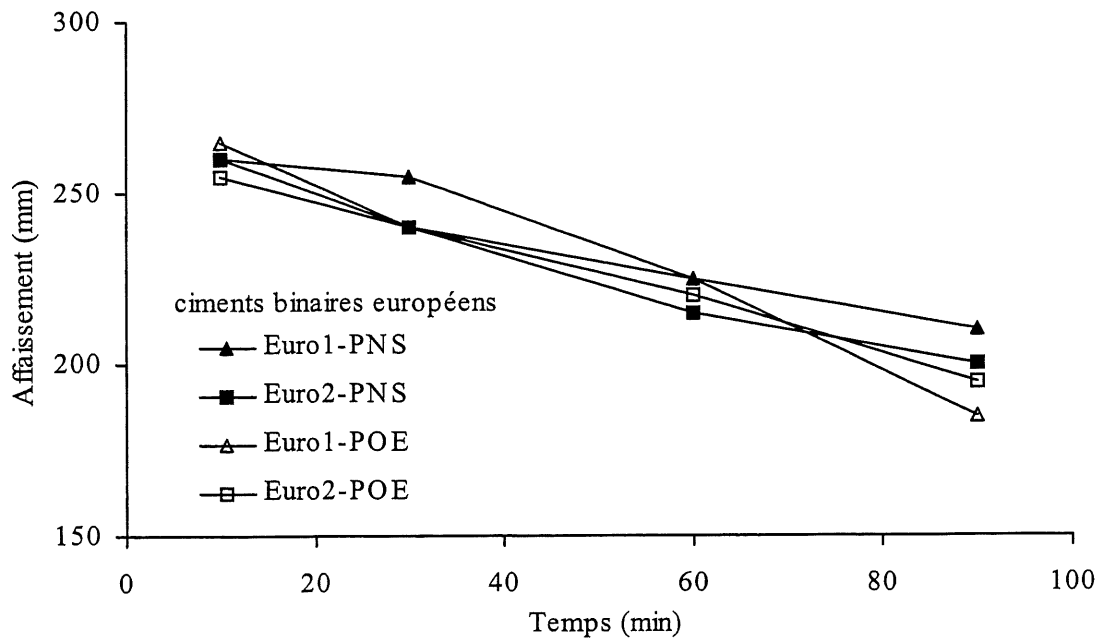


Figure 6.8 Perte de l'affaissement des bétons préparés avec les ciments binaires européens en présence de deux différents types de superplastifiant

Conclusions sur la perte d'affaissement des bétons au laitier en présence de quatre types de superplastifiant

Ces résultats montrent que le remplacement du ciment Portland par un ajout minéral moins réactif ne diminue pas le dosage en superplastifiant, surtout si l'objectif visé est de conserver encore un affaissement très élevé à 90 min.

Les bétons au laitier présentent une perte d'affaissement à 90 min. Tout se passe comme si après 60 minutes les bétons contenant du laitier se mettaient à consommer plus de superplastifiant que les bétons de référence. Les essais d'adsorption ont montré qu'à 60 min, beaucoup de superplastifiant est consommé et ce qui reste dans la solution sont les polymères courtes qui sont moins efficaces comme dispersants.

Il semble que le type de laitier représente un facteur très important, les bétons contenant du laitier européen ont bien gardé leur affaissement jusqu'à 90 min. Nous avons vu que le laitier européen consomme moins de superplastifiant que le laitier nord-américain tandis que nous n'avons pas remarqué de différences

significatives dans la concentration de différents ions dans la solution intersticielle qui pourrait nous donner des indices utiles pour éclaircir mieux les raisons d'un tel comportement. Les analyses additionnelles et une étude plus approfondie sont nécessaires pour en savoir plus sur ce sujet.

La quantité d'ions SO_3 dans la solution semble être très importante pour le maintien de la fluidité des bétons. Dans le cas de PNS et PMS, les ions SO_3 semblent contrôler l'adsorption du superplastifiant et par conséquent la fluidité. Par contre, dans le cas du CopPNS et PMA, ils contrôlent la fluidité mais pas l'adsorption des superplastifiants.

Selon Frigione dans Ghosh (1983) au début d'hydratation, les ions sulfates sont utilisés pour retarder l'hydratation du C_3A mais également pour activer l'hydratation du laitier. Le laitier est couvert avec un gel acide de la silice hydratée et des aluminates - le résultat de l'hydratation du laitier avec de l'eau. En présence des ions sulfates SO_3 , les hydrates d'une structure plus large sont formés et la réaction d'hydratation du laitier n'est pas retardée. Il est très probable que la perte de la fluidité est causée par la réaction d'hydratation du laitier et la formation de l'ettringite dans la réaction.

Dans le chapitre 5 nous avons vu que le temps d'écoulement des coulis augmente en diminuant la quantité d'ions SO_3 dans la solution (consommation du SP augmente) et que dans le cas de PNS et PMS l'adsorption du superplastifiant diminue avec plus d'ions SO_3 dans la solution.

En général, on peut dire que la polymélamine sulfonate a montré une plus faible capacité de dispersion des bétons au laitier jusqu'à 90 min tandis que le polynaphtalène sulfonate a été un très bon dispersant pour les quatre bétons aux laitiers. Le copolymère de polynaphtalène sulfonate est très bon avec le laitier nord-américain et légèrement moins bon avec le laitier européen. Le PMA a montré de très bons résultats dans les bétons préparés avec le laitier européen et 30 % de laitier nord-américain mais faibles dans le béton préparé avec 50 % de laitier nord-américain.

Il est très intéressant de remarquer que les deux ciments binaires au laitier contiennent le sulfate de calcium sous forme d'anhydrite seulement. Le ciment

ternaire, qui a également montré un bon comportement avec certains superplastifiants, contient du gypse et presque pas d'hémihydrate. Selon Daimon (1980) la quantité d'ions aluminates du laitier qui réagissent directement après le malaxage est faible. C'est pourquoi la quantité de gypse nécessaire pour retarder la prise de ciment diminue en augmentant le dosage en laitier. Si le clinker contient une certaine quantité des sulfates alcalins il est suffisant d'ajouter seulement de l'anhydrite naturelle.

g) Correction de la chute d'affaissement à 90 min des bétons au laitier

Les facteurs qui affectent la perte d'affaissement d'un béton sont l'affaissement initial, le type et le dosage du superplastifiant utilisé, le type et la quantité du ciment, le temps d'addition du superplastifiant, la température, le malaxage et la présence d'autres adjuvants (du retardateur de prise) dans le béton. Il est possible de combattre la perte d'affaissement en ajoutant un dosage plus élevé en superplastifiant, en ajoutant du superplastifiant à différents intervalles de temps ou en ajoutant un retardateur de prise dans le béton.

Nous avons vu que les bétons au laitier présentent une perte d'affaissement à 90 min. Pour essayer de corriger cette perte d'affaissement nous ne voulions pas ajouter un dosage plus élevé en superplastifiant ou un retardateur de prise car ceci aurait augmenté le temps de prise et les résistances en compression à jeune âge déjà affaiblies par la présence du laitier dans le béton. De l'autre côté, l'addition de superplastifiant entre 3 et 5 min de la procédure de malaxage dans certains bétons n'a pas assuré un meilleur maintien de l'affaissement à 90 min.

Une série de bétons a été préparée avec deux superplastifiants, du PNS et du PMA et différents produits chimiques ont été ajoutés dans ces bétons. Le dosage en superplastifiant et les autres composants des bétons ont été gardés les mêmes.

Pour contrecarrer un manque éventuel d'ions SO_3 dans la solution, les sulfates alcalins en forme de Na_2SO_4 ont été ajoutés en dosage de 0,1 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{équiv}}$ par rapport à la masse de ciment. Pour augmenter une réactivité plus faible du laitier, les accélérateurs de prise, le chlorure de calcium et le formiate de calcium ont été ajoutés en dosage de 1 %

par rapport à la masse de ciment. Tous les bétons contenaient 50 % de laitier nord-américain et ont été préparés avec le polynaphtalène sulfonate et le polyméthacrylate. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.9 et la figure 6.10.

Le chlorure de calcium CaCl_2 est un accélérateur très souvent utilisé dans l'industrie du béton. À cause d'un apport en chlorures, qui pourraient avoir un effet néfaste sur la corrosion des armatures, son dosage est limité à 2 % par rapport à la masse de liant. Selon Collepari et coll. (1973), le chlorure de calcium accélère la réaction de C_3S de 5 à 15 % et la réaction de C_3A de 10 à 15 %. Il a le même effet accélérateur sur les ajouts minéraux, même s'il est moins marqué. Son utilisation augmente les résistances à court terme mais celles à long terme sont plus faibles.

Le formiate de calcium $\text{Ca}(\text{COOH})_2$ est également un accélérateur de la prise. Les résistances à court et à long terme sont également améliorées. Le formiate de calcium augmente la dissolution du C_3A et par conséquent une précipitation précoce des produits d'hydratation contenant du calcium dans leur structure (Dodson, 1990).

Sur la figure 6.9 nous pouvons voir que la perte d'affaissement n'a pas pu être corrigée dans le cas des bétons préparés avec le polynaphtalène sulfonate dans toutes les trois tentatives. Le béton préparé avec 0,1 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{équiv.}}$ a jusqu'à 60 min gardé le même affaissement que le béton de référence, dans ce cas le béton sans ajouts chimiques, tandis qu'à 90 min son affaissement a été encore plus faible que celui de référence. Alors, un ajout d'ions SO_4^{2-} ne change pas le maintien d'affaissement et même empire l'affaissement à 90 min.

Avec les deux accélérateurs, le chlorure de calcium et le formiate de calcium, c'est encore pire. Le premier affaissement mesuré après le malaxage à 10 min a été de seulement 50 mm et tombait à zéro à 30 min. Les accélérateurs augmentent la dissolution des composés anhydres plutôt que d'aider à la cristallisation des hydrates.

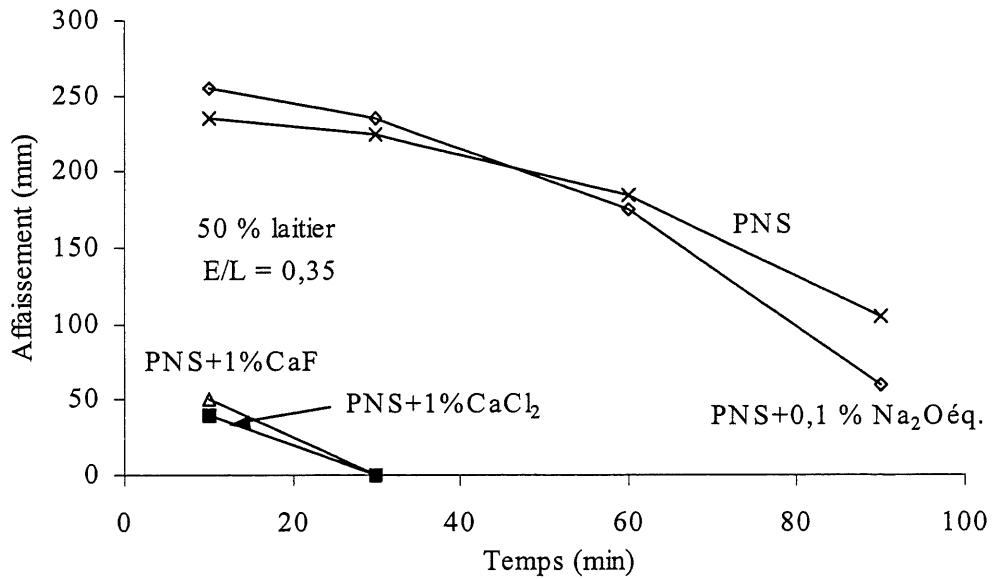


Figure 6.9 Affaissement des bétons contenant 50 % de laitier nord-américain préparés avec le polynaphtalène sulfonate

Dans le cas des bétons préparés avec le polyméthacrylate, deux bétons ont été préparés (Figure 6.10), les deux avec les accélérateurs, la chlorure de calcium et le formiate de calcium. Dans les deux cas la perte d'affaissement a pu être corrigée d'une façon considérable et l'affaissement a été maintenu sans perte jusqu'à 90 min.

Alors, nous avons les bétons dans lesquels nous avons ajouté des accélérateurs de prise en dosage égal, dans un cas les bétons gardent l'affaissement jusqu'à 90 min et dans l'autre même l'affaissement à 10 min est presque égal à zéro. La seule différence est le superplastifiant ajouté et son mode de fonctionnement. Le polyméthacrylate a comme principal mode d'action la répulsion stérique et s'adsorbe beaucoup moins que le polynaphtalène sulfonate qui a comme principal mode d'action la répulsion électrostatique et s'adsorbe en quantité importante sur les grains en solution. Le polynaphtalène sulfonate perd beaucoup en efficacité en étant adsorbé. Il est consommé rapidement dans les bétons, tandis que le PMA même adsorbé continue à disperser avec les chaînes secondaires allongées dans la solution en empêchant les grains de se rapprocher.

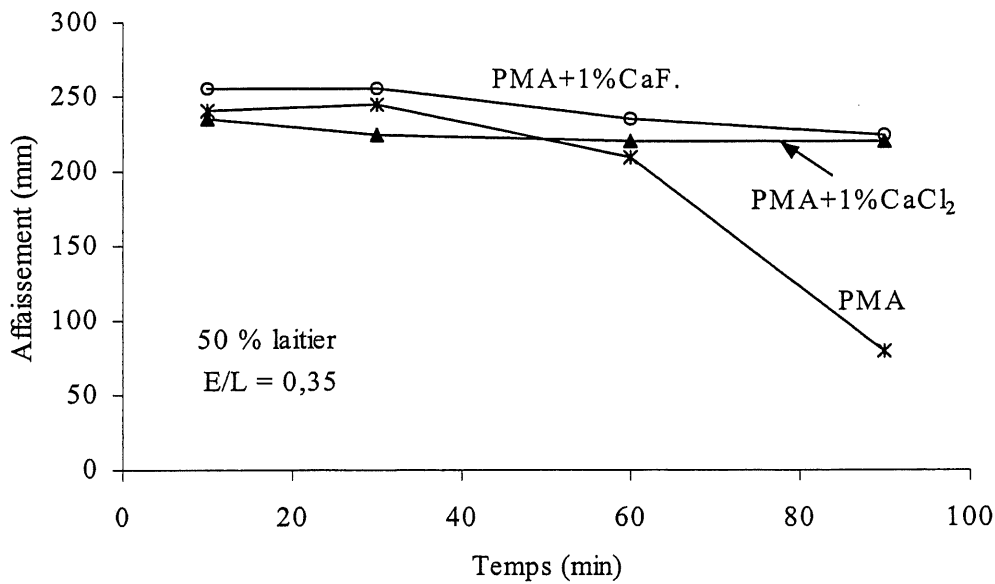


Figure 6.10 Affaissement des bétons contenant 50 % de laitier nord-américain préparés avec le polyméthacrylate

Il faudrait effectuer d'autres études pour mieux comprendre ce qui se passe dans ces bétons et des mécanismes de dispersion et des pertes d'affaissement dans les bétons au laitier.

6.2.2 Paramètres rhéologiques des bétons au laitier en présence de superplastifiant de différents types mesurés à l'aide du rhéomètre pour béton

L'essai d'affaissement n'est pas suffisant pour caractériser la maniabilité d'un béton très fluide. Avec les progrès réalisés dans l'industrie du béton concernant l'utilisation de plus en plus fréquente des bétons à haute performance ou des bétons autoplaçants, il est nécessaire d'évaluer les propriétés du béton frais (d'exprimer ou de chiffrer la maniabilité) avec les paramètres plus contrôlés qu'un simple essai d'affaissement qui est assujéti aux erreurs de maniabilité. Dans les dernières décennies plusieurs rhéomètres ont été développés dans ce but. La plupart considèrent le comportement du béton pendant l'écoulement comme un comportement Binghamien.

Le comportement Binghamien des bétons pendant l'écoulement est représenté par la relation 6.1. Pour initier l'écoulement du béton, il faut dépasser une certaine valeur de

la contrainte appliquée au béton, appelée seuil de cisaillement, après laquelle le gradient de vitesse de déformation (le taux de cisaillement) est proportionnel à la contrainte appliquée au béton (la contrainte de cisaillement). Le rapport entre la contrainte appliquée au béton et son gradient de vitesse de déformation s'appelle la viscosité, c'est une mesure de la résistance interne du béton à l'écoulement. La relation entre ces deux paramètres est présentée dans la formule suivante :

$$\tau = \tau_0 + \mu \gamma \quad (6.1)$$

τ - contrainte de cisaillement appliquée au matériau (Pa)

τ_0 - seuil de cisaillement (Pa)

μ - viscosité plastique (Pa.s)

γ - vitesse de cisaillement (1/s)

Nous avons utilisé un rhéomètre, décrit dans le chapitre 3, qui donne des résultats exprimés par l'équation suivante:

$$T = g + h N \quad (6.2)$$

T – contrainte de cisaillement (torque en anglais) (N.m)

g – résistance à l'écoulement ou seuil de cisaillement (N.m)

h – viscosité (N.m.s)

N – vitesse angulaire de l'hélice (tour/sec)

Cette équation est très similaire à l'équation 6.1, et elle suggère que la valeur de la résistance à l'écoulement soit reliée au seuil de cisaillement et que la viscosité soit reliée à la viscosité plastique. Les paramètres g et h ne sont pas en unités fondamentales car ils sont affectés par la géométrie de l'appareil. Il est possible de convertir ces valeurs en valeurs fondamentales par un calibrage de l'appareil.

Les observations de la résistance à l'écoulement et de la viscosité des bétons ont été faites en fonction de la teneur en laitier et du type de superplastifiant. Les paramètres rhéologiques ont été mesurés à 10, 30, 60 et 90 min. Avant chaque essai, le béton a été remalaxé pendant une minute.

a) propriétés rhéologiques des bétons au laitier en fonction du dosage en laitier

Les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité des bétons préparés avec différents dosages en laitier et du béton de référence préparé sans laitier sont présentés sur les figures 6.11 et 6.12. Tous les bétons ont été préparés avec le polynaphtalène sulfonate (PNS).

On remarque que tous les bétons au laitier ont des valeurs de seuil de cisaillement plus élevées que le béton sans laitier, surtout à 60 et 90 min, mais elles ne semblent pas être en fonction de la teneur en laitier. À 10 et 30 min, les valeurs du seuil de cisaillement se situent entre 0,2 et 4,6 N.m pour tous les bétons. À 60 min tous les bétons au laitier ont les valeurs proches du seuil de cisaillement, variant entre 5,6 et 9,3 N.m tandis que la valeur mesurée du béton préparé avec le ciment de Type 10 est beaucoup plus faible et égale à 0,9 N.m. À 90 min, c'est le béton contenant 80 % de laitier qui a le seuil de cisaillement le plus élevé (de 21,4 N.m) tandis que celui des autres bétons ne varie pas beaucoup, entre 11,0 et 13,5 N.m. Le béton sans laitier a un seuil de cisaillement encore plus faible, égal à 2,8 N.m.

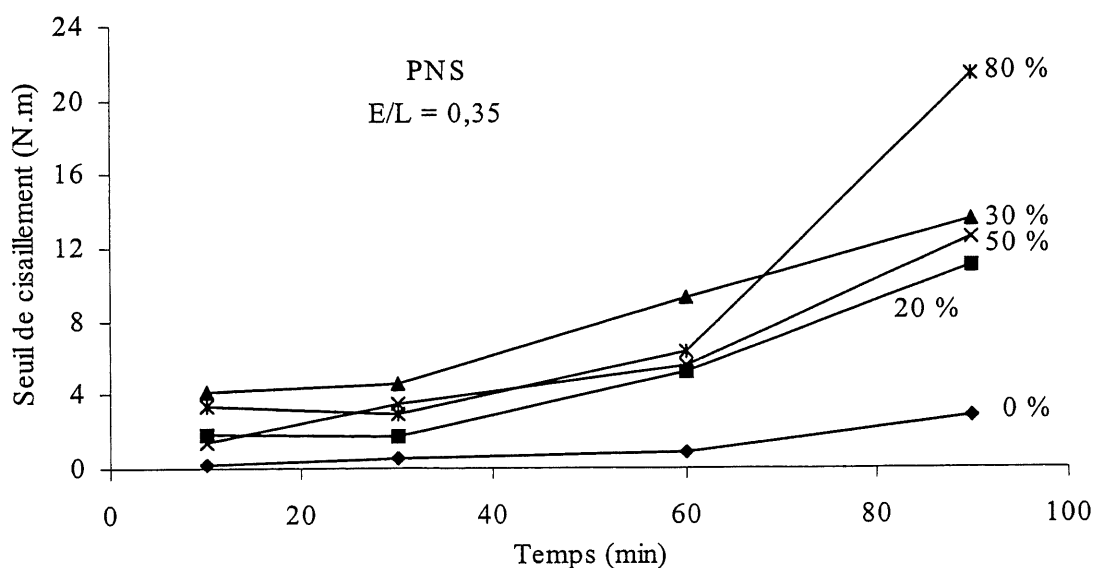


Figure 6.11 Seuil de cisaillement des bétons au laitier préparés avec le PNS

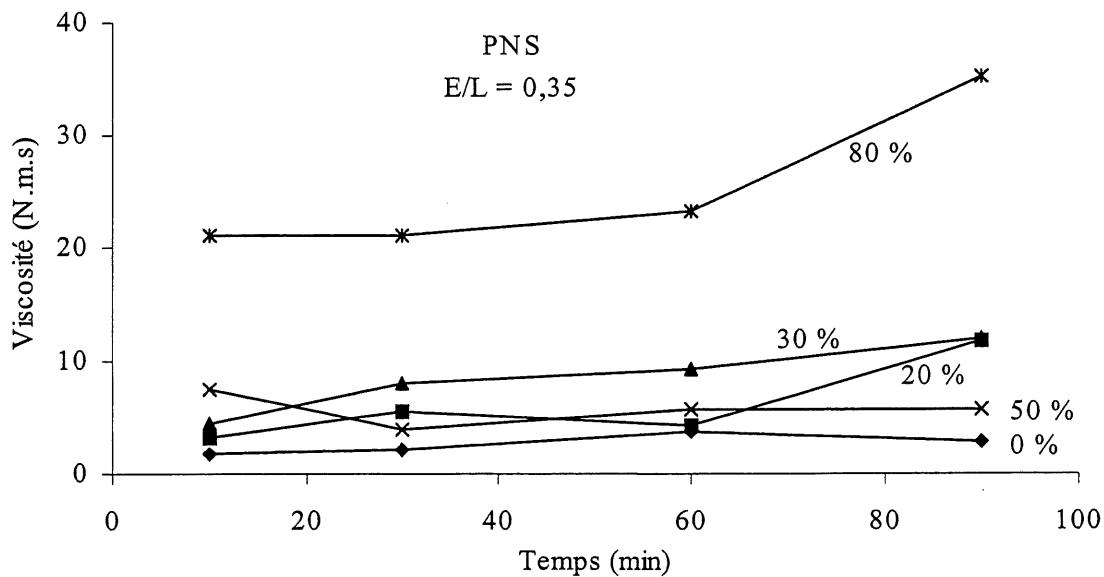


Figure 6.12 Viscosité des bétons au laitier préparés avec le PNS

Quant aux valeurs de la viscosité du béton sans laitier et des bétons contenant jusqu'à 50 % de laitier, jusqu'à 90 min elles se situaient dans une large plage (entre 1,8 et 11,9 N.m.s) sans toutefois montrer une relation en fonction du dosage en laitier ou du temps, tandis que celles du béton contenant 80 % de laitier sont toujours plus élevées variant entre 21,1 N.m.s à 10 min et 35,2 N.m.s à 90 min.

Les valeurs mesurées des mêmes paramètres, du seuil de cisaillement et de la viscosité, des bétons préparés avec le polyméthacrylate (PMA) sont présentés sur les figures 6.13 et 6.14.

Les valeurs de seuil de cisaillement sont très voisines jusqu'à 30 min comme dans le cas des bétons préparés avec le PNS et elles se situent entre 0,3 et 3,8 N.m. À 60 min, plus le béton contient du laitier, plus élevée est la valeur du seuil de cisaillement. Les différences sont encore plus marquées à 90 min où l'essai n'était même pas effectué pour le béton contenant 80 % de laitier à cause d'une consistance très sèche du béton.

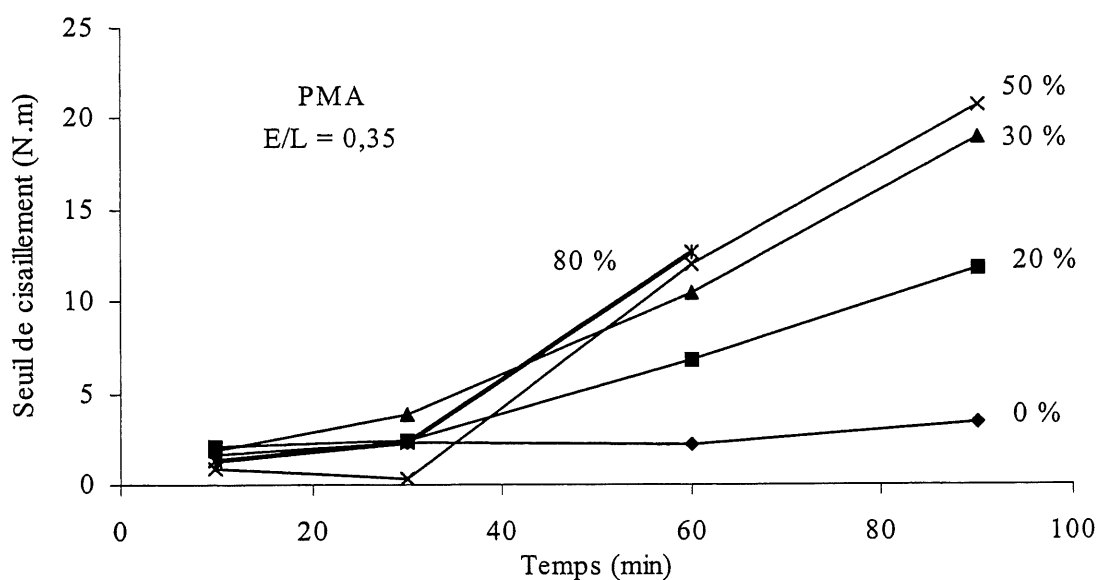


Figure 6.13 Valeurs du seuil de cisaillement des bétons au laitier préparés avec le PMA

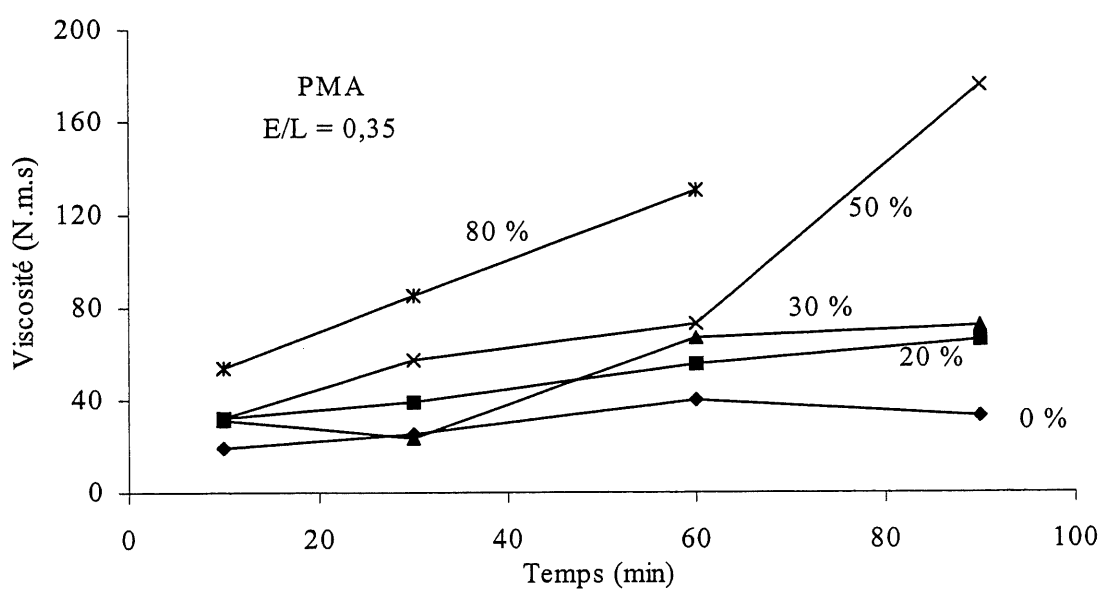


Figure 6.14 Valeurs de la viscosité des bétons au laitier préparés avec le PMA

La viscosité des bétons préparés avec le PMA est beaucoup plus élevée que celle des bétons préparés avec le PNS, même celle du béton préparé avec le ciment de Type 10. Les valeurs mesurées du béton sans laitier et des bétons contenant jusqu'à 50 % de laitier se situent entre 19 et 73 N.m.s à l'exception du béton contenant 50 % de laitier qui

a eu une viscosité de même 175 N.m.s à 90 min. C'est le béton contenant 80 % de laitier qui a présenté des valeurs de la viscosité les plus élevées, de 54 N.m.s à 10 min, de 130 N.m.s à 60 min, l'essai à 90 min n'a même pu être effectué.

Dans les deux cas de superplastifiants, nous avons vu que les valeurs de la viscosité et du seuil de cisaillement sont distribuées dans une large plage. D'une façon générale, on peut dire que les bétons au laitier ont des seuils de cisaillement et une viscosité plus élevés que les bétons préparés avec le ciment de Type 10. Les bétons contenant les dosages plus élevés en laitier ont un seuil et une viscosité très élevés. Nous avons pu remarquer également que les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité des bétons préparés avec le PMA sont plus élevées que celles des bétons préparés avec PNS.

Le seuil de cisaillement et la viscosité augmentent en fonction de la surface spécifique du liant. Le laitier a une densité plus faible que le ciment et même si sa surface spécifique Blaine est très proche de celle du ciment, pour une même masse de liant nous avons un volume et une surface spécifique plus élevée, surtout dans le cas des bétons contenant les dosages élevés en laitier. La forme angulaire et la rugosité de la surface des grains du laitier augmentent le nombre des points de contact et les frottements internes entre les grains. Toutes celles-ci sont des raisons pour lesquelles la viscosité et le seuil de cisaillement peuvent être plus élevés dans les bétons au laitier quand on les compare avec les bétons sans laitier.

Sur la figure 6.15 nous pouvons voir que l'affaissement des bétons est en fonction du seuil de cisaillement du béton. Plus l'affaissement est élevé, plus faible est le seuil de cisaillement.

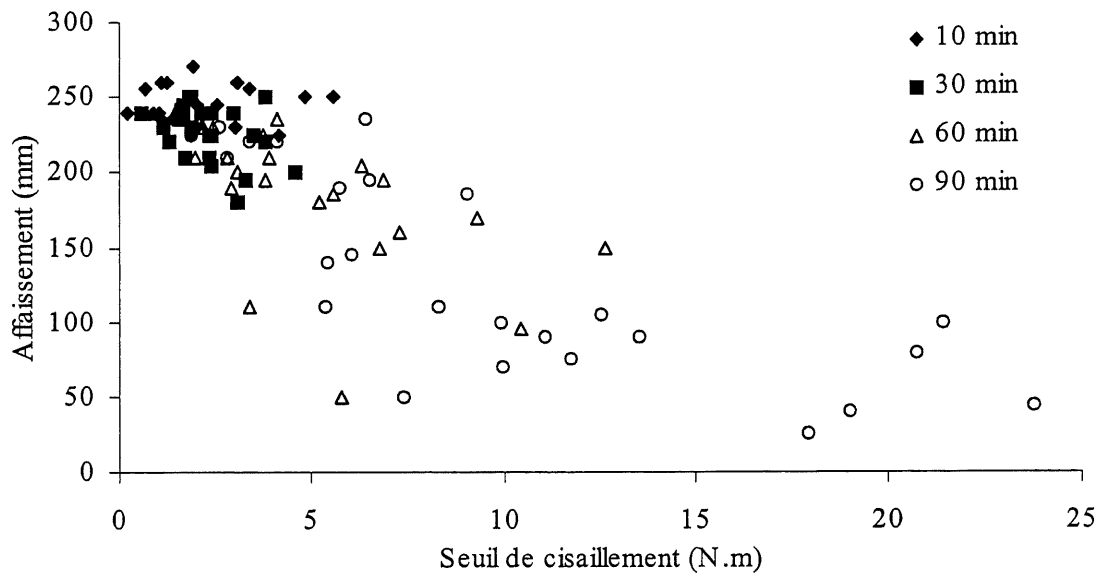


Figure 6.15 Relation entre le seuil de cisaillement et l'affaissement des bétons au laitier

Nous avons vu ici que les bétons au laitier ont des valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité plus élevées que celles des bétons préparés avec le ciment de Type 10. La réactivité plus faible des grains a un effet moins marqué que le volume du liant plus élevé ou la forme angulaire et la rugosité de la surface des grains du laitier ce qui augmente le nombre des points de contact et les frottements internes entre les grains. Alors, nous avons pu remarquer que les bétons contenant les dosages plus élevés du laitier ont le seuil de cisaillement et la viscosité plus élevés que les bétons contenant les dosages faibles en laitier.

Nous avons pu voir également que l'affaissement des bétons est en fonction du seuil de cisaillement du béton. Plus l'affaissement est élevé, plus faible est le seuil de cisaillement.

b) propriétés rhéologiques des bétons au laitier en fonction du type de superplastifiant

Dans cette partie de notre étude nous avons voulu voir l'avantage d'utiliser l'un ou l'autre des types de superplastifiant dans les bétons au laitier vis-à-vis des propriétés rhéologiques. Les résultats des bétons contenant 30 et 50 % de laitier, les dosages du

laitier utilisés fréquemment dans l'industrie du béton, ont été comparés avec les résultats des bétons sans ajouts minéraux. Au total, quatre différents types de superplastifiants ont été évalués, le polynaphtalène sulfonate (PNS), la polyméline sulfonate (PMS), le copolymère de polynaphtalène sulfonate (CopPNS) et le polyméthacrylate (PMA). Les valeurs mesurées sont présentées sur la figure 6.16 (a, b), la figure 6.17 (a, b) et sur la figure 6.18 (a, b).

Les valeurs mesurées du seuil de cisaillement des bétons sans laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiants sont très voisines, si on les compare aux valeurs du seuil de cisaillement des bétons au laitier. Ils se situent tous entre 0,2 et 3,4 N.m. Quant à la viscosité des bétons sans laitier, les bétons préparés avec PMA et CopPNS ont la viscosité plus élevée que ceux préparés avec PNS et PMS.

Toutes les valeurs du seuil de cisaillement des bétons au laitier sont beaucoup plus élevées que les valeurs du seuil de cisaillement des bétons sans laitier.

Les bétons préparés avec le polyméthacrylate ont les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité plus élevées que les bétons préparés avec d'autres superplastifiants.

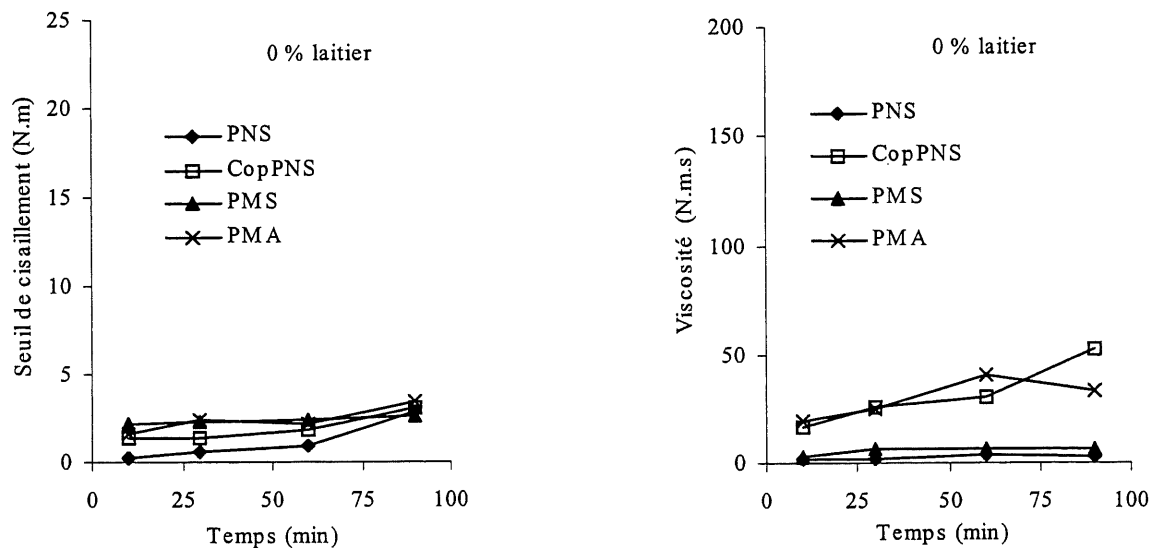


Figure 6.16 Propriétés rhéologiques des bétons sans laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiants

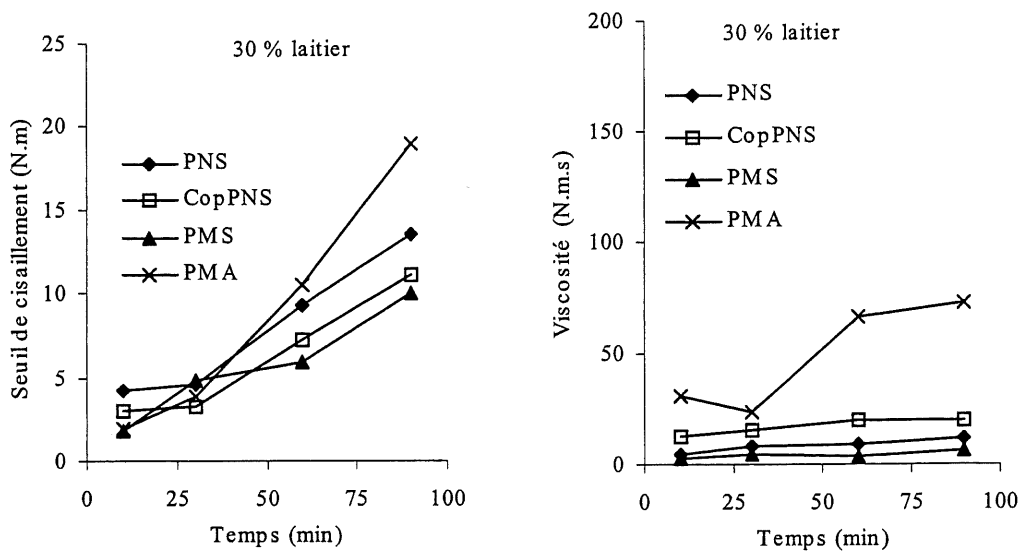


Figure 6.17 Propriétés rhéologiques des bétons contenant 30 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiants

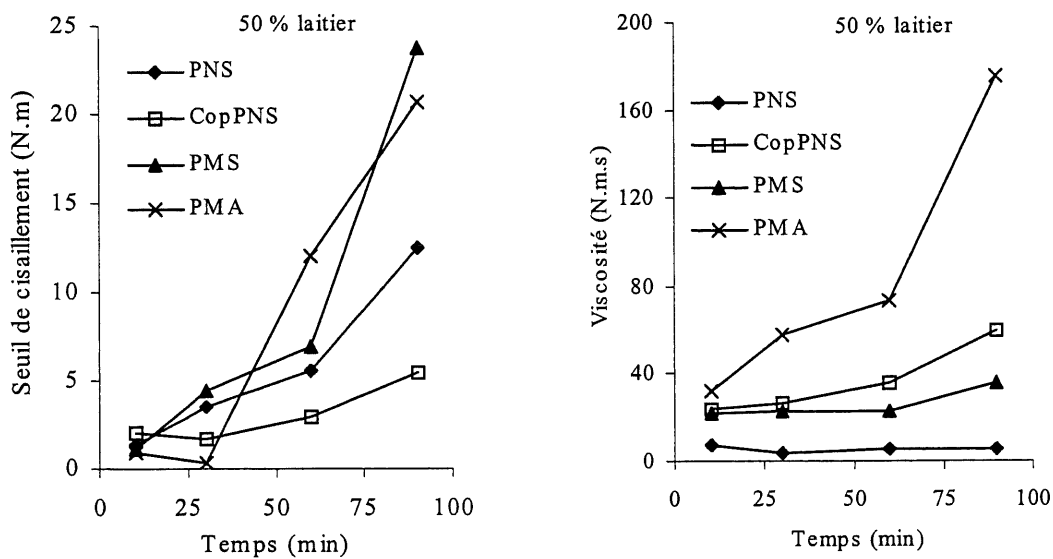


Figure 6.18 Propriétés rhéologiques des bétons contenant 50 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiants

Le CopPNS est plus efficace dans la réduction du seuil de cisaillement que le PNS. De l'autre côté, le béton contenant 30 % de laitier préparé avec le PMS a le seuil de cisaillement le plus faible et le béton contenant 50 % de laitier le plus élevé préparé avec le même superplastifiant, ce qui n'est pas logique.

Alors, on peut se poser la question de la fiabilité de certaines valeurs mesurées par le rhéomètre. Nous avons eu des problèmes techniques avec le rhéomètre, le système d'acquisition de données a été remplacé pendant notre étude et sa mise au point a sûrement eu un effet sur les mesures prises.

Dans cette partie d'étude nous avons remarqué que les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité des bétons préparés avec le PMA sont plus élevées que celles des bétons préparés avec d'autres types de superplastifiants, ce qui diffère un peu des résultats qu'on peut retrouver dans la littérature et qui disent que les superplastifiants à base de l'acide acrylique ou méthacrylique sont plus efficaces à baisser le seuil de cisaillement et la viscosité plastique des bétons. C'est sûr que les superplastifiants de cette catégorie diffèrent dépendant des polymères greffées sur la chaîne principale, ce qui peut changer considérablement l'efficacité du superplastifiant.

L'étude sur l'effet du type de superplastifiant sulfoné sur les paramètres rhéologiques doit être approfondie et d'autres essais doivent être effectués pour avoir des conclusions plus fiables.

Malgré certaines difficultés, ces essais constituent un pas en avant dans l'approfondissement des connaissances sur les propriétés rhéologiques des bétons au laitier étant donné qu'il n'y a presque pas d'études faites sur ce sujet.

6.3 Entraînement d'air dans les bétons au laitier

La nécessité d'entraîner de l'air dans les bétons à haute performance est le sujet de nombreuses discussions (Marchand et coll. 1996). Certains auteurs prétendent que ces bétons ont une structure suffisamment dense et que l'utilisation d'un agent entraîneur

d'air n'est pas nécessaire pour les rendre résistants aux cycles de gel-dégel. D'autres présentent des résultats qui montrent le contraire. Il est donc sage de continuer à entraîner l'air dans ces bétons mais le facteur d'espacement pourrait être plus élevé que dans les bétons ordinaires.

Selon Aïtcin (2001-a), un facteur d'espacement de 300 μm est suffisant pour rendre résistants aux cycles de gel-dégel des bétons ayant les résistances en compression jusqu'à 90 MPa, mais en dépassant 100 MPa ce ne serait pas nécessaire. Il ne faut pas oublier que l'air entraîné améliore la maniabilité du béton frais mais baisse les résistances du béton. La version 2000 de la norme canadienne CSA A23.1 impose que les bétons ayant un rapport E/C inférieur ou égal à 0,36 contiennent de l'air entraîné mais que leur facteur d'espacement moyen peut être légèrement supérieur à 250 μm avec aucune valeur supérieure à 300 μm .

Les dosages en agent entraîneur d'air des bétons contenant différents dosages en laitier nord-américain en présence du superplastifiant à base de polynaphtalène sulfonate sont présentés dans le tableau 6.7 et sur la figure 6.19. Dans le même tableau, nous avons présenté les quantités d'air entraîné dans le béton frais à 10 et 90 minutes mesurées avec l'airmètre et celles mesurées une fois le béton durci. On remarque qu'en augmentant le dosage en laitier la demande en agent entraîneur d'air augmente et passe de 50 ml/100 kg de liant pour le béton sans laitier à 100 ml/100 kg de liant pour le béton contenant 50 % de laitier et même à 200 ml/100 kg de liant pour le béton contenant 80 % de laitier. La même tendance a été remarquée par Fernandez et Malhotra (1990).

Les quantités d'air entraîné des bétons frais étaient voisines de 7 % à 10 min et de 5 % à 90 min tandis que les quantités d'air dans le béton durci sont plus faibles mais le réseau poreux possède de très bonnes caractéristiques.

En général, le dosage en agent entraîneur d'air accroît avec la finesse du ciment et avec la forme angulaire des particules fines. La densité du laitier est plus faible que celle du ciment Portland, alors la même masse du liant contient plus de particules et elle a une surface spécifique plus élevée que celle du ciment Portland. En plus, la forme angulaire des grains du laitier et la rugosité de sa surface rendent l'entraînement d'air et la stabilisation des bulles d'air plus difficile et augmentent la quantité nécessaire d'agent entraîneur d'air pour avoir une certaine quantité d'air dans le béton.

La quantité d'ions Ca^{2+} dans la solution joue un rôle de stabilisant des bulles d'air (Joisel, 1973) car ces ions forment avec les extrémités hydrophiles les sels insolubles. Le laitier libère moins d'ions Ca^{2+} que le ciment Portland c'est pour cette raison également que le dosage en agent entraîneur d'air des bétons au laitier est fonction de la teneur en laitier.

Avec la polymélamine sulfonate et le copolymère de polynaphtalène sulfonate la tendance est la même au niveau de la demande en agent entraîneur d'air. Avec les mêmes quantités d'agent entraîneur d'air nous avons réussi à avoir suffisamment d'air dans les bétons ayant le même dosage en laitier et préparés avec le PMS et le copolymère de PNS.

TABLEAU 6.7 DOSAGE EN AGENT ENTRAÎNEUR D'AIR DES BÉTONS AU LAITIER EN PRÉSENCE DU PNS ET CARACTÉRISTIQUES D'AIR ENTRAÎNÉ

% de laitier	0 %	20 %	30 %	50 %	80 %
AEA (ml/100 kg Liant)	50	70	80	100	200
% d'air à 10 min	7,0	7,0	7,4	7,4	7,0
% d'air à 90 min	6,8	5	4,8	4,9	4,6
% d'air dans le béton durci	4,1	3,5	2,2	2,6	2,4
Facteur d'espacement (μm)	190	320	300	230	270
Surface spécifique (1/mm)	28	18	24	29	26

Avec le polyméthacrylate c'est différent. Ce superplastifiant est tensioactif, il entraîne de l'air, alors l'agent entraîneur d'air a été ajouté juste dans le béton préparé avec le ciment de Type 10 et à un dosage très faible (de 5 ml/100 kg de ciment) tandis que les bétons contenant du laitier n'avaient même pas besoin de cette faible quantité d'agent entraîneur d'air pour avoir à 90 min dans les bétons une quantité d'air entraînée suffisante pour satisfaire nos exigences (Tableau 6.8). Les caractéristiques du réseau d'air entraîné dans le béton durci sont également très bonnes. Alors, les bétons préparés avec ce superplastifiant offrent cet avantage à ne pas avoir besoin d'un agent entraîneur d'air, ce qui rendrait la production de tels bétons dans l'usine plus facile.

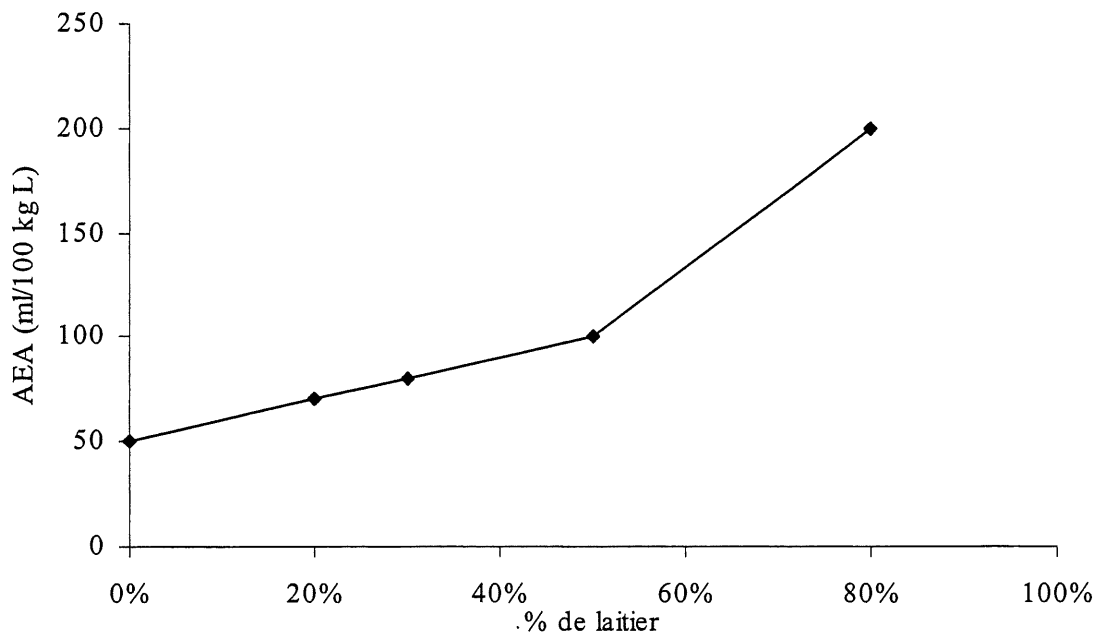


Figure 6.19 Dosage en agent entraîneur d'air des bétons préparés avec le PNS

TABLEAU 6.8 DOSAGE EN AGENT ENTRAÎNEUR D'AIR DES BÉTONS AU LAITIER EN PRÉSENCE DU PMA ET CARACTÉRISTIQUES D'AIR ENTRAÎNÉ

% de laitier	0 %	20 %	30 %	50 %	80 %
AEA (mL/100 kg Liant)	5	0	0	0	0
% d'air à 10 min	2,5	5,3	4,3	1,9	1,8
% d'air à 90 min	6,6	4,5	4,8	5	4,8
% d'air dans le béton durci	--	--	3,5	3,7	--
Facteur d'espacement (μm)	--	--	300	310	--
Surface spécifique (1/mm)	--	--	20	18	--

Cette partie d'étude nous a permis de conclure que le dosage en agent entraîneur d'air augmente avec le dosage en laitier du béton à cause de la forme angulaire des grains du laitier et la rugosité de sa surface qui rendent l'entraînement d'air et la stabilisation des bulles d'air plus difficile et augmentent la quantité nécessaire d'agent entraîneur d'air pour avoir une certaine quantité d'air dans le béton. La réactivité du laitier peut être reliée avec la quantité moindre

d'ions Ca^{++} dans la solution des bétons au laitier, ce qui serait également un paramètre important à considérer.

6.4 Temps de prise des bétons au laitier

6.4.1 Temps de prise en fonction de la teneur en laitier

Les bétons de faible rapport E/C demandent plus de superplastifiant pour conserver une bonne rhéologie plus longtemps, mais par contre cette quantité accrue de superplastifiant pourrait ralentir leur temps de prise. Le retard de la prise dépend du type et du dosage du superplastifiant utilisé, du type de ciment, mais également de la température du béton et de la température ambiante. Dans les bétons aux ajouts minéraux ce problème est encore plus accentué car la quantité de ciment dans ces bétons est plus faible et les ajouts minéraux réagissent plus lentement que le ciment. Plusieurs auteurs ont constaté que le temps de prise des bétons au laitier serait plus long que celui des bétons préparés avec le ciment seul.

Sur la figure 6.20 nous avons présenté le temps de prise initiale et finale et sur la figure 6.21 la durée de la prise des bétons au laitier nord-américain préparés avec le polynaphtalène sulfonate. On constate que, contrairement à ce qu'on peut lire dans la littérature, le temps de prise des bétons au laitier préparés avec un superplastifiant est plus court. Pour le béton contenant 20 % de laitier, le temps de prise initiale est plus court de presque deux heures. Pour les bétons contenant 30 et 50 % de laitier les temps de prise initiale sont très voisins, mais le temps de prise finale est de 35 min plus long pour le béton contenant 50 % de laitier. Donc, la prise initiale est avancée mais la prise finale est plus longue. On remarque la même chose en comparant les bétons contenant 50 et 80 % de laitier. Il y a un retard de la prise initiale du béton contenant 80 % de laitier, mais aussi la durée qui sépare la prise initiale de la prise finale des deux bétons n'est pas la même. Pour le béton contenant 50 % de laitier dans le liant la prise a duré une heure et 30 minutes, tandis que dans le béton contenant 80 % de laitier elle a duré 2 heures et 40 min.

On se rappelle que tous ces bétons ont été préparés avec une quantité voisine de superplastifiant (Tableau 6.2, page 5) et l'effet du retard de la prise initiale ou finale ou de la durée de la prise est dû principalement au laitier.

On remarque que le temps de prise initiale du béton contenant 80 % de laitier (le plus long parmi les bétons au laitier) est de seulement 10 minutes plus long (ce qui n'est pas significatif) que le temps de prise initiale du béton préparé sans laitier, mais le temps de prise finale est beaucoup plus long.

Si on compare le temps de prise du béton sans ajouts minéraux à celui contenant 5 % de fumée de silice, on remarque que le temps de prise initiale du béton contenant de la fumée de silice est raccourci d'une heure par rapport à celui du béton sans ajouts minéraux. La durée de la prise est la même, environ une heure pour les deux bétons. Étant donné leur faible taille, les grains de la fumée de silice agissent probablement comme des sites de précipitation dans la solution, ce qui accélère la prise du béton.

Tous les bétons au laitier contiennent également 5 % de fumée de silice, qui dans ces bétons joueraient le même rôle de sites de précipitation pendant la prise. Alors, la présence d'une quantité faible de la fumée de silice dans les bétons au laitier serait également bénéfique pour le temps de prise de ces bétons.

D'un autre côté, un rapport E/L faible et une bonne dispersion causée par la présence du superplastifiant ont sûrement accéléré la précipitation et le temps de prise des bétons.

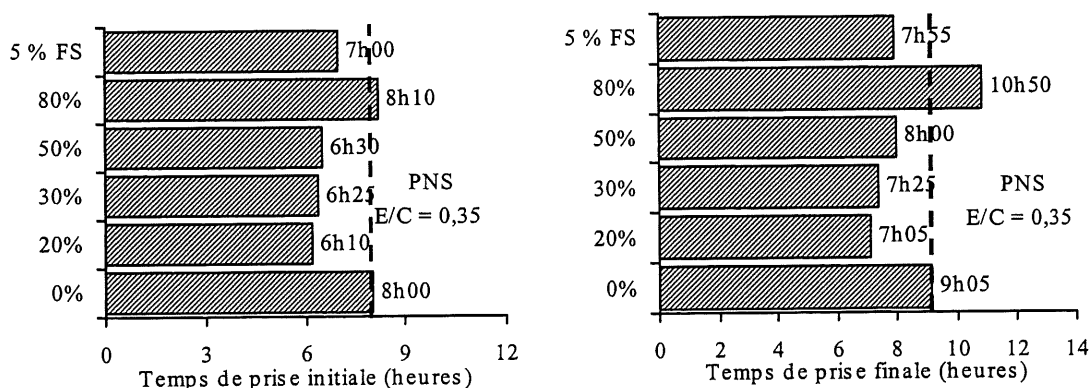


Figure 6.20 Temps de prise initiale et finale des bétons au laitier nord-américain préparés avec le polynaphtalène sulfonate

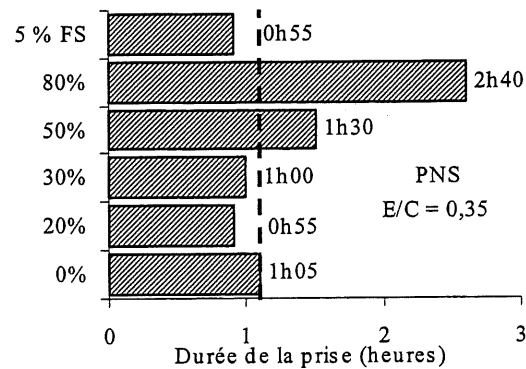


Figure 6.21 Durée séparant la prise initiale et la prise finale des bétons au laitier nord-américain préparés avec le polynaphthalène sulfonate

L'effet de la teneur en laitier sur le temps de prise des bétons préparés avec le polyméthacrylate a également été évalué. Les résultats sont présentés sur les figures 6.22 et 6.23. Tous les temps de prise initiale et finale sont plus courts que ceux des bétons préparés avec le polynaphthalène sulfonate. En augmentant le dosage en laitier jusqu'à 30 % le temps de prise initiale est le même que celui du béton de référence préparé sans laitier mais le temps de prise finale est légèrement plus long de 20 min. Le béton contenant 50 % de laitier a un temps de prise initiale plus long de seulement 15 min et le temps de prise finale de 30 min. Finalement, le béton contenant 80 % de laitier a eu le temps de prise initiale le plus long 50 min de plus, et un temps de prise finale plus long de 2 heures et 55 minutes que le béton sans laitier.

On remarque que pour les bétons préparés avec 80 % de laitier avec le polynaphthalène sulfonate et le polyméthacrylate, la durée de la prise a été de presque 3 heures. La même tendance de la réduction du temps de prise et de l'augmentation de la durée de la prise des bétons à haute teneur en laitier a été remarquée par Sivasudaram et Malhotra (1992).

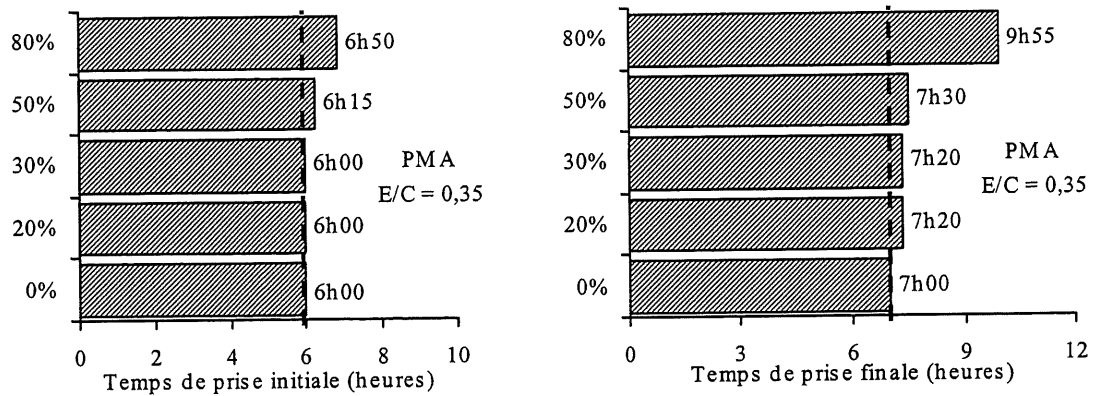


Figure 6.22 Temps de prise des bétons préparés avec le polyméthacrylate

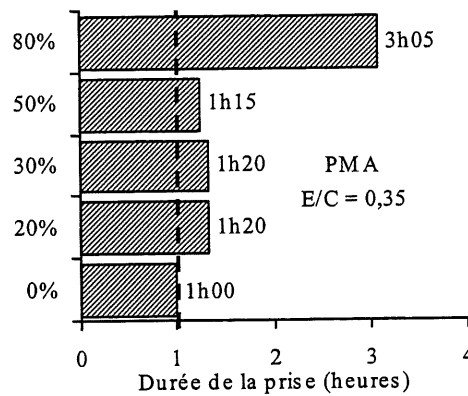


Figure 6.23 Durée de la prise des bétons au laitier préparés avec le polyméthacrylate

À partir des résultats précédents nous pouvons constater que, contrairement à ce qu'on peut lire dans la littérature, le temps de prise des bétons au laitier préparés avec un superplastifiant est plus court que le temps de prise du béton sans laitier, par contre la longueur de la prise finale augmente avec le dosage en laitier.

L'addition de 5 % de fumée de silice raccourcit le temps de prise initiale du béton préparé avec le ciment de Type 10, les grains de fumée de silice agissant probablement comme sites de précipitation. Alors, la présence d'une quantité faible de 5 % de fumée de silice dans les bétons au laitier serait bénéfique en diminuant leur temps de prise initiale.

6.4.2 Temps de prise des bétons au laitier en fonction du type de superplastifiant

Les superplastifiants réduisent la quantité d'eau nécessaire pour la production d'un béton mais ils ont le désavantage de prolonger leur temps de prise. Un temps de prise trop long affecte le temps de décoffrage, ce qui peut ralentir le déroulement du travail sur le chantier et occasionner des coûts additionnels. D'un autre côté, il est considéré que les bétons au laitier ont un temps de prise prolongé par rapport aux bétons préparés avec du ciment Portland. Il faut dire que dans la plupart de ces études, le rapport E/L est élevé.

Dans la partie précédente du chapitre nous avons vu que les bétons au laitier n'ont pas un temps de prise prolongé et dans cette partie de notre étude nous voulions comparer l'effet de quatre types de superplastifiant sur le temps de prise des bétons. Les dosages en laitier de 30 et 50 % ont été étudiés, puisque ce sont les dosages les plus utilisés dans l'industrie du béton. Le temps de prise de ces bétons a été comparé avec le temps de prise des bétons sans laitier.

Les temps de prise initiale et finale des bétons contenant du laitier nord-américain préparés avec quatre différents types de superplastifiant sont présentés sur les figures 6.24 et 6.25.

On remarque que dans le cas de trois superplastifiants sulfonés, le temps de prise des bétons au laitier est raccourci par rapport au temps de prise du béton témoin préparé sans laitier, tandis que le temps de prise des bétons préparés avec le PMA est pratiquement le même temps de prise que le béton témoin. En même temps, les bétons préparés avec le PMA ont un temps de prise initiale et finale plus court. Le CopPNS retarde le plus le béton témoin et le béton contenant 50 % de laitier, tandis que les bétons préparés avec le PNS et le PMS ont les temps de prise entre les deux.

L'effet du type de superplastifiant est plus marqué sur les bétons témoins que sur les bétons au laitier, ce qui peut être très avantageux pour l'application des bétons au laitier.

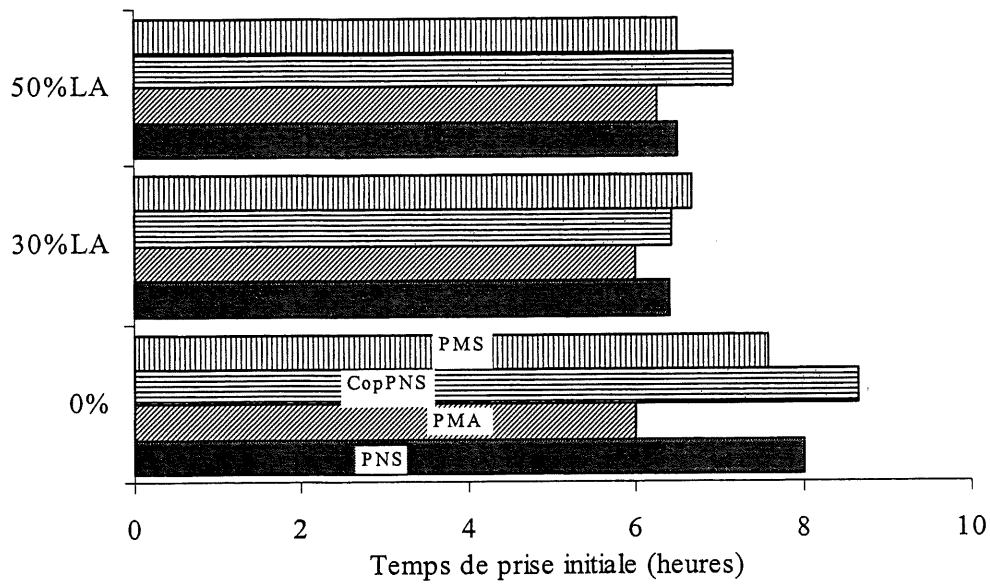


Figure 6.24 Temps de prise initiale des bétons préparés avec différents types de superplastifiant

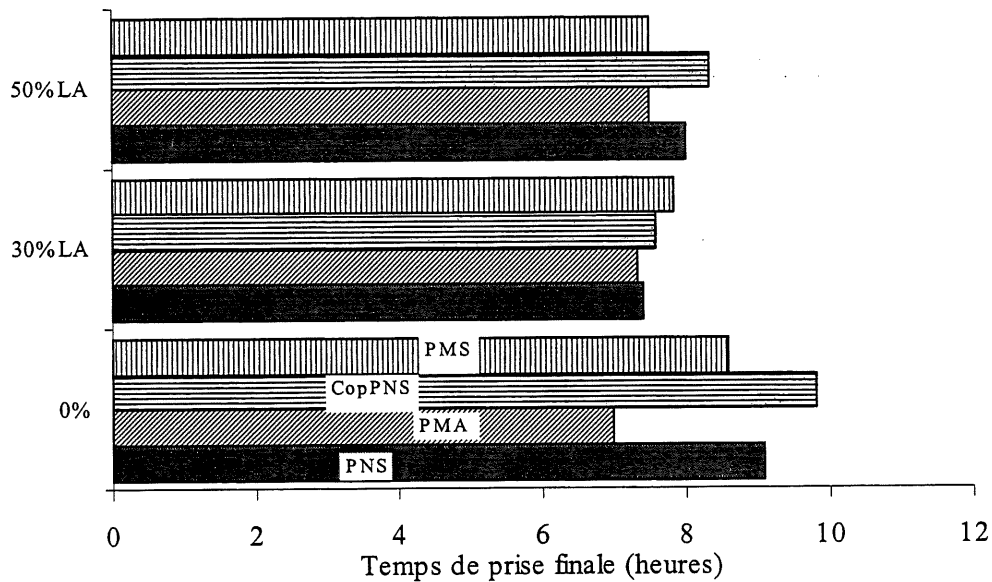


Figure 6.25 Temps de prise finale des bétons préparés avec différents types de superplastifiant

6.4.3 Effet du type du laitier sur le temps de prise des bétons au laitier

Les caractéristiques et la réactivité du laitier varient d'une source à l'autre. Nous avons voulu comparer l'effet de caractéristiques différentes (différente finesse Blaine et

composition chimique) de deux laitiers de provenance différente sur le temps de prise des bétons contenant 30 et 50 % de laitier. Les résultats sont présentés sur la figure 6.26. Les bétons ont été préparés avec deux superplastifiant différents, le PNS et le PMA.

On remarque que **les caractéristiques différentes des deux laitiers n'ont pas eu d'effet significatif sur le temps de prise des bétons dans le cas des deux superplastifiants étudiés.**

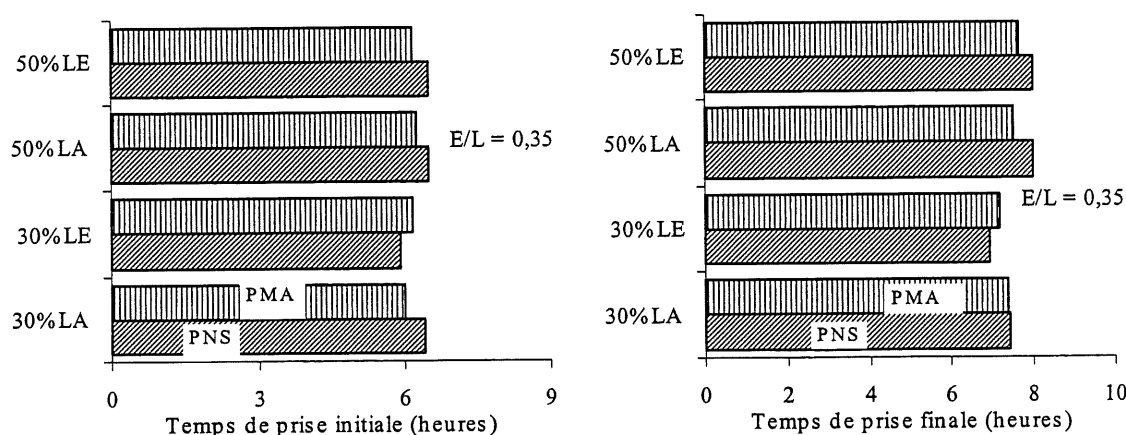


Figure 6.26 Temps de prise initiale et finale des bétons préparés avec deux laitiers et deux superplastifiants différents

6.4.4 Conclusions partielles concernant le temps de prise des bétons au laitier

À partir des résultats présentés sur le temps de prise des bétons au laitier préparés avec un rapport $E/L = 0,35$ on peut tirer les conclusions suivantes :

- **Le remplacement du ciment par du laitier ne prolonge le temps de prise d'un béton que pour les remplacements très élevés (80 %). Les bétons contenant jusqu'à 50 % de laitier ont un temps de prise initiale plus court ou proche que celui du béton préparé sans laitier, même le béton contenant 80 % de laitier en présence de PNS a eu un temps de prise initiale équivalent à celui du béton préparé sans laitier mais son temps de prise finale est plus long que celui d'un béton sans laitier préparé avec le même superplastifiant,**

- la durée de la prise des bétons contenant des dosages élevés en laitier (50 et 80 %) est rallongée par rapport aux bétons contenant des dosages en laitier plus faibles et au béton sans laitier,
- la fumée de silice a un effet accélérateur du temps de prise sur les bétons au laitier,
- le polyméthacrylate retarde moins le temps de prise des bétons, le polynaphtalène sulfonate et le polymélamine sulfonate le retardent plus, tandis que le copolymère de polynaphtalène sulfonate montre l'effet de retard le plus marqué,
- les différentes caractéristiques de deux laitiers n'ont pas eu d'effet significatif sur le temps de prise des bétons au laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant,
- le type de superplastifiant a un effet plus faible sur les bétons au laitier que sur les bétons contenant juste du ciment Portland.

6.5 Résistance en compression des bétons au laitier préparés avec différents types de superplastifiant

Dans cette partie de notre étude nous avons comparé les résistances en compression des bétons préparés sans et avec laitier nord-américain et européen en fonction du dosage en laitier et du type de superplastifiant utilisé. Tous les bétons au laitier contiennent 5 % de la fumée de silice en addition pour améliorer les résistances à jeune âge des bétons. Les résistances en compression ont également été évaluées sur les bétons contenant trois ciments commerciaux au laitier.

6.5.1 Résistance en compression des bétons au laitier en fonction de la teneur du laitier

Les résistances en compression des bétons contenant du laitier nord-américain à différents dosages préparés avec le polynaphtalène sulfonate (PNS) sont présentées sur la figure 6.27. On remarque qu'en augmentant le dosage en laitier, les résistances à 24

heures baissent graduellement à cause d'un degré d'hydratation plus faible de ces bétons. La résistance en compression du béton contenant 50 % de laitier a été de 12,9 MPa, ce qui est très bon, et celle du béton contenant 80 % de laitier de seulement 3,3 MPa, ce qui est très faible.

Il ne faut pas oublier la présence de 5 % de fumée de silice dans tous les bétons au laitier. Nous avons déjà vu que la fumée de silice accélère le temps de prise des bétons. En comparant les résultats du béton sans ajouts minéraux et celui contenant 5 % de fumée de silice (résultats entre parenthèses sur la figure 6.27) on voit que son effet sur la résistance en compression à 24 heures n'est pas significatif.

Déjà à l'âge de 7 jours, les résistances de tous les bétons au laitier se rapprochent beaucoup de la résistance du béton préparé sans laitier témoignant d'un degré d'hydratation élevé du laitier durant cette période. Entre 1 et 7 jours, les bétons au laitier ont présenté de gains des résistances très appréciables d'autant plus élevés que le dosage en laitier était plus élevé. Par exemple, le béton contenant 30 % de laitier a présenté des gains de résistance en compression de 70 %, celui contenant 50 % de laitier a présenté un gain de 220 % et celui contenant 80 % de laitier même un gain de 990 % par rapport aux résistances à 24 heures. Dans le même temps les gains de résistance des bétons sans laitier n'ont été que de 40 % (béton sans ajouts) et de 50 % (béton avec 5 % de fumée de silice). À 28 jours tous les bétons contenant du laitier, même celui contenant 80 % de laitier, ont eu des résistances en compression plus élevées que le béton de référence sans laitier. Cette fois des gains des résistances ont été plus faibles qu'entre 1 et 7 jours et ils se situaient entre 40 et 60 % pour tous les bétons. À 91 jours, les bétons au laitier présentent des valeurs de la résistance comprises entre 64,7 et 67,9 MPa. Les deux bétons ne contenant pas de laitier, l'un sans fumée de silice et l'autre avec 5 % de fumée de silice, ont eu les résistances en compression plus faibles de 60,4 et 61,7 MPa.

À partir de ces résultats, on peut dire que le taux d'hydratation du laitier jusqu'à 24 heures est faible et que la majeure partie de son hydratation se passe entre 1 et 7 jours. Et encore, plus on a du laitier, plus les gains de résistance à long terme sont élevés.

Un rapport E/L faible et une bonne dispersion causée par la présence du superplastifiant sont les paramètres qu'il ne faut pas oublier. Probablement

qu'avec un rapport E/L plus élevé les bétons ne développeraient pas des gains de résistance aussi importants.

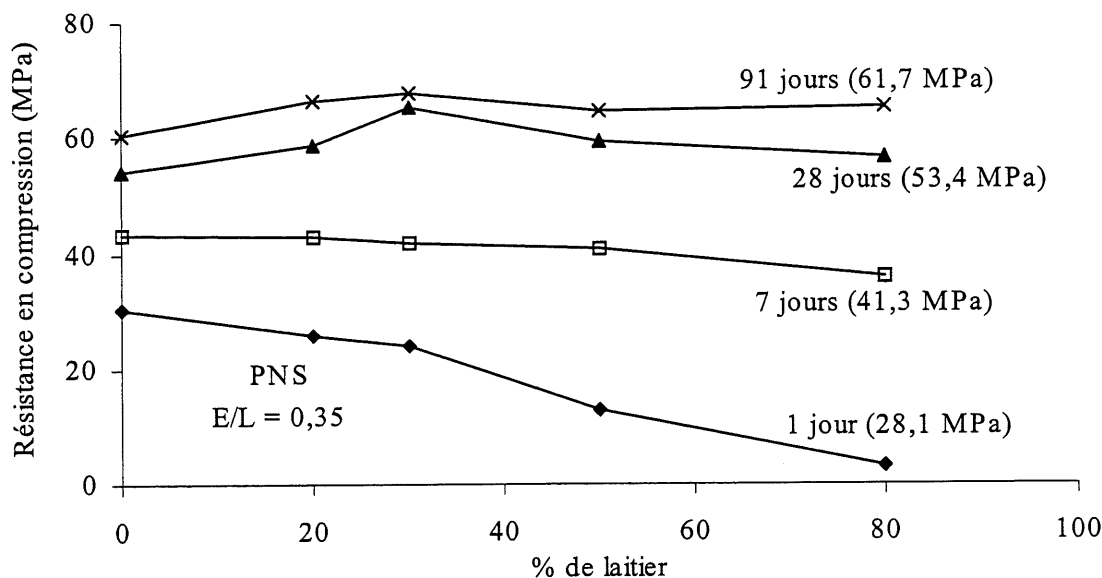


Figure 6.27 Résistances en compression des bétons préparés avec le laitier nord-américain et le polynaphtalène sulfonate, entre parenthèses les résistances du béton contenant 5 % de fumée de silice

Nous voulions voir si avec un autre type de superplastifiant, les résultats présentaient la même tendance. La figure 6.28 présente des résultats des bétons préparés avec le polyméthacrylate (PMA) et différents dosages de laitier nord-américain. En augmentant le dosage de laitier les résistances à 24 heures baissent graduellement, comme dans le cas de PNS. Le béton contenant 80 % de laitier a encore une résistance très faible, de seulement 3,4 MPa. À 7 jours les résistances des bétons au laitier augmentent considérablement par rapport à celles à 24 heures, même celles du béton contenant 80 % de laitier. À 28 jours les résistances des bétons contenant jusqu'à 50 % de laitier dépassent celles du béton sans laitier de 10 à 14 MPa et la résistance du béton contenant 80 % de laitier dépasse de 4 MPa celle du béton de référence. À 91 jours les résistances de tous les bétons au laitier dépassent les résistances du béton sans laitier de 7 à 11 MPa (10 - 15 %).

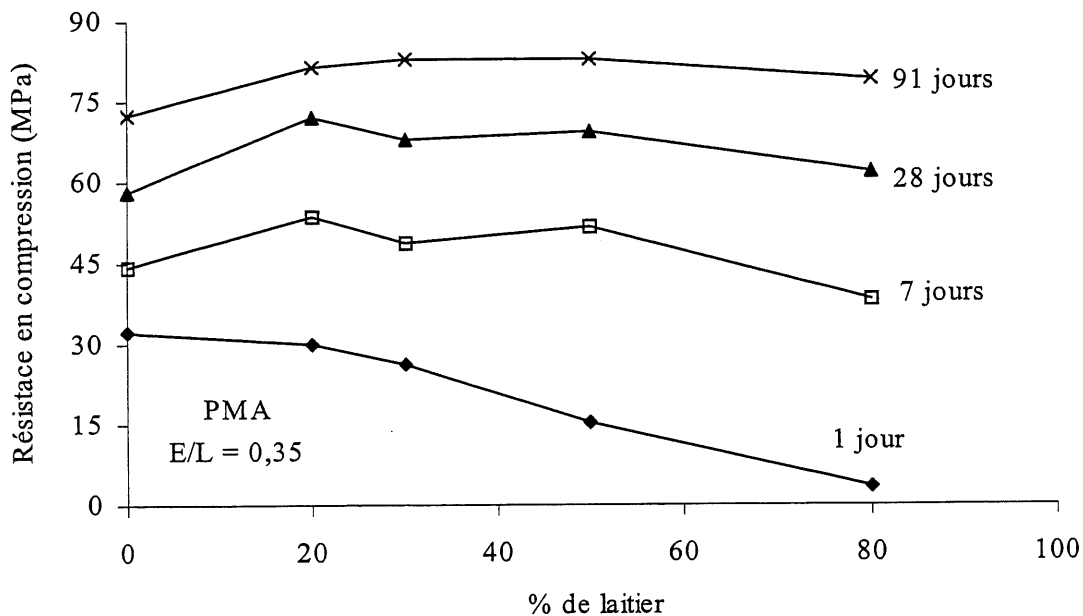


Figure 6.28 Résistances en compression des bétons préparés avec le laitier nord-américain et le polyméthacrylate

Nous avons pu voir ici que le remplacement du ciment par le laitier jusqu'à 50 % donne des résistances à 24 heures plus faibles que celles du béton sans laitier, mais suffisamment élevées pour permettre un décoffrage du béton, ce qui est très important pour augmenter l'application des bétons au laitier sur le chantier. La faiblesse des résistances à 24 heures constitue souvent un désavantage de l'utilisation du laitier dans l'industrie du béton. Dans cette partie de notre étude nous avons vu qu'une bonne proportion et une bonne sélection du dosage en laitier dans un béton ayant un faible rapport E/L et l'utilisation appropriée d'un superplastifiant approprié permet d'obtenir des résistances à 24 heures très satisfaisantes tout en ayant une bonne maniabilité du béton et un temps de prise plus court.

C'est juste les bétons contenant 80 % de laitier qui ont les résistances trop faibles à 24 heures pour permettre le décoffrage, mais, de toute façon, ces bétons sont habituellement prévus pour les applications spéciales où un prolongement du temps de décoffrage peut être accepté.

Déjà à l'âge de 7 jours, les résistances de tous les bétons au laitier, même celui contenant 80 % de laitier, se rapprochent de beaucoup des résistances du béton préparé sans laitier, ce qui témoigne d'un très bon degré d'hydratation de ces bétons. À 28 jours les résistances des bétons contenant du laitier dépassent celles du béton de référence sans laitier, ce qui est un résultat extraordinaire.

L'addition de 5 % de fumée de silice dans le béton préparé avec le ciment de Type 10 n'a pas eu d'effet significatif sur les résistances à jeune âge. Alors, dans les bétons au laitier son effet serait probablement semblable et limité plus sur le temps de prise des bétons.

6.5.2 Résistance en compression des bétons au laitier en fonction du type de superplastifiant et des caractéristiques du laitier

Dans cette partie de ce chapitre, l'effet du type de superplastifiant sur le développement des résistances en compression des bétons sans laitier et des bétons contenant deux différents laitiers en dosage de 30 % ou 50 % a été étudié. Les bétons préparés avec quatre différents types de superplastifiant ont été comparés. Les résultats sont présentés sur les figures 6.29 – 6.31.

Parmi les résultats des bétons sans laitier nous pouvons voir que le développement des résistances à jeune âge (à 24 heures et 7 jours) est retardé dans le béton préparé avec CopPNS, tandis que le développement des résistances dans le béton préparé avec PMA est accéléré à long terme (à 28 et 91 jours) et il ne semble pas se stabiliser. Nous avons déjà vu que CopPNS a un effet retardateur (résultats de la calorimétrie et du temps de prise) et que PMA a un effet accélérateur. Ici, nous pouvons voir que leur effet est plus long, celui du CopPNS est significatif à 7 jours et celui du PMA même à long terme, à 91 jours. La pente de la courbe est prononcée, tandis que dans les trois bétons préparés avec le PNS, le PMS et CopPNS, les résistances semblent se stabiliser à 91 jours. Les bétons préparés avec le PNS et le PMS ont des courbes presque superposées témoignant des résistances très proches à chaque âge évalué.

Quant aux résistances des bétons au laitier, à 24 heures les résistances des bétons contenant du laitier européen sont plus élevées d'environ 30 % que celles des bétons contenant le même dosage du laitier nord-américain. On se rappelle que ce laitier est plus fin et contient une certaine quantité du clinker, ce qui le rend plus réactif. En même temps, on peut voir que cet effet est important à jeune âge. Après 7 jours les bétons contenant 30 % de laitier européen développent encore des gains des résistances plus élevés, surtout le béton préparé avec le PMA, tandis que la tendance n'est pas claire dans les bétons contenant 50 % de laitier.

À 28 et 91 jours, même s'il y a des différences, les résistances de tous les bétons semblent être dans la même plage sans effet significatif des caractéristiques du laitier ou du type de superplastifiant, mais dans tous les cas les résistances des bétons préparés avec PMA sont plus élevées que celles des bétons préparés avec trois autres superplastifiants.

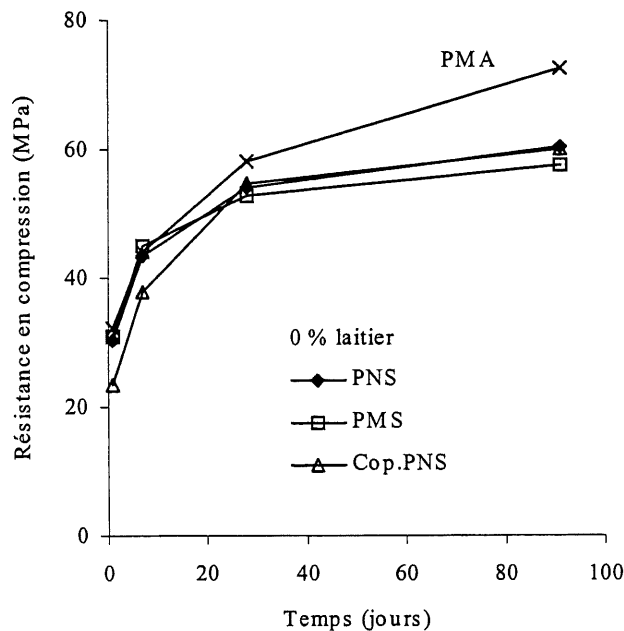


Figure 6.29 Résistance en compression des bétons sans ajouts minéraux

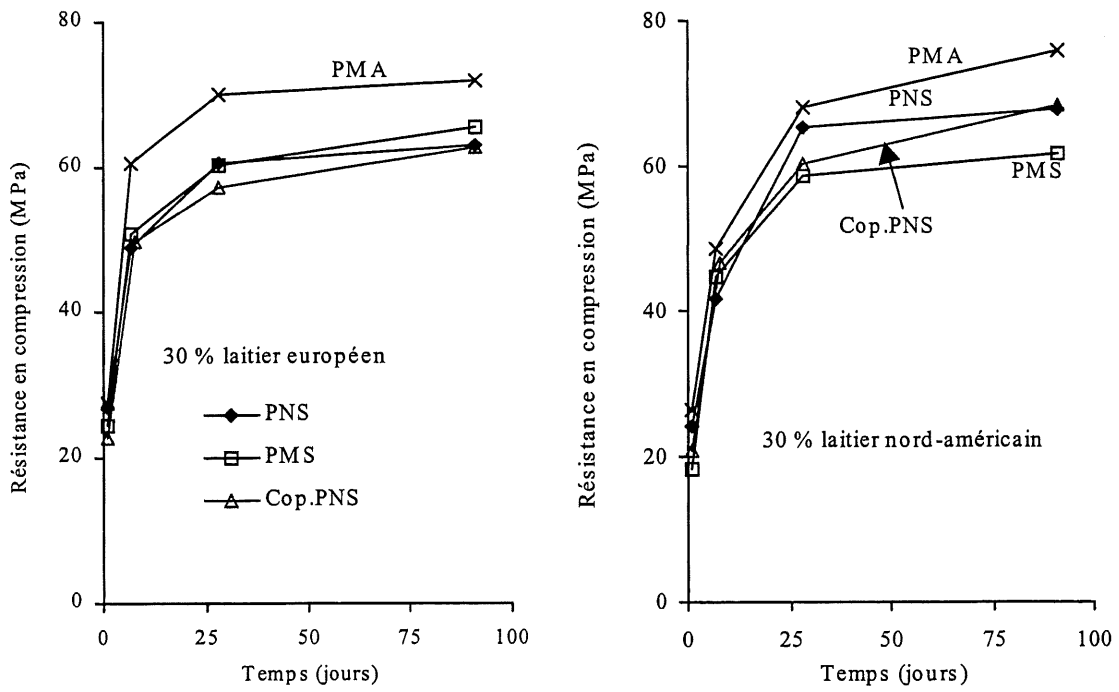


Figure 6.30 Résistance en compression des bétons contenant 30 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant

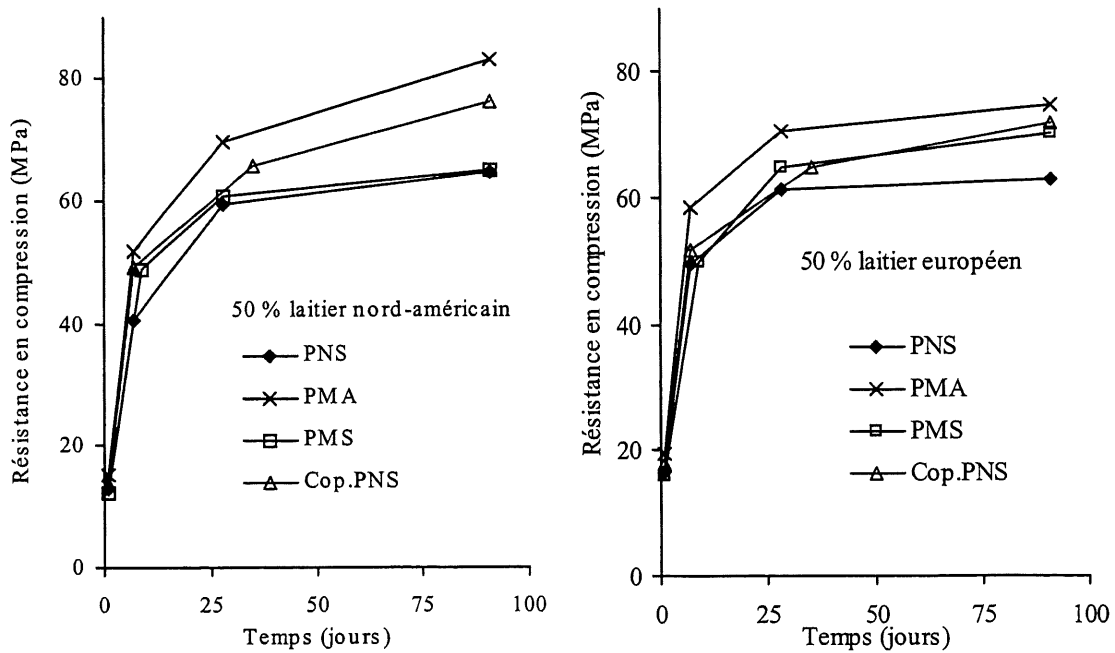


Figure 6.31 Résistance en compression des bétons contenant 50 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant

Dans cette partie de ce chapitre, nous avons vu que l'effet du type de superplastifiant sur les résistances en compression peut être très significatif tant à jeune âge autant qu'à long terme.

Le CopPNS montre un effet retardateur à jeune âge, tandis que le PMA montre un effet accélérateur à jeune âge mais également à long terme. Les résistances des bétons continuent à augmenter jusqu'à 91 jours tandis que celles des bétons préparés avec le PNS, PMS et CopPNS semblent se stabiliser à ce même âge.

La finesse plus élevée et le renforcement du laitier européen avec une certaine quantité de clinker ont un effet sur les résistances des bétons à jeune âge, mais à long terme les résistances de ces bétons sont au niveau des résistances des bétons contenant du laitier nord-américain.

Il ne faut pas oublier que ces bétons contiennent de l'air entraîné, ce qui a eu pour effet de diminuer des résistances en compression. On sait qu'une variation de 1 % d'air entraîné dans le béton modifie la résistance en compression de 5 %.

6.6 Durabilité des bétons au laitier

Pour fabriquer les bétons durables il faut toujours les concevoir en tenant compte de l'environnement auquel ils seront exposés. Beaucoup de problèmes de durabilité des bétons sont survenus car la résistance en compression a été un des principaux critères pour leur acceptation (Neville, 1987). Il faut tenir compte de toutes les sources possibles de détérioration du béton, qu'elles soient extérieures ou intérieures, chimiques ou physiques.

Cette partie d'étude est consacrée à certains aspects de la durabilité des bétons au laitier. Nous avons étudié la perméabilité aux ions chlore, le retrait endogène, la résistance aux cycles de gel-dégel en l'absence ou en présence des sels de déverglaçage.

6.6.1 "Perméabilité aux ions chlore"

Beaucoup de chercheurs critiquent le nom de cet essai qui est plutôt un essai qui mesure la conductivité électrique du béton et renseigne sur la connectivité du réseau des

capillaires et des pores, donc, sur la facilité qu'ont des ions à pénétrer dans le béton. C'est pour cela qu'on met des guillemets en nommant l'essai.

La "perméabilité aux ions chlore" est une caractéristique très importante pour évaluer la durabilité des structures en béton armé. La présence d'ions chlore dans le béton augmente significativement le risque de corrosion des barres d'acier et diminue la vie en service des structures en béton.

La "perméabilité aux ions chlore" des bétons a été mesurée par l'essai accéléré développé par Whiting. L'essai est normalisé par les normes AASHTO T 277 et ASTM C 1202. Cet essai quantifie les charges électriques qui traversent l'échantillon pendant une période de six heures. L'échantillon est placé entre deux solutions, l'une contenant du chlorure de sodium (NaCl) et l'autre de la soude (NaOH). On applique une différence de potentiel de 60 V entre les deux solutions et on mesure les charges électriques qui passent dans l'échantillon. Les ions chlore Cl^- sont forcés de migrer de la solution de NaCl, supposée avoir l'électrode négative à travers l'échantillon du béton vers la solution de NaOH qui a l'électrode positive.

Résultats de la "perméabilité aux ions chlore" des bétons au laitier de notre étude

Tous les bétons ont été préparés avec un rapport E/C de 0,35 et contiennent tous, sauf le béton de contrôle, 5 % de fumée de silice. Les essais ont été effectués sur les échantillons des bétons contenant du laitier nord-américain en dosage massique de ciment de 20 %, 30 %, 50 % et 80 % et sur les échantillons des bétons contenant 30 et 50 % de laitier européen. Pour évaluer l'effet de la fumée de silice, un essai a été effectué également sur un échantillon du béton contenant 5 % de fumée de silice en addition.

Les essais de la "perméabilité aux ions chlore" ont été effectués à l'âge de 28 et 91 jours. Les résultats obtenus concernant les bétons contenant un même dosage de laitier nord-américain, le béton sans ajouts minéraux et celui contenant 5 % de fumée de silice sont présentés sur la figure 6.32, tandis que ceux des bétons contenant du laitier européen et du laitier nord-américain en même dosage sont présentés sur la figure 6.33. On voit que même à 28 jours tous les bétons contenant des ajouts minéraux ont eu une

"perméabilité aux ions chlore" plus faible que 1000 coulombs, ce qui représente selon la norme ASTM C1202 une très faible "perméabilité aux ions chlore" et est probablement la conséquence de la présence de 5 % de fumée de silice dans ces bétons. On voit également que l'augmentation du dosage du laitier diminue proportionnellement la "perméabilité aux ions chlore".

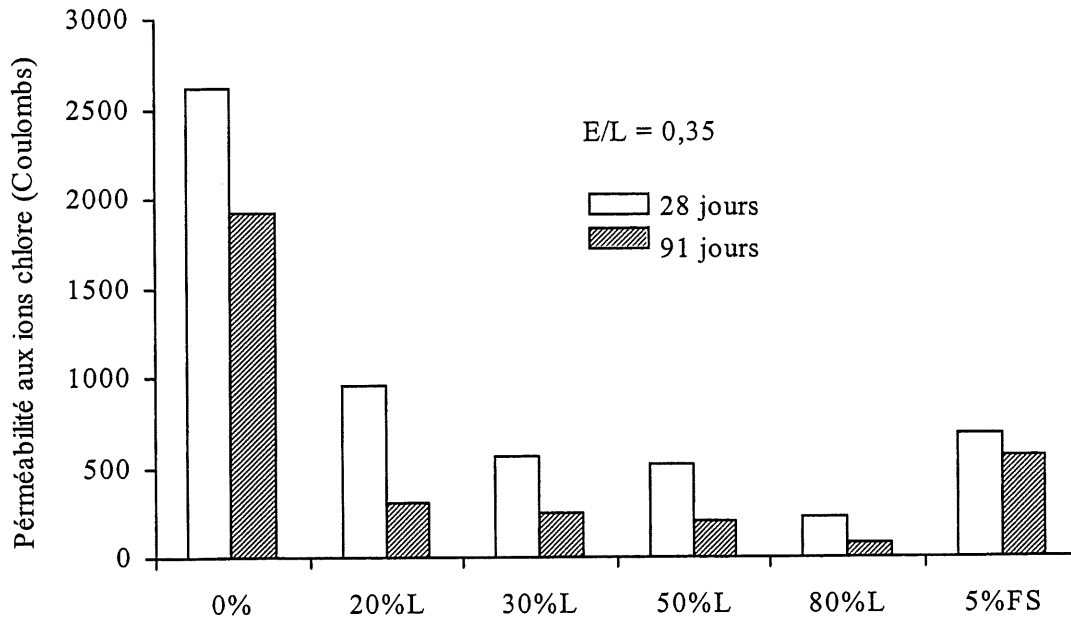


Figure 6.32 "Perméabilité aux ions chlore" des bétons contenant du laitier nord-américain, du béton sans ajouts et du béton contenant de la fumée de silice

La "perméabilité aux ions chlore" des bétons contenant du laitier européen est très proche de celle des bétons contenant le même dosage en laitier nord-américain. Alors, l'effet du dosage en laitier est plus important que l'effet des caractéristiques différentes de deux laitiers.

Les raisons pour une telle diminution de la "perméabilité aux ions chlore" sont à rechercher dans l'amélioration de la structure du réseau poreux, de la taille et de la distribution des pores. La connectivité des pores est beaucoup diminuée également.

Il ne faut pas négliger l'importance d'autres facteurs comme la formation de plus de gel de C-S-H formé qui adsorbe plus d'ions Cl^- et bloque la diffusion à travers le béton ou la plus forte teneur en alumine du laitier qui peut former plus de sel de Friedel.

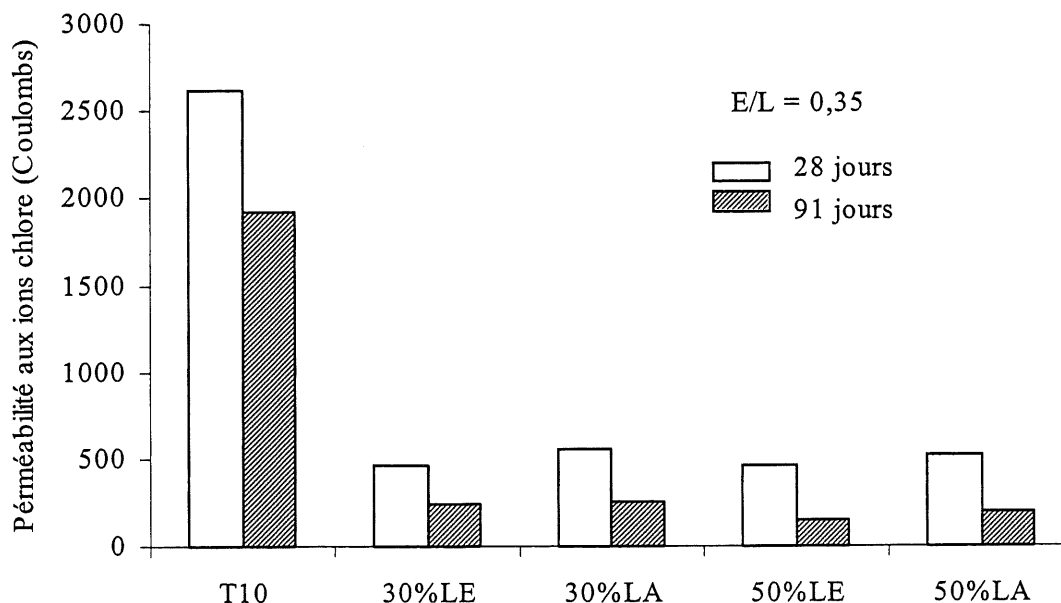


Figure 6.33 "Perméabilité aux ions chlore" des bétons contenant deux différents laitiers

Nous avons vu ici un des grands avantages de l'addition du laitier dans les bétons. Même à des dosages aussi faibles que 20 % la "perméabilité aux ions chlore" est considérablement réduite par rapport à celle du béton préparé avec du ciment Portland. La diminution est importante déjà à 28 jours, l'âge auquel tous les bétons aux ajouts minéraux ont une "perméabilité aux ions chlore" plus faible que 1000 Coulombs, ce qui est probablement la conséquence de l'addition de 5 % de fumée de silice. À 28 et 91 jours, la diminution de la "perméabilité aux ions chlore" est proportionnelle au dosage en laitier.

Nous avons également vu que les caractéristiques différentes des deux laitiers n'avaient pas eu d'effet significatif sur la "perméabilité aux ions chlore" et que l'effet du dosage en laitier est prédominant.

6.6.2 Comportement au gel des bétons au laitier

6.6.2.1 Résistance au gel-dégel des bétons au laitier

Dans notre étude la résistance au gel-dégel des bétons au laitier a été testée selon la procédure de la norme ASTM C 666 (procédure A) mais nous avons commencé à appliquer les cycles de gel-dégel à l'âge de 28 jours. Étant donné que le laitier commence à s'hydrater plus tard que le ciment Portland, les bétons ont été mûris dans l'eau jusqu'à 28 jours pour permettre aux bétons au laitier d'avoir un degré d'hydratation plus élevé. Les différences entre la procédure A de la norme ASTM C 666 et la procédure appliquée dans notre étude sont présentées sur la figure 6.34. Tous les bétons ont été préparés avec de l'air entraîné et un rapport E/L de 0,35.

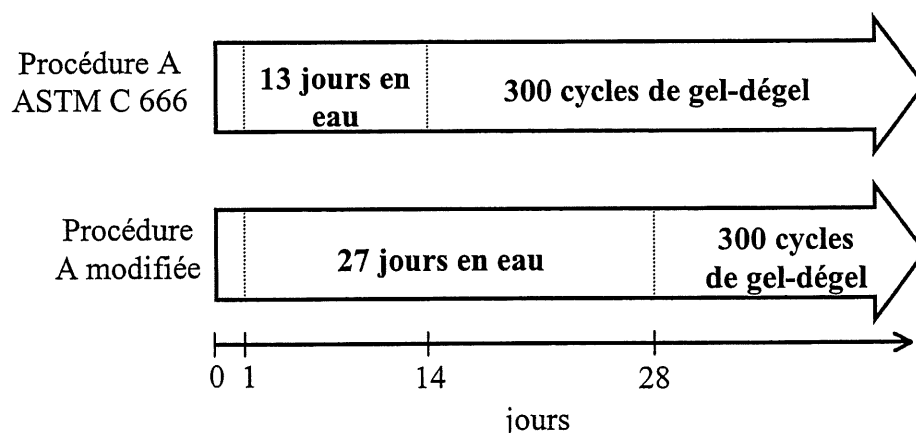


Figure 6.34 Procédures de cure des échantillons pour l'essai de la résistance au gel-dégel

Les facteurs de durabilité des bétons contenant différents dosages de laitier sont présentés sur la figure 6.35. On peut remarquer que tous les bétons ont présenté une bonne résistance au gel-dégel, le facteur de durabilité le plus faible est celui du béton contenant 80 % de laitier il est égal à 93 %, ce qui est très bon.

Selon la norme ASTM C 666, le facteur de durabilité minimal est de 60 %, tandis que Federal Highway Administration (FHWA) exige un facteur de durabilité de 90 % pour qu'un béton à haute performance ($E/C < 0,36$) soit déclaré résistant aux cycles de

gel-dégel. Alors, dans les deux cas, même le béton contenant 80 % de laitier a une résistance satisfaisante au gel-dégel, ce qui est un très bon résultat et montre que les bétons au laitier peuvent être appliqués même dans les conditions environnementales sévères.

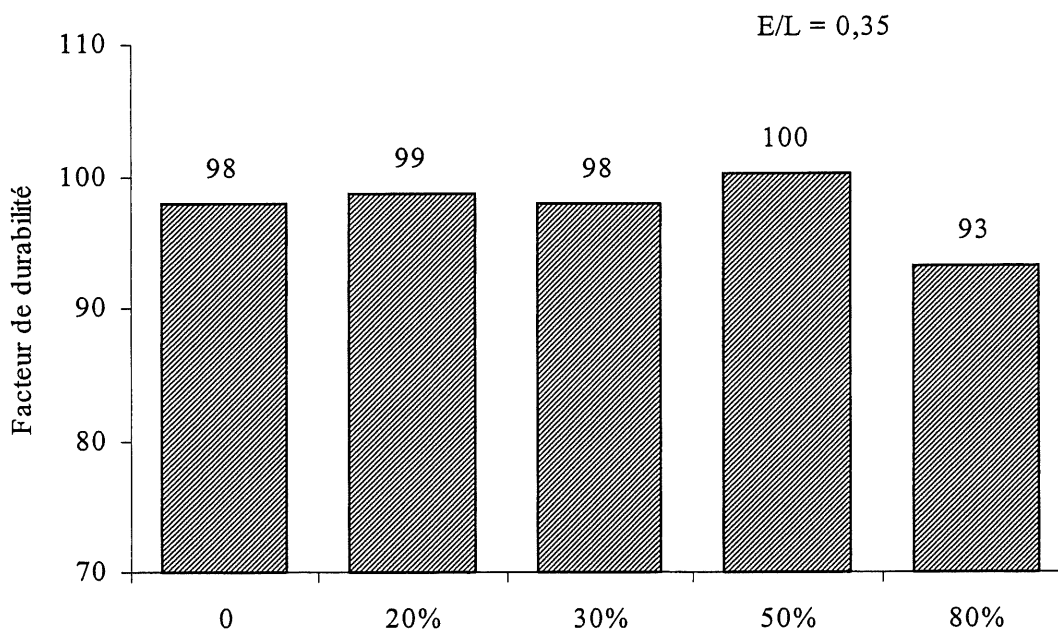


Figure 6.35 Facteur de durabilité des bétons au laitier après 300 cycles de gel-dégel selon la norme ASTM C 666 (procédure A modifiée)

Les caractéristiques du réseau d'air entraîné de ces bétons sont sûrement un paramètre très important pour une telle résistance au gel-dégel des bétons. La demande en agent entraîneur d'air et les caractéristiques du réseau d'air des bétons au laitier sont présentées dans le tableau 6.9. Les deux bétons contenant 30 et 50 % de laitier qui sont marqués avec une étoile dans le tableau 6.9 ont été préparés avec le superplastifiant à base de polyméthacrylate, tandis que tous les autres ont été préparés avec le polynaphtalène sulfonate. Nous voulions en effet comparer le réseau d'air entraîné par un agent entraîneur d'air avec celui entraîné par le superplastifiant à base de polyméthacrylate car ce superplastifiant entraîne naturellement de l'air et nous avons voulu vérifier si l'utilisation d'un agent entraîneur d'air n'était pas nécessaire quand on utilisait ce type de superplastifiant.

On remarque que plus le dosage en laitier augmente, plus la demande en agent entraîneur d'air est élevée dans les bétons préparés avec le polynaphtalène sulfonate. En observant la quantité d'air entraîné dans le béton frais à 90 min et la quantité de l'air entraîné une fois le béton durci on remarque une perte importante d'air pour tous les bétons. Cette perte d'air pourrait être la conséquence de la perte des grosses bulles d'air lors de la mise en place. Cette perte est moins importante dans les deux bétons préparés avec le superplastifiant à base de polyméthacrylate.

Pour le béton sans laitier le facteur d'espacement est de 190 μm , tandis que pour les bétons au laitier les valeurs du facteur d'espacement sont comprises entre 230 et 320 μm . Malgré des facteurs d'espacement un peu plus élevés que ceux permis par la norme CSA A23.1, tous les bétons au laitier ont présenté une bonne résistance au gel-dégel. Rappelons que selon cette spécification, un facteur d'espacement de 250 μm (sans valeurs dépassant 300 μm) et 3 % d'air dans le béton durci sont recommandés pour une bonne résistance au gel-dégel des bétons ayant un rapport E/C plus faible que 0,36. Les BHP même avec un facteur d'espacement de 400 μm résistent bien aux cycles de gel-dégel (Aïtcin, 2001-a), leur structure dense et le développement du phénomène d'autodessiccation ont sûrement joué un rôle bénéfique.

TABLEAU 6.9 PARAMÈTRES CARACTÉRISANT LE RÉSEAU DE BULLES D'AIR ENTRAÎNÉ

Pourcentage du laitier	0 %	20 %	30 %	50 %	80 %	30 % *	50 % *
AEA (ml/100 kg Liant)	50	70	80	100	200	0	0
Béton frais – air (%)	6,8	5,0	4,8	4,9	4,6	4,8	5,0
Béton durci - air (%)	4,1	3,5	2,2	2,6	2,4	3,5	3,7
α (1/mm)	28	18	24	29	26	20	18
Facteur d'espac. (μm)	190	320	300	230	270	300	310

* - bétons préparés avec le superplastifiant à base de polyméthacrylate

Les valeurs de la surface spécifique α sont également bonnes. Selon les spécifications de la norme CSA A23.1 la surface spécifique des bulles d'air α devrait être plus grande que 26 1/mm. La surface spécifique α est calculée comme le rapport de la

surface des bulles d'air et leur volume exprimé en comptes, alors la surface spécifique est exprimée en $1/\text{mm}$.

Dans le tableau 6.9 nous remarquons que les bétons au laitier préparés avec le superplastifiant à base de polyméthacrylate et sans agent entraîneur d'air ont une quantité suffisante d'air et une perte d'air plus faible que ceux préparés avec le polynaphtalène sulfonate. Les bétons préparés avec le polyméthacrylate ont un facteur d'espacement de $300 \mu\text{m}$, ce qui est très bon pour les bétons préparés sans agent entraîneur d'air. La surface spécifique des bulles d'air est un peu plus faible que celle spécifiée par la norme CSA A23.1.

L'allongement des poutres durant l'essai de gel-dégel est aussi un bon indice de la résistance au gel-dégel. Un allongement supérieur à $200 \mu\text{m}/\text{m}$ indique que le béton commence à se fissurer et un allongement plus élevé que $500 \mu\text{m}/\text{m}$ indique que les dommages sont importants dans le béton (Boisvert et coll, 1992). Un allongement maximal permis selon la norme ASTM C666 est de $1000 \mu\text{m}/\text{m}$.

Sur la figure 6.36 nous pouvons voir les allongements des poutres préparées avec les ciments composés au laitier. Seul le béton contenant 80 % de laitier a eu un allongement plus élevé que les autres et égal à $630 \mu\text{m}/\text{m}$. En même temps ce béton a montré un facteur de durabilité de 93 %, le plus faible parmi les bétons testés, mais beaucoup plus élevé que 60 %, la valeur exigée par la norme ASTM C666 pour passer l'essai.

Dans cette partie d'étude nous avons montré qu'avec un bon réseau d'air entraîné et une cure suffisante des bétons à faible rapport E/L contenant du laitier il est possible de remplacer du ciment jusqu'à 50 % par du laitier sans affecter sa résistance au gel-dégel. Même le béton contenant 80 % de laitier a passé le test avec un facteur de durabilité de 93 %, l'allongement des poutres indique que les poutres commencent à se fissurer mais c'est encore beaucoup plus faible que la valeur maximale permise d'allongement de $1000 \mu\text{m}/\text{m}$.

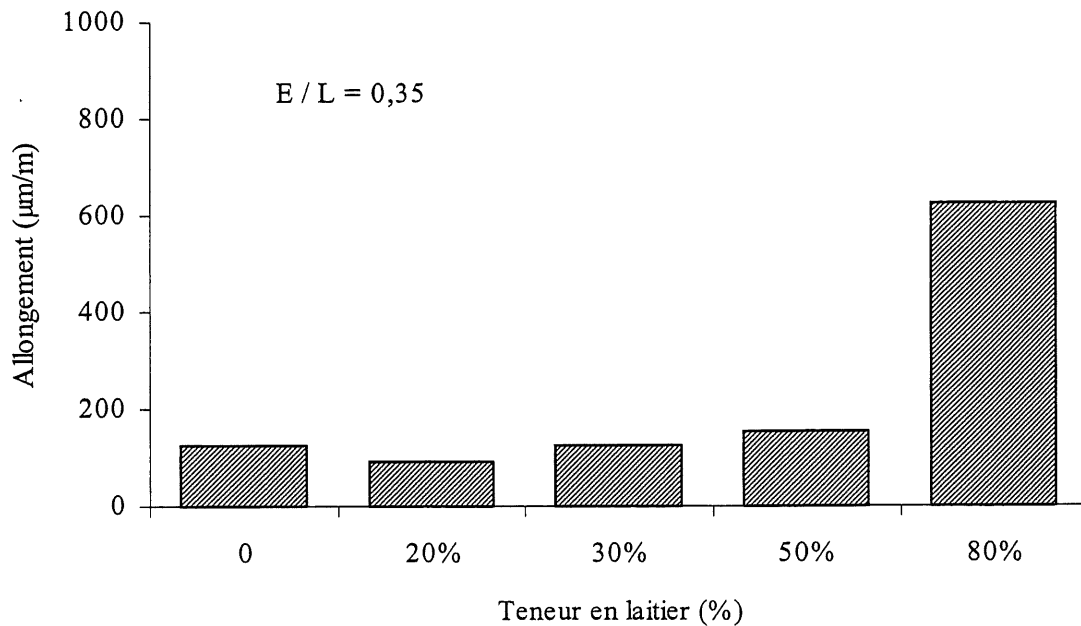


Figure 6.36 Allongement des poutres après 300 cycles de gel-dégel

L'addition du laitier change la structure de réseau poreux, les pores capillaires ont un diamètre plus faible que celles des bétons sans laitier, ce qui diminue le point de gélivité dans le béton. La perméabilité et la connectivité des pores sont plus faibles également.

Pour assurer tous ces avantages des bétons au laitier il faut leur assurer une cure suffisamment longue pour que le béton atteigne un certain degré d'hydratation. Si la cure humide n'est pas assurée, le laitier ne s'hydrate pas et la structure du réseau poreux sera médiocre.

Ainsi, l'importance d'une cure adéquate des bétons au laitier et de la réactivité du laitier ont été soulignés comme les facteurs très importants pour une bonne résistance au gel-dégel des bétons au laitier.

6.6.2.2 Résistance à l'écaillage des bétons au laitier

On considère que les bétons au laitier présentent une faible résistance à l'écaillage si le remplacement de ciment est plus élevé que 20 %. La cause de ce phénomène ne serait pas connue. Dans le but d'étudier ce phénomène et d'éclaircir un peu ce comportement des bétons au laitier nous avons testé la résistance à l'écaillage des bétons dans lesquels le ciment a été remplacé par du laitier à des dosages de 20, 30, 50 et 80 %. Selon la norme ASTM C 672 les plaques d'écaillage sont, après leur démoulage, mûries pendant 13 jours dans l'eau et séchées 14 jours à l'air. Étant donné que le laitier commence à s'hydrater plus tard que le ciment, cette procédure peut-être ne serait pas appropriée pour les bétons au laitier puisque les plaques n'atteindraient pas les résistances suffisantes pour résister bien à l'attaque des sels de déverglaçage pendant les cycles de gel-dégel. Nous avons donc également étudié la résistance à l'écaillage des bétons au laitier mûris plus longtemps.

Deux séries de plaques ont été préparées, une série a été mûrie selon la norme ASTM C 672 (de 14 à 28 jours à l'air), l'autre série a été mûrie dans l'eau jusqu'à 28 jours d'hydratation et séchée à l'air pendant deux jours, juste le temps nécessaire pour installer les cadres sur la surface attaquée ultérieurement par la solution de chlorures à l'âge de 30 jours du béton. Le schéma des procédures de cure pour les deux séries de plaques est présentée en figure 6.37.

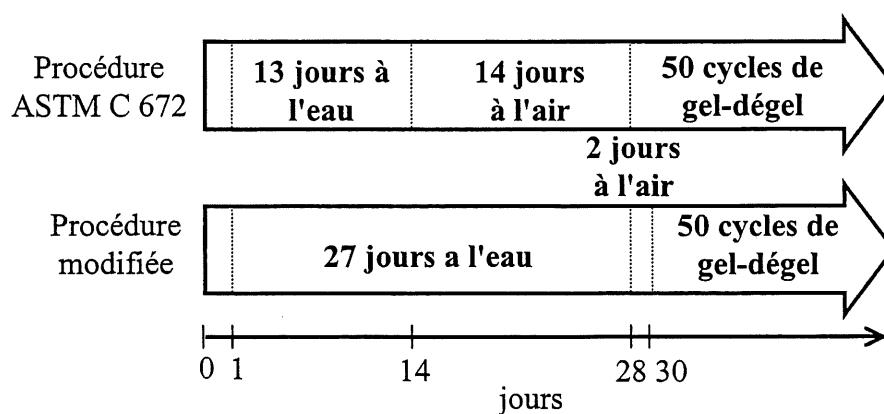


Figure 6.37 Procédures de la cure des plaques d'écaillage

Les résultats des essais sont présentés sur la figure 6.38 (procédure selon la norme ASTM C 672) et sur la figure 6.39 (procédure modifiée). Selon la première procédure de la cure, les bétons contenant 20 et 30 % de laitier sont à la limite recommandée au Québec. Selon la norme suédoise SS 13 72 44 le béton passe le test de l'écaillage si les pertes sont inférieures à 1000 g/m² après 56 cycles de gel-dégel, tandis que selon la norme québécoise BNQ les pertes acceptables après 56 cycles sont de 500 g/m².

On peut voir sur la figure 6.38 que **les bétons contenant 30, 50 et 80 % de laitier présentent déjà après 7 cycles de gel-dégel des pertes initiales très importantes.** Dans le cas du béton contenant 30 % de laitier ces pertes sont de 400 g/m², dans le cas du béton contenant 50 % de laitier de 680 g/m² et dans le cas du béton contenant 80 % de laitier de 2010 g/m². Selon la norme BNQ déjà après 7 cycles de gel-dégel les bétons contenant 50 et 80 % de laitier ne passent pas l'essai. Stark et coll. (1997) ont relié les pertes initiales élevées des bétons avec la profondeur de la carbonatation du béton qui est écaillée après quelques cycles de gel-dégel, tandis que l'écaillage diminuait dans le béton non-carbonaté plus en profondeur.

Procédure selon la norme ASTM C672

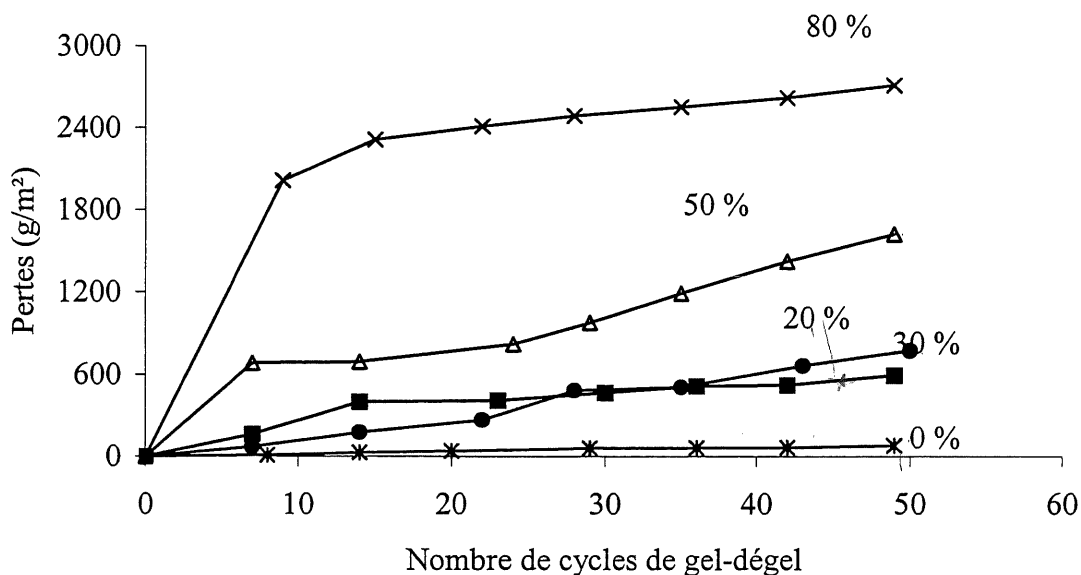


Figure 6.38 Écaillage des plaques mûries selon la norme ASTM C 672

Notre étude montre également qu'après des pertes initiales élevées de la surface du béton l'écaillage se poursuit à un taux plus faible. Après 50 cycles de gel-dégel le béton contenant 50 % de laitier a eu des pertes de 1600 g/m² et le béton contenant 80 % de laitier des pertes de 2800 g/m².

C'est le béton sans laitier qui a les pertes les plus faibles, elles ne sont que de seulement 80 g/m². On remarque que le remplacement de seulement 20 % de ciment par le laitier change considérablement le comportement du béton, les pertes s'élèvent alors à 770 g/m². Le béton contenant 30 % de laitier a des pertes proches de celles du béton contenant 20 % de laitier.

Si on applique la procédure de cure modifiée, les résultats changent considérablement. **Tous les bétons présentent des pertes beaucoup plus faibles que dans le cas de la procédure de la norme ASTM C 672 et pour tous les bétons ces pertes sont plus faibles que 600 g/m².** Même le béton contenant 80 % de laitier qui a eu des pertes de 2700 g/m² lorsque mûri dans l'eau pendant 14 jours, a eu des pertes de seulement 200 g/m², ce qui représente un résultat extraordinaire et montre en toute simplicité l'importance de la cure humide pour les bétons au laitier. Les bétons contenant 20 et 50 % de laitier ont eu les pertes plus élevées, la raison ne nous est pas connue.

Toute la différence entre la surface d'un même béton contenant 80 % de laitier qui a subi la cure humide de différentes longueurs après 50 cycles de gel-dégel est bien visible sur la figure 6.40. La surface de la plaque ayant subi la cure humide pendant 14 jours est extrêmement endommagée tandis que la surface de la plaque qui a subi la cure humide pendant 28 jours n'est que peu écaillée.

Alors, d'un côté nous avons une série des bétons au laitier qui ont eu une résistance à l'écaillage très faible et de l'autre côté une série présentant d'excellents résultats. Les deux séries d'échantillons provenaient de mêmes gâchées, toutes les caractéristiques du béton, du réseau d'air entraîné et le traitement de la surface étaient les mêmes, la seule différence est la longueur de la cure à l'eau initiale des échantillons. Le facteur décisif est la microstructure différente du béton qui est la

conséquence d'un degré d'hydratation différent de deux bétons. La cure humide plus longue a permis la formation d'une structure plus dense et d'un réseau poreux plus fin, tandis que le béton ayant subi la cure plus courte dans l'eau a la microstructure moins dense et plus vulnérable au processus de la détérioration.

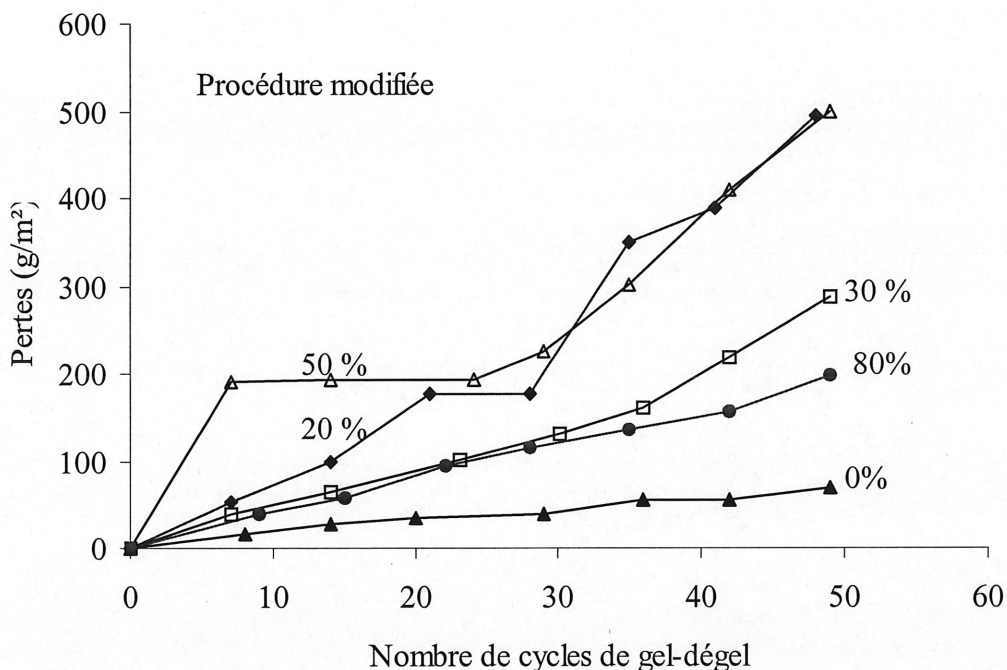


Figure 6.39 Écaillage des plaques mûries selon la procédure modifiée

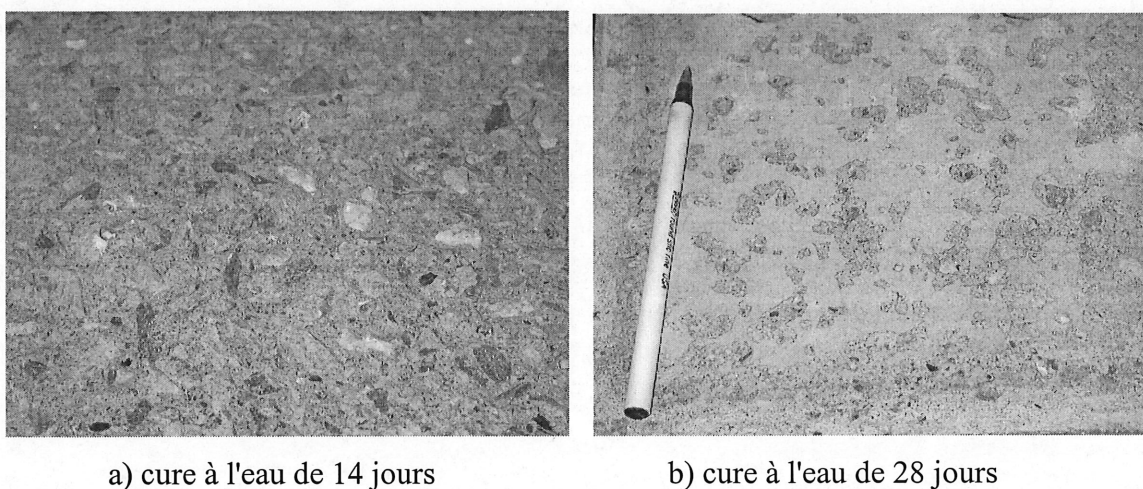


Figure 6.40 Surface écaillée de deux plaques du béton contenant 80 % de laitier ayant subi des cures différentes

D'après ces résultats, le degré d'hydratation du laitier assuré par la longueur de la cure humide se montre comme le facteur décisif pour une bonne résistance à l'écaillage des bétons au laitier. La longueur de la cure change la structure du béton et le diamètre moyen des pores. Les pores deviennent moins connectés, les bétons moins perméables et il est possible d'avoir une très bonne résistance à l'écaillage des bétons contenant jusqu'à 80 % du laitier. Il ne faut pas oublier que tous les bétons contiennent un bon réseau d'air entraîné, le facteur d'influence qui n'a pas été étudié lors de cette étude.

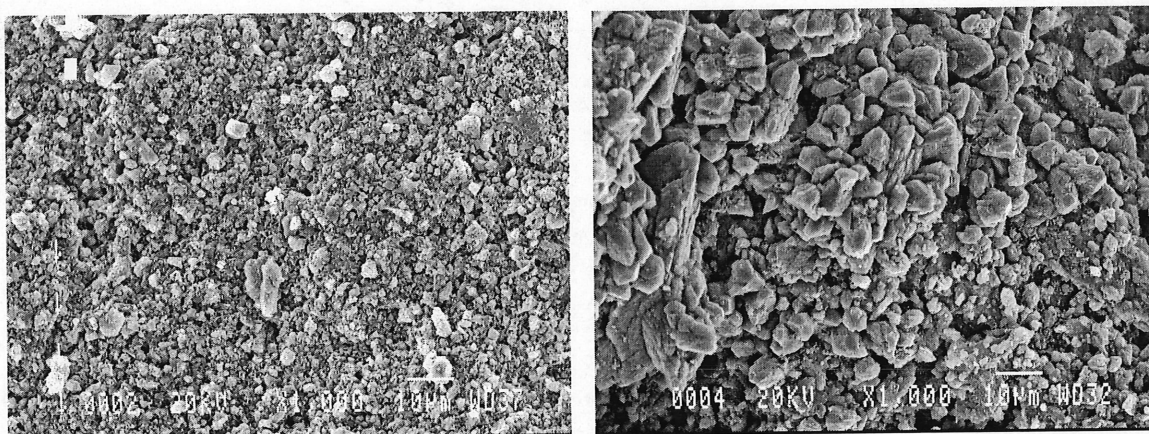
Observations au MEB de la surface attaquée par les sels de déverglaçage

Dans les pages précédentes nous avons vu que les bétons richement dosés en laitier bien mûris avec une bonne cure humide présentent une bonne résistance à l'écaillage, tandis que les bétons qui ont subi une cure à l'eau insuffisante ont montré des résultats catastrophiques. Les deux séries d'échantillons provenaient des mêmes gâchées, la seule différence était la longueur de la cure des échantillons. D'après ces résultats, le degré d'hydratation du laitier assuré par la longueur de la cure humide apparaît comme le facteur décisif pour assurer aux bétons au laitier une bonne résistance à l'écaillage. Pour mieux comprendre ces résultats et comprendre mieux la résistance à l'écaillage des bétons au laitier, nous avons étudié la microstructure de la surface de ces bétons.

Durant l'essai d'écaillage des bétons, des carottes ont été prélevées chaque semaine sur la surface attaquée par les ions chlorures du béton qui ne contenait pas de laitier et des bétons contenant 50 et 80 % de laitier mûris dans les deux conditions. Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage pour suivre les changements de la microstructure de la surface des bétons.

Dans cette étude nous nous sommes concentrés sur l'observation de carottes prélevées après 7 et 50 cycles de gel-dégel sur les plaques du béton sans laitier et sur celles prélevées sur les échantillons des bétons contenant 50 et 80 % de laitier qui représentent les cas extrêmes du comportement des bétons au laitier durant l'essai d'écaillage.

Les premières observations de la surface attaquée du béton sans laitier et celle du béton contenant 80 % de laitier après 50 cycles de gel-dégel, après un mûrissement selon la norme ASTM C672 (entre 14 et 28 jours à l'air), ont permis de remarquer que les deux surfaces étaient complètement recouvertes de cristaux. Les analyses à la microsonde n'ont montré que la présence de calcium laissant supposer qu'il s'agit de cristaux de carbonate de calcium. Les surfaces des bétons étaient très carbonatées (Figure 6.41). La taille des cristaux sur la surface du béton contenant 80 % de laitier a été beaucoup plus grande que celle de la surface du béton sans laitier.



a) béton sans laitier

b) béton contenant 80 % de laitier

Figure 6.41 Surfaces exposées à l'écaillage mûries selon ASTM C672 après 50 cycles de gel-dégel

La surface attaquée du même béton contenant 80 % de laitier mûri dans l'eau jusqu'à 28 jours après 50 cycles de gel-dégel nous est apparue comme très dense (Figure 6.42), même plus dense que celle du béton sans laitier. La présence de cristaux de carbonate de calcium a été également détectée, mais de taille beaucoup plus faible que sur la surface du béton contenant la même quantité du laitier qui n'a subi que la cure dans l'eau de 14 jours.

La présence d'une telle quantité de cristaux du carbonate de calcium sur la surface des bétons peut être causée seulement par la carbonatation de la surface des bétons. La carbonatation de la surface des bétons continue même sous eau car l'air dissout dans l'eau contient 66,3 % de N_2 , 31,2 % de O_2 et 2,5 % de CO_2 , Joisel (1973).

L'eau s'est donc enrichie en oxygène et surtout en gaz carbonique par rapport à l'air atmosphérique qui ne contient que 0,03 % de CO_2 . **Dans l'eau froide, la carbonatation est encore plus accélérée grâce à une très bonne dissolution du gaz carbonique dans l'eau froide** (plus la température de l'eau est faible plus la dissolution du gaz carbonique dans l'eau augmente, Aïtcin, (1965).

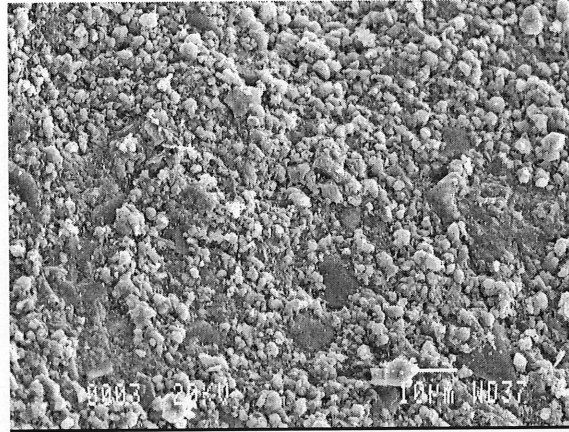


Figure 6.42 Surface exposée à l'écaillage du béton contenant 80 % de laitier mûri 28 jours dans l'eau après 50 cycles de gel-dégel

La carbonatation des phases hydratées du ciment Portland a été étudiée par plusieurs autres auteurs (Sauman (1972), Frigione dans Ghosh (1983), Nishikawa et coll. (1992)). Le carbonate de calcium est le produit final de la carbonatation de la portlandite, tandis que le gel de C-S-H est décomposé par carbonatation et forme de la calcite et un gel de silice (Suzuki et coll., 1985).

Par contre, dans la pâte de ciment au laitier (laitier > 60 %) Nishikawa et coll. (1992) ont trouvé de l'aragonite et de la vaterite suite à la carbonatation du AFm, du AFt et du gel de C-S-H, et de la calcite suite à la carbonatation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Selon Stark et coll. (1997), les bétons au laitier sont plus vulnérables à la carbonatation que les bétons contenant du ciment Portland. Dans une de leurs études ces auteurs ont remarqué le phénomène de carbonatation des bétons au laitier et même ont pu établir une relation entre la profondeur de la couche carbonatée et les pertes initiales

d'écaillage (Figure 2.33, Chapitre 2). La sensibilité des bétons au laitier à la carbonatation a été également remarquée par De Ceukelaire et Van Nieuwenburg (1993). Les informations sur la forme de carbonate de calcium n'ont pas été reportées.

Selon Matala (1997) la carbonatation du gel de C-S-H du laitier commence avec la formation de vaterite peu cristallisée qui avec le temps passe à la calcite.

Les bétons contenant du laitier insuffisamment mûris ont une carbonatation importante et une profondeur de carbonatation de 10 à 20 mm a pu être observée après un an d'exposition (Neville, 2000).

Moukwa et coll. (1989) ont observé les changements dans la microstructure des bétons ($E/C = 0,44$) exposés aux conditions arctiques simulées. Selon leur étude, l'alternance constante d'une immersion dans l'eau de mer et l'exposition à l'air froid affectent grandement la microstructure de la surface du béton. Ils ont remarqué un dépôt riche en calcium sur la surface, selon les auteurs probablement la calcite ou l'aragonite.

Par ailleurs, Aïtcin (1965) a montré que durant des cycles de gel-dégel il y a une carbonatation notable de la surface dans le cas des mortiers contenant du laitier. Sur la surface des mortiers au laitier il a retrouvé une couche de calcite très finement cristallisée (Figure 6.43).

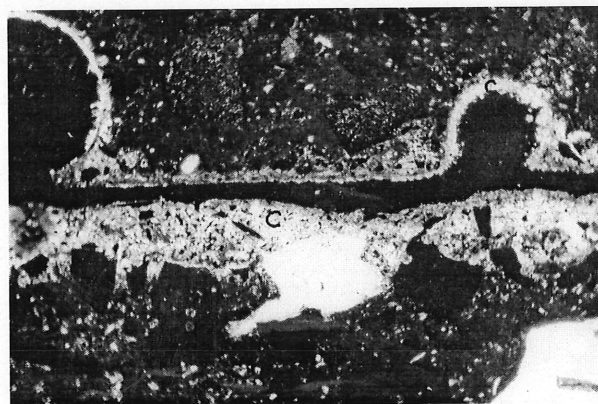


Figure 6.43 Formation de la couche de la calcite sur la surface du mortier ($G \times 100$)
C : croûte de calcite (Microscope optique en lumière polarisée), Aïtcin (1965)

Selon Schröder (1962) et Richter (1993) dans Stark et coll. (1997), la solubilité de la vaterite et de l'aragonite est plus élevée que celle de la calcite et cette différence entre ces espèces minérales différentes du carbonate de calcium augmente considérablement

dans une solution des chlorures. Par contre, la calcite est très résistante aux cycles de gel-dégel et aux sels d'écaillage.

Nos résultats confirment que la surface de tous les bétons (sans laitier et ceux contenant du laitier) est carbonatée. La taille des cristaux sur la surface des bétons au laitier mûris dans l'eau pendant 14 jours est beaucoup plus grande que celle des cristaux que l'on retrouve sur la surface des bétons mûris dans l'eau pendant 28 jours. Les bétons mûris dans l'eau pendant 28 jours ont une structure beaucoup plus dense grâce à un degré d'hydratation plus avancé que les bétons mûris dans l'eau pendant 14 jours, leur réseau poreux est plus fin et par conséquent la profondeur de la carbonatation est plus faible et des pertes d'écaillage sont moins importantes.

Les faibles pertes du béton sans laitier sont dues à un dépôt de calcite formée lors de la réaction de carbonatation de la portlandite pendant la carbonatation du béton, ainsi les pores sont bloqués et la carbonatation ne progresse plus vers l'intérieur du béton. Par contre, les bétons au laitier contiennent moins de portlandite et quand ils sont mûris insuffisamment ils sont beaucoup plus vulnérables à la carbonatation à cause de la porosité plus élevée de ces bétons, conséquence de leur degré d'hydratation plus faible (Neville, 2000).

Les pertes d'écaillage du béton sans laitier et des bétons contenant 50 et 80 % de laitier mûris dans les deux conditions différentes ont été observées aux rayons X également. Dans tous les spectres, la présence de la silice et de la calcite a été remarquée en quantités variables. La présence des phases hydratées du ciment n'a pas été remarquée dans les pertes d'écaillage, ce qui confirme notre hypothèse sur la carbonatation de ces phases sur la surface du béton.

Dans le cas du béton sans laitier, l'intensité des pics de la calcite est très proche dans les deux cas de mûrissement (Figure 6.44, Figure 6.45), tandis que dans le cas des bétons au laitier (Figures 6.46 – 6.49) l'intensité des pics de la calcite est toujours plus faible que ceux du béton sans laitier dans les deux mêmes cas de mûrissement. Dans le béton sans laitier la réaction de la carbonatation de la portlandite forme la calcite

insoluble par la solution chlorure qui bloque les pores et empêche que la carbonatation continue plus en profondeur. Dans les bétons au laitier au cours de la carbonatation des phases hydratées, selon plusieurs auteurs, il se forme de l'aragonite et de la vaterite, les phases métastables qui vont avec le temps se transformer sous forme de calcite stable. Ces deux phases sont solubles dans la solution de chlorure, c'est pourquoi elles ne sont pas détectées sur les spectres de rayons X des débris d'écaillage.

L'intensité des pics de la calcite dans les bétons contenant du laitier mûris dans l'eau pendant 14 jours est toujours plus faible que celle des bétons mûris dans l'eau pendant 28 jours, ce qui à ce stade de l'étude ne peut pas être expliqué avec certitude car nous ne savons pas exactement sous quelle forme de carbonate de calcium se décomposent les phases hydratées du ciment contenant du laitier. Selon Suzuki et coll. (1985), la calcite se forme lors de la carbonatation du gel de C-S-H. Alors, la présence de pics plus élevés de la calcite dans les bétons ayant subi la cure dans l'eau de 28 jours peut être la conséquence d'un degré d'hydratation plus élevé qui mène à la formation de plus de gel de C-S-H, ce qui semble être logique.

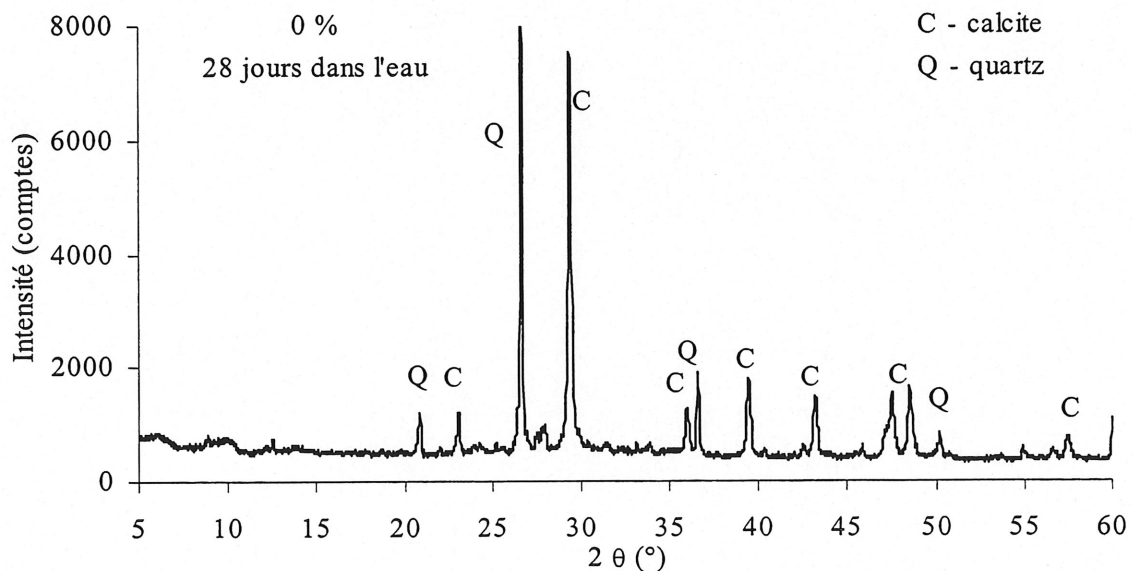


Figure 6.44 Débris du béton sans laitier mûri dans l'eau pendant 28 jours

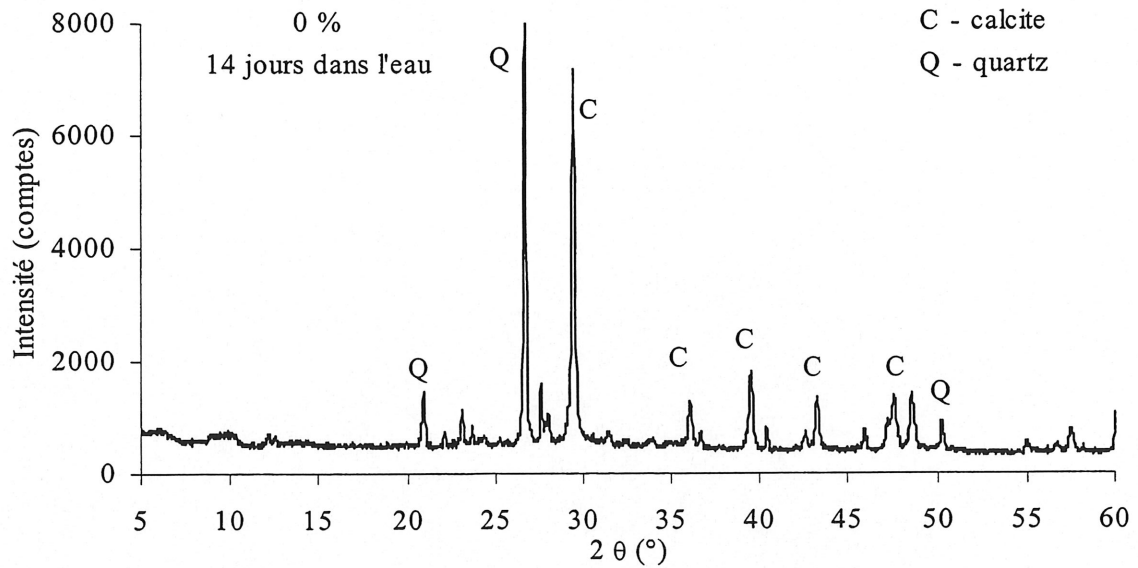


Figure 6.45 Débris du béton sans laitier mûri dans l'eau pendant 14 jours

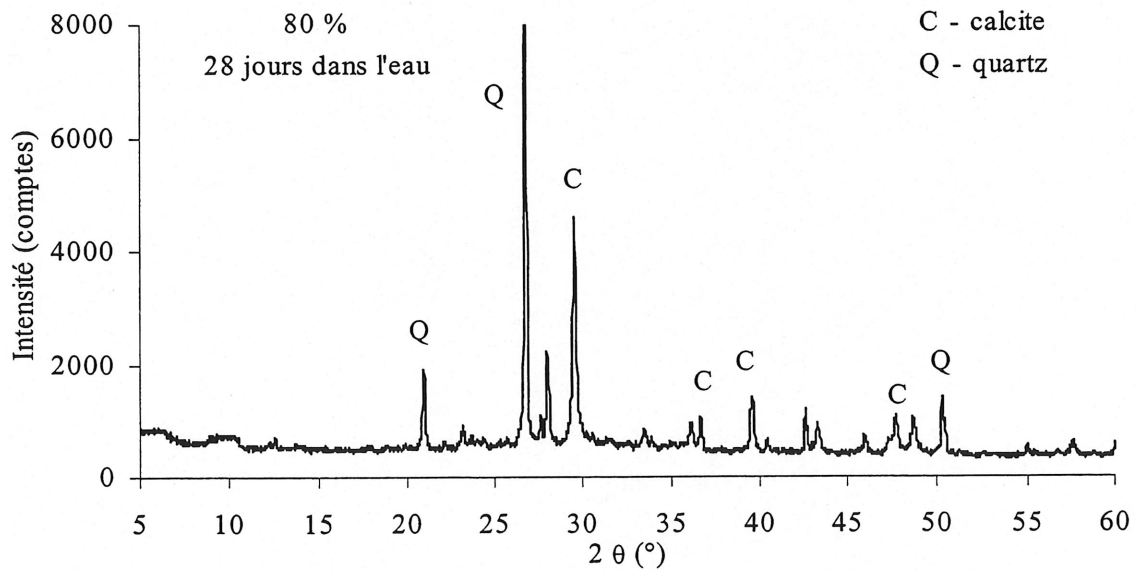


Figure 6.46 Débris du béton contenant 80 % de laitier mûri dans l'eau pendant 28 jours

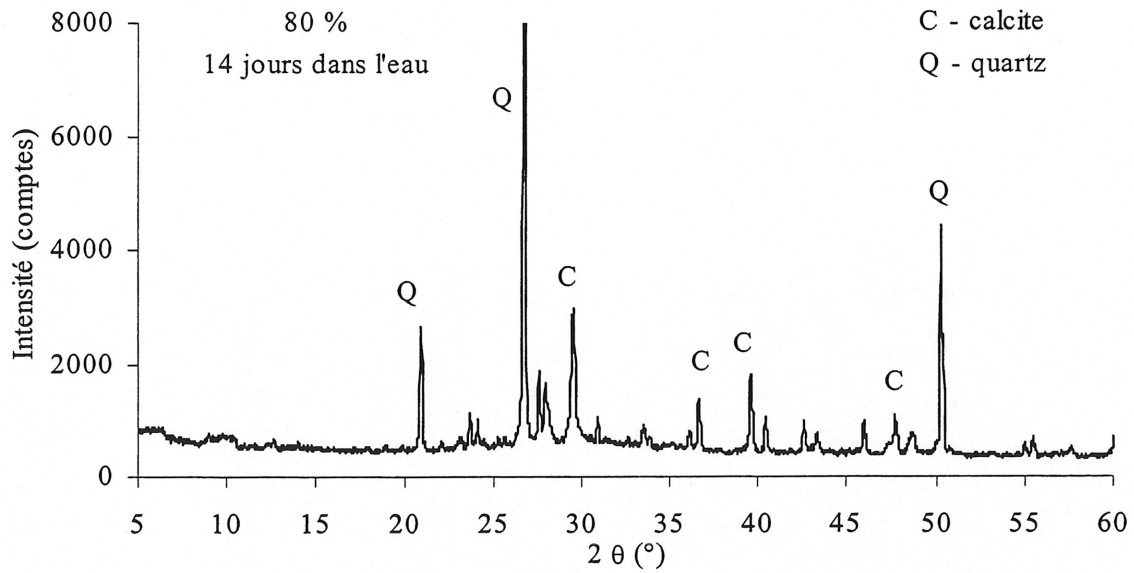


Figure 6.47 Débris du béton contenant 80 % de laitier mûri dans l'eau pendant 14 jours

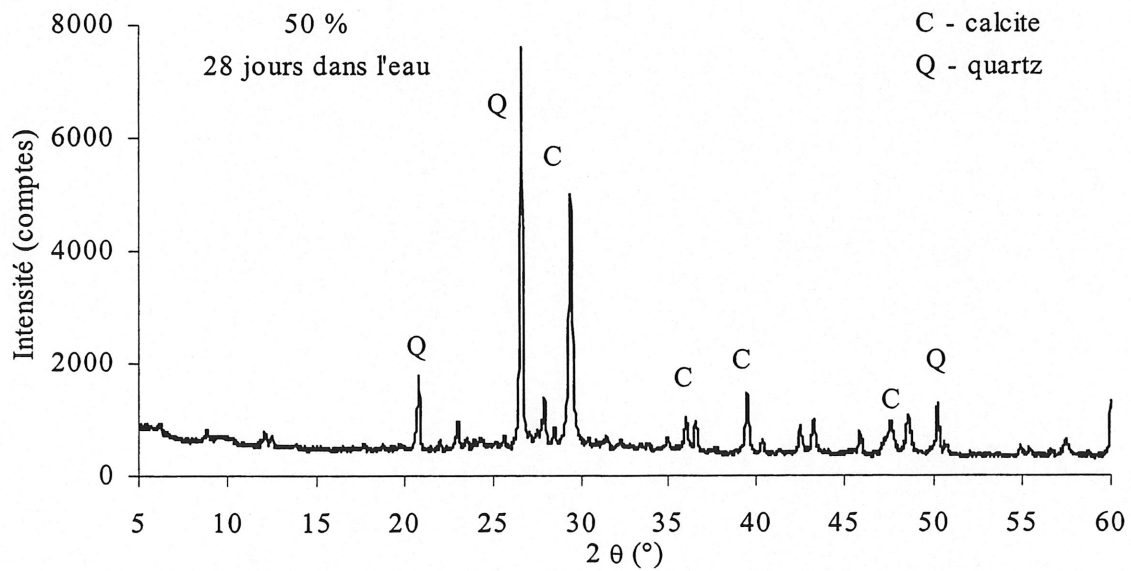


Figure 6.48 Débris du béton contenant 50 % de laitier mûri dans l'eau pendant 28 jours

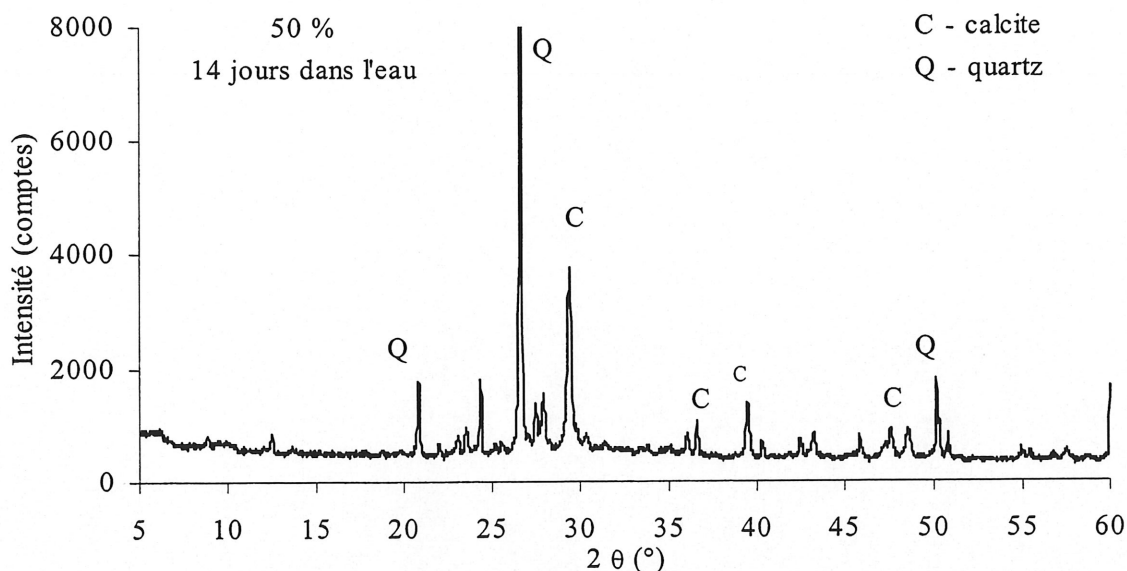


Figure 6.49 Débris du béton contenant 50 % de laitier mûri dans l'eau pendant 14 jours

Après 50 cycles de gel-dégel nous avons également pu remarquer des régions (Figures 6.50) ayant une structure en réseau réticulaire au-dessous des cristaux de carbonate de calcium qui couvraient la surface des bétons contenant 50 et 80 % de laitier et mûris dans l'eau pendant 14 jours. L'analyse de la surface a montré la présence de silice et de calcium ayant un rapport Ca/Si variant entre 0,1 et 2,5, la présence faible d'alumine, de magnésium et parfois de potassium. Dans plusieurs cas, la présence de chlorure a été également détectée dans cette structure. Malgré la composition chimique variable, la structure apparente était très semblable dans tous les cas analysés.

Sur la surface des bétons contenant du laitier mûris dans l'eau pendant 28 jours, cette structure n'a pu être détectée nulle part. Les régions qui ne sont pas couvertes par des empilements de cristaux ont une structure très dense (Figure 6.42).

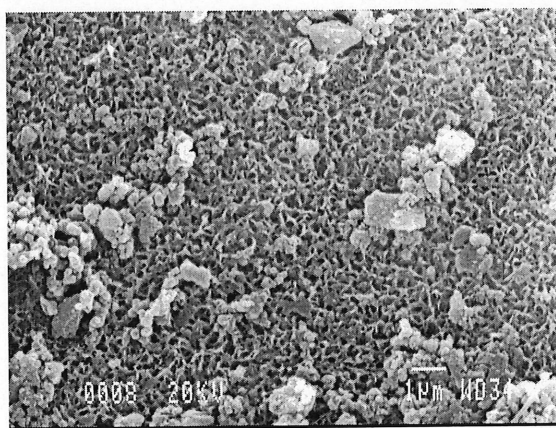
Notre hypothèse a été qu'il s'agissait d'un gel de C-S-H décalcifié à différents degrés. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons observé les échantillons provenant du même béton après 7 cycles de gel-dégel et nous en sommes arrivés à la conclusion que cette hypothèse est très valable. Sur les échantillons ayant subi 7 cycles de gel-dégel en plusieurs endroits nous avons remarqué le début de la formation d'un réseau réticulaire semblable à celui observé après 50 cycles de gel-dégel (Figure 6.51, Figure 6.52). En

certaines endroits la structure du gel de C-S H était plus dense et sur d'autres beaucoup plus détériorée, mais jamais comme celle que nous avons observé après 50 cycles de gel-dégel. Les analyses à la microsonde montrent que le rapport Ca/Si variait entre 0,6 et 2,2. La conséquence claire d'une décalcination du gel de C-S-H sur la surface est la formation d'un gel de silice poreux qui va faciliter la poursuite de la carbonatation vers l'intérieur.

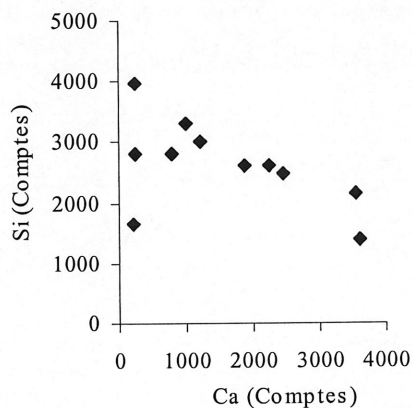
Selon Taylor (1990) lors du processus de carbonatation le gel de C-S-H est décalciné, initialement il y a une réduction du rapport Ca/Si et ultérieurement il y a conversion en une forme du gel de silice hautement poreuse. **Cette structure affaiblie va être facilement détériorée par les pressions osmotiques et hydrauliques causées par les cycles de gel - dégel de l'eau et le déséquilibre ionique dans les pores à cause de la circulation de la solution de chlorure.**

En raison de la faible quantité d'hydroxyde de calcium présente dans la pâte de ciment hydraté, le gaz carbonique ne peut pas être fixé près de la surface du béton, ce qui n'entraîne pas la formation des pores de blocage de carbonate de calcium. En conséquence, la profondeur de carbonatation est nettement plus grande aux jeunes âges que dans un béton confectionné uniquement avec du ciment Portland (Neville, 2000).

Le gel de C-S-H du laitier est facilement reconnaissable par la présence de Al et Mg dans sa structure. Dans les échantillons prélevés sur la surface attaquée par les ions chlore très souvent une quantité de Cl (Figure 6.51b) a été également détectée dans la structure du gel de C-S-H.

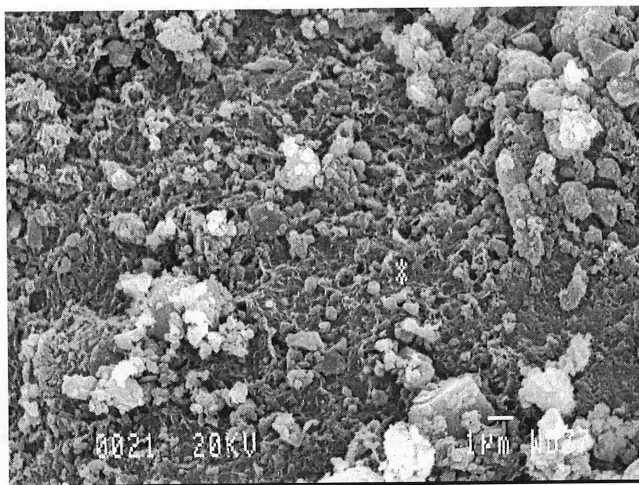


a) cure dans l'eau de 14 jours

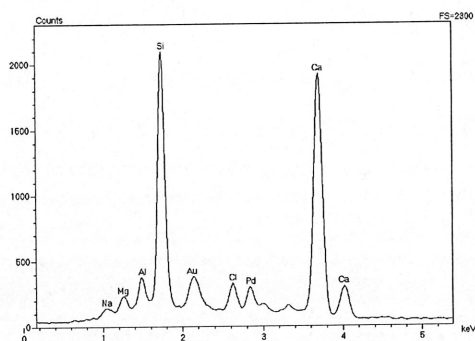


b) rapport Ca/Si

Figure 6.50 Structure du béton contenant 50 % de laitier après 50 cycles de gel-dégel

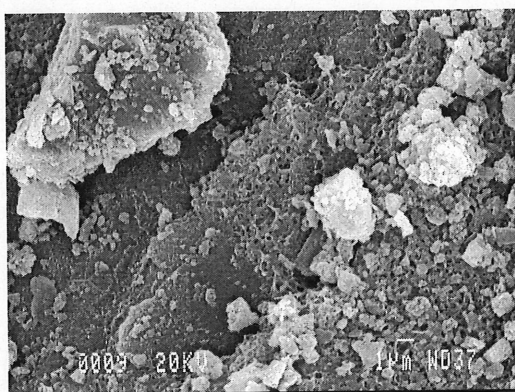


a) surface exposée à l'écaillage après 7 cycles

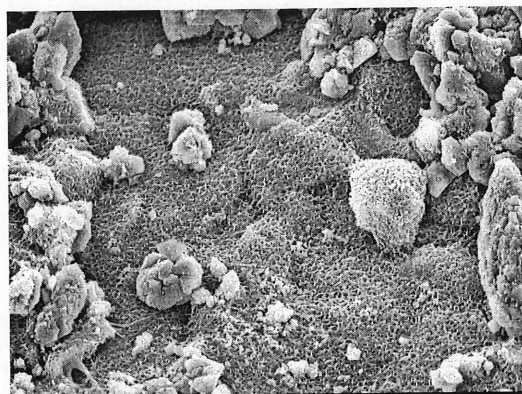


b) analyse dans l'étoile

Figure 6.51 Surface du béton contenant 80 % de laitier mûri à l'eau 14 jours



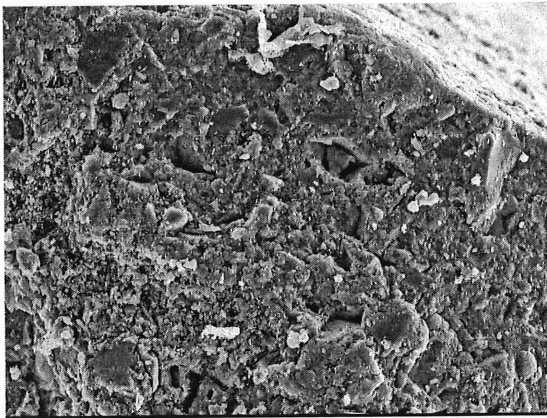
a) après 7 cycles



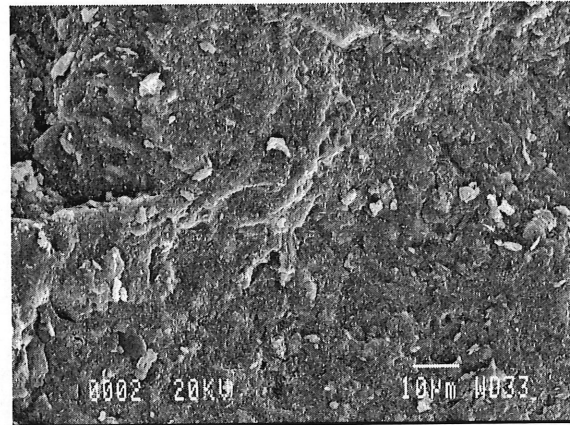
b) après 50 cycles

Figure 6.52 Surface exposée à l'écaillage du béton contenant 80 % de laitier mûri selon ASTM C672

La structure dans la fracture fraîche près de la surface écaillée a également été observée. Le béton contenant 80 % de laitier et mûri selon la norme ASTM C672 a une structure moins dense (Figure 6.53a) que celle des bétons contenant la même quantité de laitier et mûri dans l'eau 28 jours (Figure 6.53b), témoignant de deux degrés différents d'hydratation de deux bétons.



a) cure à l'eau de 14 jours



b) cure à l'eau de 28 jours

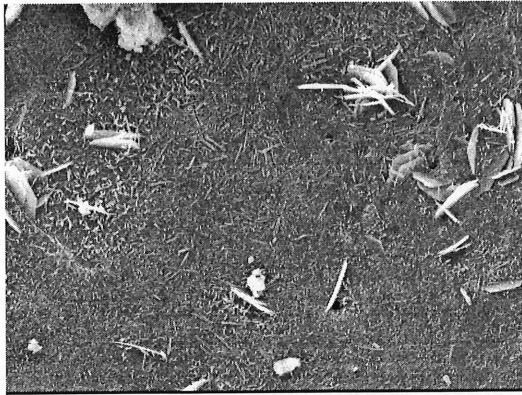
Figure 6.53 Fracture fraîche du béton contenant 80 % de laitier près de la surface attaquée par les ions chlore

Dans les bulles d'air voisines de la surface écaillée des bétons contenant du laitier qui ont été mûris 14 jours dans l'eau, peu de petits cristaux d'ettringite ont été détectés, tandis que les bulles d'air des mêmes bétons mûris dans l'eau 28 jours sont pleins des cristaux d'ettringite en forme de longues aiguilles (Figure 6.54). La fracture fraîche près de la surface écaillée du béton sans laitier a également été observée et des bulles d'air remplies de cristaux d'ettringite ont été détectées.

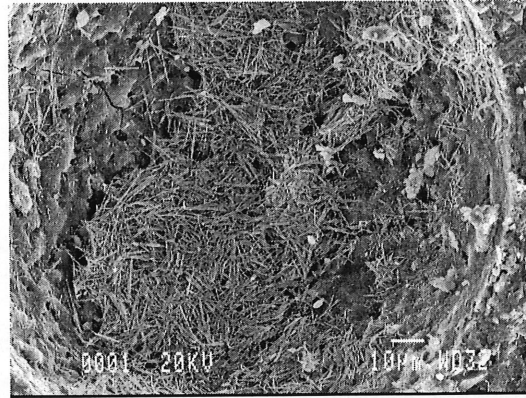
Selon Nishikawa et coll. (1991), les ions calcium et sulfate de l'ettringite sont dissous dans l'eau contenant les ions carbonates.

Selon Taylor (1990) au cours de la carbonatation, l'ettringite et le monosulfoaluminate se décomposent en gypse, CaCO_3 et alumine hydratée.

Les bétons contenant du laitier ayant subi une cure dans l'eau de 14 jours ont une porosité élevée qui mène à une carbonatation plus profonde. Les cristaux dans les bulles d'air sont carbonatés et dissous en premier à cause d'un apport abondant de CO_2 dans l'eau froide d'où leur absence dans les bulles d'air.



a) cure dans l'eau de 14 jours

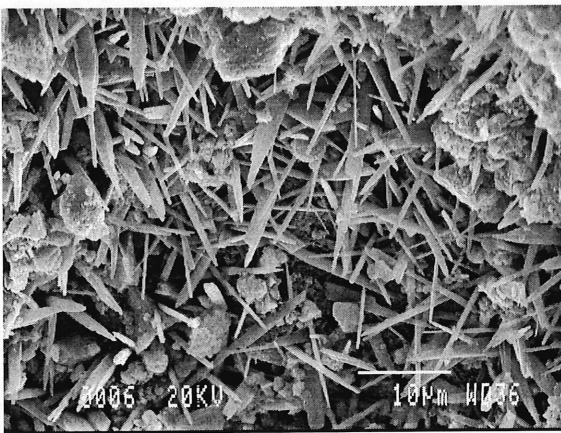


b) cure dans l'eau de 28 jours

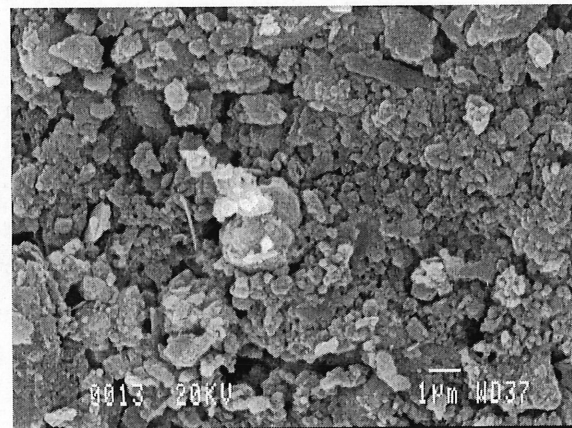
Figure 6.54 Bulles d'air près de la surface attaquée par la solution des chlorures

Sur les mêmes plaques de bétons, les échantillons ont été également prélevés sur les surfaces non-attaquées par les chlorures (les surfaces inférieures) (Figure 6.55). La présence de cristaux de carbonate de calcium a été détectée sur la surface témoignant d'une carbonatation de la surface mais nous n'avons pas retrouvé de régions décalcifiées comme sur la figure 6.50. La taille des cristaux est beaucoup plus petite. Les bulles d'air proches de la surface sont pleines de cristaux d'ettringite et de portlandite.

Tous ces indices montrent qu'il y a eu la carbonatation de cette surface. Il est clair également que la solution de chlorure dissout les cristaux sur la surface attaquée et affaiblit la structure.



a) cristaux dans une bulle d'air



b) cristaux sur la surface

Figure 6.55 Surface non-attaquée par les ions chlore du béton contenant 50 % de laitier mûri 14 jours dans l'eau

Selon les résultats présentés, il semble qu'il y a une carbonatation des bétons pendant les cycles de gel-dégel. Le paramètre très important pour la profondeur de la carbonatation est la porosité du béton. Dans les bétons au laitier, l'hydratation tardive du laitier exige une cure dans l'eau plus longue. Si elle n'est pas assurée, le béton va avoir une porosité plus élevée que le béton sans laitier et par conséquent, la profondeur de la carbonatation plus importante que celle du béton ayant subi la cure dans l'eau plus longue.

Selon plusieurs auteurs, pendant la carbonatation des bétons au laitier il se forme des carbonates de calcium sous forme d'aragonite et de vaterite, des phases métastables de la calcite qui sont solubles dans la solution de chlorure.

Une fois les bétons au laitier exposés à l'écaillage, à cause de la dissolution des cristaux de carbonate de calcium et de la décalcination du gel de C-S-H dans la solution de chlorure, la surface sera endommagée. Les dommages seront importants et plus profonds surtout sur la surface des bétons contenant du laitier ayant subi la cure dans l'eau plus courte. Ainsi, la structure du béton sur et près de la surface est affaiblie et facilement détériorée par les pressions hydrauliques et osmotiques causées par les cycles de gel-dégel et par la présence de la solution de chlorure. La carbonatation continue durant l'essai et la détérioration du béton avance au fur et à mesure vers l'intérieur du béton.

Dans le cas des bétons mûris dans l'eau pendant 28 jours, le degré d'hydratation plus élevé permet de densifier beaucoup plus la structure de la pâte de ciment hydraté, ce qui réduit la profondeur de la carbonatation et par conséquent des pertes d'écaillage.

Les résultats de notre étude sur l'écaillage des bétons au laitier ont montré que l'effet chimique dans le processus de l'attaque de la surface des bétons par les sels de déverglaçage ne devrait pas être négligé. Comme ces bétons sont très

sensibles à la carbonatation de leur surface, carbonatation accélérée dans l'eau froide, la densité de la structure des échantillons au moment où ils sont soumis aux sels de déverglaçage a un rôle décisif sur la bonne ou mauvaise résistance à l'écaillage de ces bétons. Un mûrissement humide suffisamment long assure une structure de surface dense et résistante à la carbonatation et, par conséquent, à l'écaillage.

Nous avons montré qu'un mûrissement à l'eau jusqu'à 28 jours assure une structure suffisamment dense et, par conséquent, résistante. Peut-être qu'un mûrissement plus court pourrait procurer cette structure dense aussi, ce qui reste à vérifier.

La norme ASTM C 672 actuelle se montre donc très défavorable et inappropriée pour tester la résistance à l'écaillage des bétons au laitier.

L'écaillage élevé des bétons au laitier mûris 14 jours dans l'eau est étroitement relié aux caractéristiques du béton et à la qualité de la surface. Les résultats obtenus montrent une détérioration du béton par l'effet combiné de l'action chimique de la dissolution des carbonates par des chlorures sur la surface et l'action physique du changement rapide des cycles de gel et dégel causant les pressions osmotiques et hydrauliques.

Une fois encore, l'importance de la cure humide des bétons aux ajouts minéraux, plus précisément au laitier est soulignée. La longueur de la cure humide peut faire toute la différence entre des résultats extraordinaires ou des résultats catastrophiques d'un béton.

6.6.3 Retrait des bétons au laitier

Il y a très peu d'études sur le retrait des bétons au laitier, et encore moins sur le retrait endogène des bétons au laitier de faible rapport E/L. Nous avons essayé avec cette étude de contribuer à l'éclaircissement du retrait endogène des bétons au laitier dans le but de mieux comprendre et contrôler ce phénomène. Selon Aïtcin (1999) le béton sera toujours un matériau qui change de volume, la tâche des ingénieurs est d'apprendre à contrôler ces changements de volume.

Nous avons étudié l'influence de différentes conditions de mûrissement des bétons et l'influence de la finesse Blaine du laitier sur le retrait des bétons préparés sans et avec différents dosages en laitier. Tous les bétons ont été préparés avec un rapport E/L de 0,35 et contenaient du laitier en dosage variable (20 %, 30 %, 50 % et 80 % massique de liant). Les résultats obtenus sur les bétons au laitier ont été comparés avec les résultats obtenus sur le béton contenant 5 % de fumée de silice et sur le béton préparé sans ajouts minéraux. Il faut rappeler que tous les bétons au laitier contenaient 5 % de fumée de silice en addition pour améliorer les résistances à jeune âge. Deux laitiers ayant une finesse Blaine différente ont été utilisés, un de provenance nord-américaine (finesse Blaine de 430 m²/kg) et l'autre de la provenance européenne (540 m²/kg).

Les déformations totales des bétons ont été mesurées en continu après la mise en place du béton jusqu'à un an (Figure 6.56) à l'aide des jauges extensométriques placées au cœur de prismes 100×100×400 mm. Le principe de fonctionnement de la jauge extensométrique à corde vibrante est basé sur la mesure de la fréquence de la vibration d'une corde à piano sous tension entre deux points à l'intérieur du béton qui est reliée avec les déformations de la masse du béton. La plage de la jauge est de 1500 µm/m en compression et de 1500 µm/m en tension. Les jauges disposent d'un thermocouple pour mesurer en même temps la température du béton.

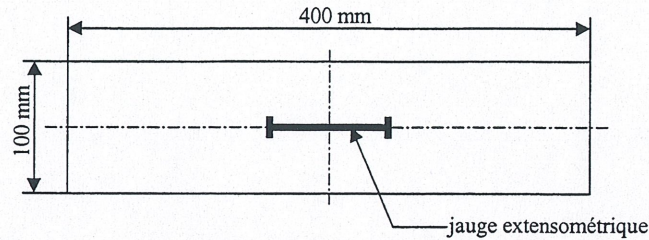


Figure 6.56 Disposition de la jauge extensométrique dans la poutre

Nous avons considéré que les déformations verticales (tassement et ressuage) étaient terminées à la fin de la période dormante, et nous avons mesuré les déformations horizontales correspondant aux changements de volume causés par l'hydratation du ciment après le temps de prise initiale. À ce moment là, les déformations sont supposées être isotropes. La valeur des déformations totales enregistrées a été corrigée pour prendre en considération l'expansion thermique de la corde vibrante.

Si on néglige le retrait de carbonatation qui se développe longtemps après, le retrait du béton peut être calculé comme suit (Aïtcin et coll. 1997) :

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{endogène}} + \epsilon_{\text{séchage}} + \epsilon_{\text{thermique}} \quad (6.6)$$

ϵ_{tot} – déformations totales enregistrées par la jauge

$\epsilon_{\text{endogène}}$ – retrait endogène du béton

$\epsilon_{\text{séchage}}$ – retrait de séchage du béton

$\epsilon_{\text{thermique}}$ - retrait thermique, calculé selon l'équation suivante :

$$\epsilon_{\text{thermique}} = \text{CDT} \times (t_2 - t_1) \quad (6.7)$$

CDT - coefficient de dilatation thermique,

t_2 - température du béton après la période dormante (°C)

t_1 - température du béton à la fin de la période dormante (°C).

Le coefficient de dilatation thermique du béton varie en fonction du temps. Il dépend en particulier de l'eau libre contenue dans les pores. Durant la prise, le béton évolue d'un état quasi liquide à un état solide. Au début de la prise, c'est le coefficient de dilatation thermique de l'eau qui domine, mais avec l'avancement de la prise et du

durcissement du béton le coefficient de dilatation thermique est moins influencé par l'eau et de plus en plus par les caractéristiques du réseau poreux. Le coefficient de dilatation thermique de l'eau est de $200 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ tandis que celui du béton durci est de 5 à $12 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ et sa valeur dépend de la composition du béton. Kada et coll. (2000) ont modélisé le changement du coefficient de dilatation thermique des bétons ayant des rapports E/C de 0,30, 0,35 et 0,40 et montré qu'il est de 3-4 fois supérieur à la fin de la période dormante que dans un béton durci (Figure 6.57). Pendant la prise, il diminue linéairement.

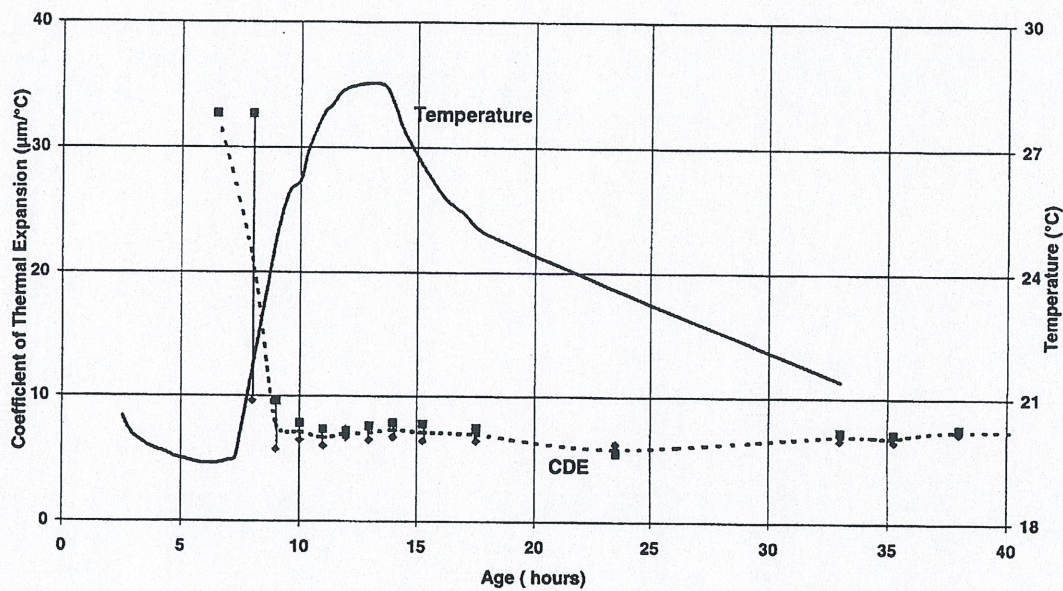


Figure 6.57 Changement du coefficient de dilatation thermique du béton ayant le rapport E/C de 0,35 (Kada et coll. 2000)

Selon Loukili et coll. (2000) le coefficient de dilatation thermique pendant la prise d'un mortier change selon la relation suivante :

$$\text{CDT}(t) = 77 e^{\frac{0,75-t}{2,5}} + 10 \quad (6.8)$$

CDT – coefficient de dilatation thermique ($\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$)

t - age du mortier (heures)

Dans notre étude le coefficient de dilatation thermique est considéré trois fois plus élevé à la fin de la période dormante ayant la valeur de $22,5 \mu\text{m/m}$, tandis que dans le béton durci il est considéré avoir la valeur de $7,5 \mu\text{m/m}$ pour tous les bétons (Kada et coll., 2000). Pendant la prise, il diminue linéairement. Cette approximation diminue l'erreur qui serait plus élevée si le coefficient de dilatation thermique était considéré constant. Dans un petit élément où la température ne monte pas beaucoup (comme les poutres de notre étude de dimensions $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$) l'erreur est sûrement plus faible que dans de plus grands éléments.

Comme début de calcul de retrait nous avons pris le temps de prise initiale des bétons déterminé sur le mortier tamisé à partir du béton selon la norme ASTM C403. Ce point est le plus proche du moment où les grains forment une structure rigide dans le béton qui s'oppose aux déformations et des contraintes pouvant causer l'apparition de fissures dans la structure.

La cure appliquée sur les bétons est sûrement le paramètre parmi les plus importants sur le développement du retrait dans le béton. Dans notre étude trois modes de mûrissement ont été étudiés (figure 6.58) :

- Mode de mûrissement 1 - le mûrissement humide à partir de 3-4 heures après le gâchage (le démoulage effectué à 24 heures) jusqu'à 7 jours, entre 7 et 28 jours le mûrissement scellé, après 28 jours le mûrissement à l'air libre à la température de $22 \pm 1,7 \text{ }^\circ\text{C}$ et de l'humidité relative de $50 \pm 4 \%$,
- Mode de mûrissement 2 - mûrissement scellé des poutres, dès leur préparation dans les sacs en plastique (démoulage à 24 heures) et par la suite scellé entre deux couches de papier d'aluminium jusqu'à la fin des essais,
- Mode de mûrissement 3 - mûrissement humide (H.R. 100 %) des poutres jusqu'à la fin des essais.

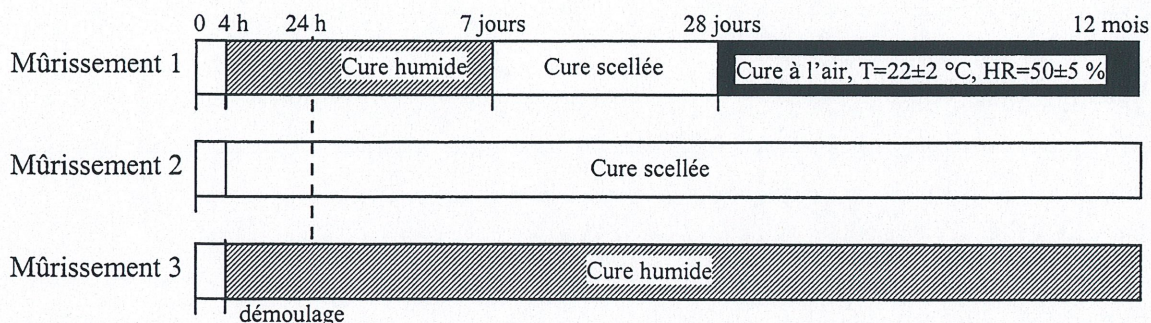


Figure 6.58 Conditions de mûrissement des poutres

6.6.3.1 Résultats du retrait des poutres mûries en conditions de mûrissement 1

Le mûrissement humide a été appliqué sur les bétons dès 3-4 heures après le gâchage jusqu'à 7 jours. Selon des résultats de Bonneau et coll. (2000) une cure précoce commencée avant le début d'hydratation du ciment permet de réduire considérablement le retrait endogène des bétons. Les poutres ont été sorties de l'eau juste pour leur démoulage à 24 heures et replacées dans l'eau ayant une température de $22 \pm 1,7$ °C jusqu'à 7 jours.

En principe, le temps de la cure humide doit être suffisamment long pour que le béton ait une résistance en traction suffisante pour résister aux contraintes causées par le retrait endogène du béton (Aïtcin, 2001-a). Étant donné que l'hydratation du laitier est plus lente que celle du ciment, la cure humide des poutres a été fixée à 7 jours.

À 7 jours les poutres ont été sorties de l'eau, essuyées avec un linge pour qu'elles aient une surface saturée sèche et enveloppées dans deux couches du papier d'aluminium pour empêcher tout échange d'humidité avec l'environnement. Pour vérifier si deux couches du papier d'aluminium étaient suffisantes pour empêcher les pertes de l'humidité, nous avons préparé les poutres de référence qui ont également été enveloppées dans deux couches du papier d'aluminium. Ces poutres ont été pesées immédiatement après le scellement et à 28 jours à la fin de la cure scellée. Les mesures du poids de ces poutres ont montré que les pertes étaient minimales se situant entre 0 et 0,02 % du poids des poutres au moment de leur scellement. Nous avons considéré que les poutres scellées dans les deux couches du papier d'aluminium n'ont pas eu d'échange

d'humidité avec leur environnement et que le retrait développé durant cette période de cure est dû seulement au retrait endogène et au retrait thermique. À cet âge la température dans les poutres était celle de l'air ambiant et les déformations thermiques ont été minimales. Alors, le retrait total est dû pratiquement en totalité au retrait endogène des bétons. À 28 jours, le papier d'aluminium a été enlevé et les poutres exposées au séchage à l'air (température = 22 ± 2 °C, H.R. = 50 ± 5 %) jusqu'à la fin des essais à un an.

Première partie du mûrissement 1 - cure humide des poutres de béton jusqu'à 7 jours

Les déformations des poutres dans les conditions de mûrissement 1 sont présentées sur la figure 6.59 (les déformations totales) et la figure 6.60 (les déformations isothermes). Les déformations isothermes sont obtenues après la soustraction des déformations thermiques des déformations totales. Ici on ne peut pas parler des déformations endogènes car il y avait un échange d'humidité entre l'environnement et les échantillons et la température n'a pas été absolument constante. Grâce à un apport d'eau d'extérieur, les pores capillaires restent toujours remplis d'eau et le retrait d'autodessiccation ne se développe pas.

On remarque que les déformations isothermes (Figure 6.60) sont moins variables que les déformations totales. Dans tous les échantillons il y a des gradients thermiques causés par l'hydratation du ciment mais aussi par les variations de la température de l'air ambiant. Les poutres utilisées (100×100×400 mm) sont des petits éléments et la chaleur d'hydratation dégagée est relativement faible. Par exemple, dans les poutres de béton contenant juste du ciment de Type 10 la température est montée jusqu'à 25,7 °C et dans celles des bétons contenant du laitier la température maximale a été plus faible, par exemple dans le béton contenant 80 % de laitier la température maximale a été de seulement 23 °C, soit 2 °C au-dessus de la température ambiante.

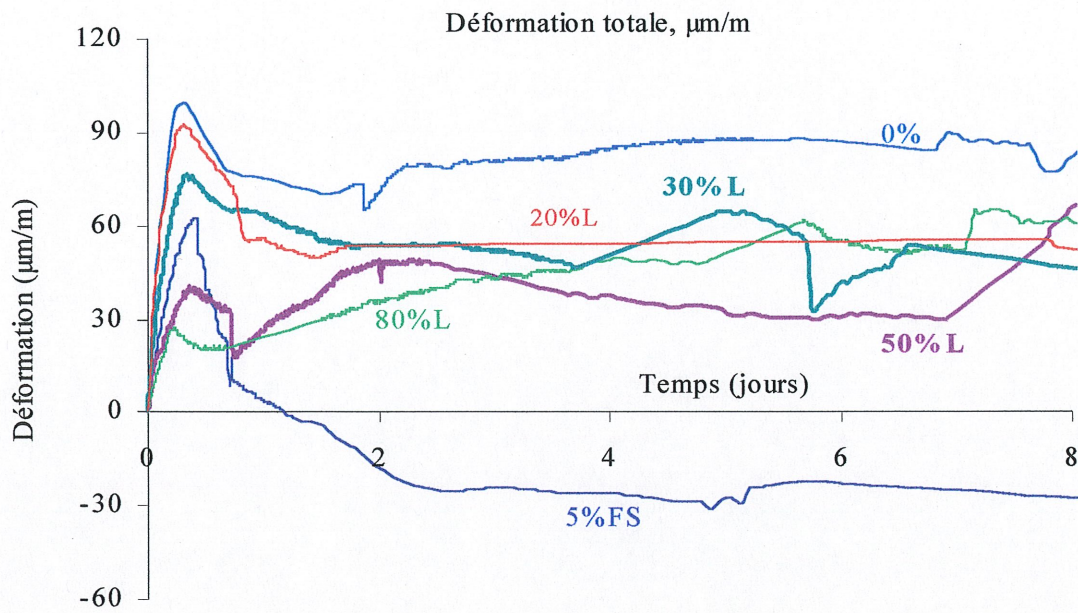


Figure 6.59 Déformations totales des bétons dans les conditions de cure humide

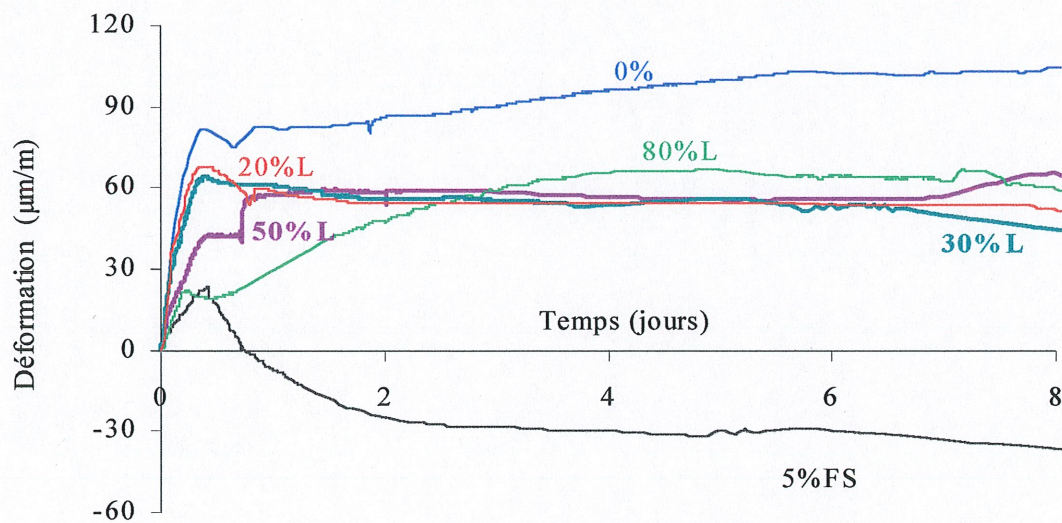


Figure 6.60 Déformations isothermes des bétons dans les conditions de cure humide

Quand la température augmente au cours d'hydratation du ciment, les déformations du béton ne sont pas empêchées par la structure rigide car c'est toute la structure qui se dilate également. Par conséquent, l'expansion thermique du béton

compense une partie du retrait endogène développé dans cette période et les déformations totales enregistrées sont plus faibles que les déformations endogènes développées. Mais, au cours du refroidissement du béton, le béton se contracte, ce qui est empêché par sa structure rigide qui s'est formée et, par conséquent, les contraintes d'origine thermique entre autres apparaissent. Il faut donc toujours essayer de limiter la température maximale du béton pour empêcher que des fissures se forment lors du refroidissement du béton. C'est également toujours mieux que le refroidissement du béton se fasse le plus lentement possible pour donner plus de chance au fluage de relaxer ces contraintes.

Sur la figure 6.60 (déformation isotherme des poutres) on remarque qu'**au début tous les bétons ont présenté un gonflement, ce qui est typique des bétons exposés à une cure humide à très jeune âge. Si le mûrissement humide commence avant la prise du béton les pores très fins vont drainer de l'eau des grands pores qui vont rester remplis d'eau à cause d'un apport extérieur d'eau. Le retrait d'autodessiccation ne se développe pas et il y a un gonflement.** Ce gonflement est resté présent jusqu'à la fin de la cure humide à 7 jours pour tous les bétons sauf pour celui contenant 5 % de fumée de silice qui, déjà après 10 heures et après un gonflement initial de 20 $\mu\text{m}/\text{m}$, a commencé à présenter du retrait. Dans ce béton le retrait s'est développé à cause d'une diminution rapide de la perméabilité du béton, la conséquence directe de la présence des grains de fumée de silice. Étant donné leur très petite taille, les grains de fumée de silice créent un réseau de pores très fins, ce qui augmente la vitesse du développement du retrait d'autodessiccation. Le béton devient imperméable plus rapidement que les autres bétons et par conséquent, la cure humide n'est plus bénéfique pour ce béton, elle ne sert qu'à empêcher le retrait de séchage de ce béton. Le développement rapide du retrait d'autodessiccation dans ce béton témoigne également du taux d'hydratation élevé de la pâte de ciment.

Sur la même figure 6.60 on peut voir que **tous les bétons au laitier (qui contiennent également 5 % de fumée de silice) ont présenté un gonflement initial plus ou moins important dont l'amplitude est d'autant plus faible que le béton contient du laitier.** Par exemple, le béton contenant 0 % de laitier a généré une

expansion de 80 $\mu\text{m}/\text{m}$, et les bétons contenant 20 et 30 % de laitier une expansion de 67 $\mu\text{m}/\text{m}$, tandis que le béton contenant 50 % de laitier a présenté une expansion de 42 $\mu\text{m}/\text{m}$. Les bétons contenant 80 % de laitier et celui contenant 5 % de fumée de silice ont présenté une expansion de 20 et 23 $\mu\text{m}/\text{m}$ respectivement.

Aïtcin (2001-c) a déjà montré l'importance du rapport E/C et E/L pour le développement du retrait des bétons. Le retrait développé au cours d'hydratation du béton contenant juste du ciment Portland est en fonction du rapport E/C qui détermine la quantité de ciment qui s'hydrate et fixe la géométrie du réseau capillaire au moment de la structuration de la pâte. Dans les bétons au laitier, le ciment s'hydrate en premier et le laitier par la suite. Le rapport E/C détermine alors, la quantité de ciment qui s'hydrate dans les premiers temps mais c'est le rapport E/L qui détermine la géométrie du réseau capillaire, ce qui est bien visible sur la figure 6.60. Moins on a de ciment, moins le gonflement initial est important. Au cours du temps, le laitier va commencer à s'hydrater et le réseau poreux va être raffiné.

Une fois le maximum de l'expansion initiale atteinte, les bétons ont commencé à présenter du retrait jusqu'au moment de leur démoulage, moment à partir duquel ils ont bénéficié d'un apport d'eau plus uniforme et à partir duquel ils ont recommencé à présenter de l'expansion. Le moment du démoulage est bien visible sur les courbes de déformations des bétons. Un relâchement plus important des moules pendant la prise améliorerait sûrement le mûrissement. Alors que les moules étaient complètement immergées dans l'eau, le béton a présenté une expansion initiale ce qui a empêché l'eau de circuler entre les bords des moules et des poutres et certaines parties des éprouvettes ont pu manquer d'eau. Ici en même temps, on voit également toute la sensibilité des bétons de faible rapport E/C à la quantité d'eau reçue.

Après le démoulage grâce à un apport d'eau plus uniforme, les poutres de béton contenant 20 %, 30 % et 50 % de laitier ont continué à présenter de l'expansion et ont atteint rapidement la valeur maximale de l'expansion. Une fois cette valeur atteinte, elle est restée constante jusqu'à 7 jours et égale à 55 –57 $\mu\text{m}/\text{m}$ dans le cas des trois bétons.

Les courbes de déformations sont presque superposées pour tous les trois bétons. Ceci témoigne également que le taux d'hydratation et le réseau des pores sont très voisins dans ces trois bétons car ces facteurs influencent le plus la valeur des déformations développées.

Le béton sans ajouts minéraux et celui contenant 80 % de laitier ont présenté un comportement différent. Tandis que les trois autres bétons (ceux contenant 20 %, 30 % et 50 % de laitier) ont atteint la valeur maximale de l'expansion très rapidement après le démoulage, ces deux bétons ont continué à présenter de l'expansion plus longtemps, le béton contenant 80 % de laitier jusqu'à 4,3 jours (l'expansion maximale atteinte de 66 $\mu\text{m/m}$) et le béton sans ajouts minéraux même jusqu'à 5,7 jours (l'expansion maximale atteinte de 103 $\mu\text{m/m}$), le béton sans ajouts grâce à un réseau poreux plus grossier que les autres et le béton contenant 80 % de laitier grâce à un taux d'hydratation plus faible que les autres bétons au laitier.

Seul le béton contenant 5 % de fumée de silice a présenté un comportement différent des autres durant la période de cure humide. Après un premier gonflement se terminant 10 heures environ après la structuration du béton, ce béton a commencé à présenter du retrait témoignant d'un avancement d'hydratation élevé et d'un réseau poreux très fin causé par la présence des grains de la fumée de silice dans le béton. Le retrait a atteint une valeur d'environ 30 $\mu\text{m/m}$ après 2,5 jours où le taux d'hydratation s'est probablement stabilisé. Une fois l'hydratation avancée à un taux plus faible et le réseau poreux stabilisé, le retrait n'avance plus et reste constant jusqu'à la fin de la cure humide à sept jours montrant que, malgré un réseau poreux très fin, il y a quand même un apport d'eau jusqu'au centre des poutres. Ceci montre toute la différence entre ce système contenant des particules très fines et les autres contenant les particules plus grossières. Les fumées de silice agissent sur le raffinement des pores, au début en remplissant les vides et en créant un réseau des pores très fins en réagissant avec la portlandite Ca(OH)_2 . Par conséquent, le diamètre des pores diminue, ce qui augmente le retrait endogène jusqu'à la stabilisation du taux d'hydratation du béton.

D'autres auteurs ont déjà signalé l'existence du gonflement du béton pendant la cure humide des bétons. Selon Bentur (2000) l'expansion du béton observé juste après la prise du béton est la conséquence de la dilatation thermique. En observant nos résultats nous pouvons voir qu'une fois les déformations d'origine thermique soustraites, le gonflement continue à se développer même après plusieurs jours dans certains bétons et que ce gonflement reste constant pendant la cure humide. De l'autre côté, la température des échantillons après quelques jours est égale à la température ambiante et ne varie pas beaucoup ($\pm 1,7$ °C). Les causes du gonflement ne sont donc pas juste d'origine thermique.

Il y a plusieurs théories sur l'origine de ce gonflement, comme la croissance des cristaux de l'ettringite et de la portlandite, l'adsorption de l'eau par les couches de gel de C-S-H ou les pressions osmotiques, Aïtcin (1999). Selon Dupain et coll. (1995) ce gonflement est causé par la croissance des cristaux massifs de la portlandite, dont la croissance fait pression sur la structure, mais comme nous avons vu ce phénomène est présent également dans les bétons au laitier où la chaux est consommée lors de l'hydratation du laitier. Ce sujet reste controversé pour le moment et demande d'autres études pour avoir plus de renseignements qui vont permettre de tirer des conclusions plus convaincantes sur les origines de ce phénomène.

Deuxième partie du mûrissement 1 - cure scellée des poutres de béton entre 7 et 28 jours

Après 7 jours la cure humide des bétons a été arrêtée et les poutres ont été scellées par deux couches du papier d'aluminium jusqu'à 28 jours. Ce changement de la cure a été immédiatement détecté avec la jauge placée au centre des poutres ce qui montre que les systèmes sont encore perméables. Les déformations endogènes des poutres enregistrées durant cette période du mûrissement scellé sont montrées sur la figure 6.61.

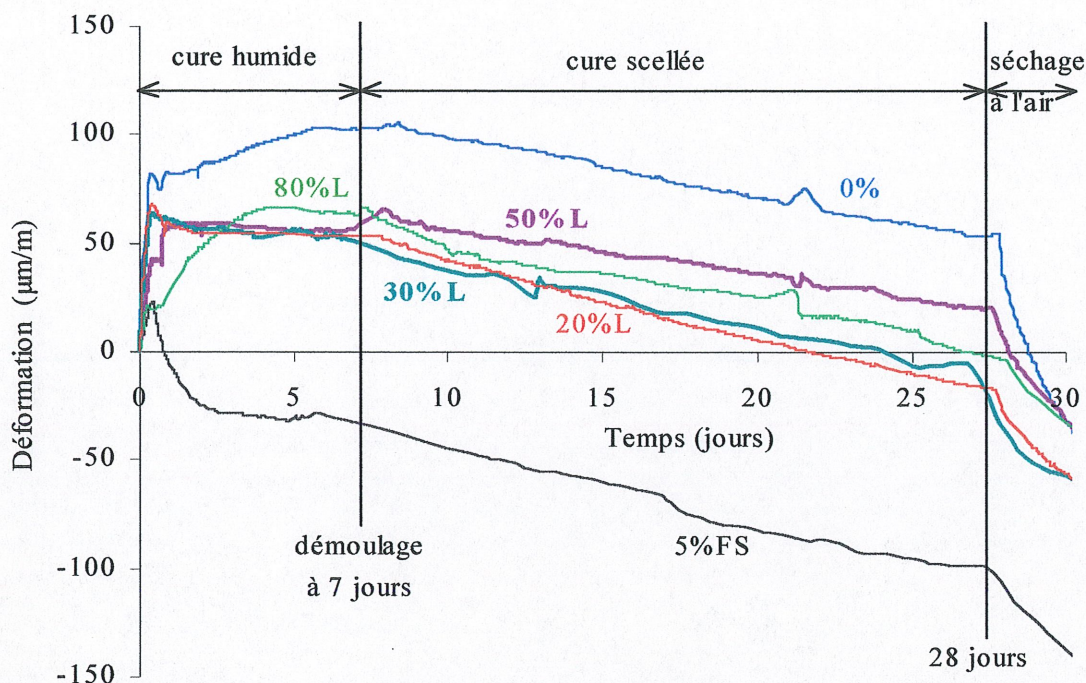


Figure 6.61 Retrait endogène enregistré pendant la cure scellée

Sur la figure 6.61 on peut voir que le retrait se développe durant cette période de la cure, mais après 21 jours de mûrissement des poutres dans des conditions scellées les déformations endogènes des bétons se situent encore dans la région de l'expansion ou du retrait faible (de $17 \mu\text{m/m}$ dans le béton contenant 20 % de laitier). C'est juste le béton contenant 5 % de fumée de silice qui a développé du retrait d'une valeur élevée de $100 \mu\text{m/m}$. Il faut rappeler que ce béton a présenté un retrait d'environ $30 \mu\text{m/m}$ au début de la cure scellée. Les valeurs faibles du retrait des autres bétons sont dues à la compensation du retrait par l'expansion provoquée par la cure humide.

Les pentes des courbes peuvent témoigner de l'intensité du développement du retrait dans les bétons. Sur la figure 6.61 elles semblent être proches pour tous les bétons. Pour mieux observer ces différences nous avons soustrait la valeur du retrait isotherme au début de la cure scellée à 7 jours de la valeur du retrait endogène pendant la cure scellée, et comparé juste les valeurs du retrait endogène développé entre 7 et 28 jours. Les

résultats sont montrés sur la figure 6.62. On remarque que les déformations de retrait dans tous les bétons se situaient entre 45 et 70 $\mu\text{m}/\text{m}$, ce qui est peu et rend les différences entre les bétons peu significatives.

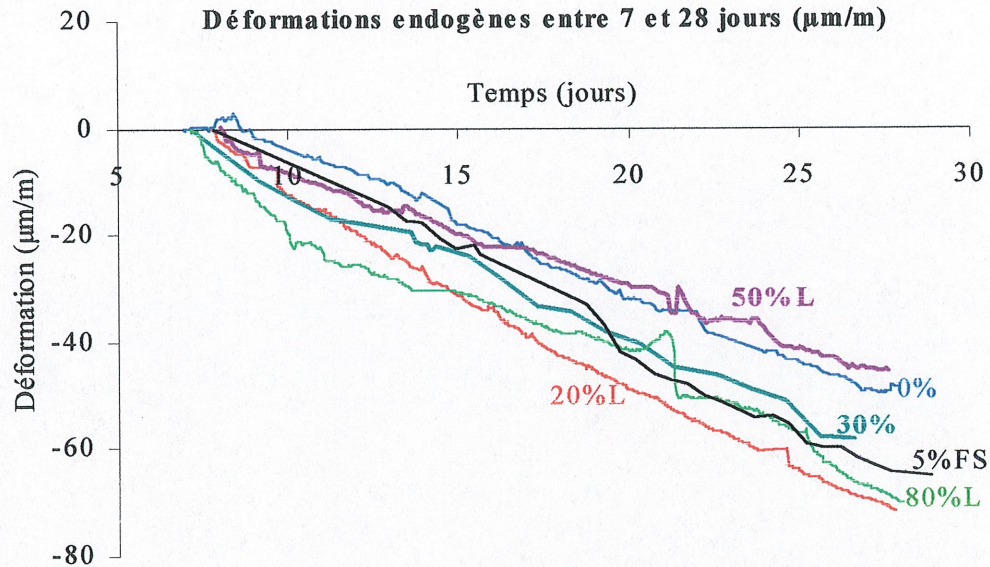


Figure 6.62 Valeurs du retrait endogène des poutres

Grâce à la cure humide, à sept jours d'hydratation les pores sont complètement remplis avec de l'eau. Par la suite, il faut du temps à vider des grands pores au cours de l'hydratation et à atteindre les pores plus fins dans lesquels les ménisques formés pour causer un retrait d'autodessiccation notable du béton. En plus, l'intensité de la réaction d'hydratation dans le temps est de plus en plus faible. Si nous n'avions pas fourni de l'eau pour l'hydratation des bétons dans les premiers jours, cette partie d'hydratation intense et rapide consumerait une grande partie de l'eau disponible pour l'hydratation et, par conséquent, cela créerait un fort retrait d'autodessiccation dans les bétons. Avec la cure humide fournie il y avait assez d'eau pour une hydratation rapide dans les premiers jours et par la suite il y a assez d'eau dans les pores pour la suite d'hydratation. C'est d'abord les grands pores qui se vident lentement sans causer le retrait d'autodessiccation important. Même si le béton développait un retrait plus élevé à

la fin de la cure scellée les bétons ont acquis une résistance en traction suffisante et peuvent supporter des forces de tensions élevées dans les ménisques sans créer des fissures.

Troisième partie du mûrissement 1 - cure à l'air des poutres de béton à partir de 28 jours jusqu'à la fin de l'essai

À 28 jours le papier d'aluminium dans lequel les poutres ont été enveloppées a été enlevé et les bétons exposés au séchage à l'air à une température $22 \pm 1,7$ °C et une humidité relative de 50 ± 4 % jusqu'à la fin des essais à un an. Dans ces conditions ce sont surtout les déformations du retrait au séchage qui se développent. Les déformations thermiques des poutres sont causées principalement par les fluctuations mineures de la température ambiante. Le changement de la cure des bétons a été rapidement détecté par les jauges placées au centre des poutres. Les résultats enregistrés sont présentés sur la figure 6.63 (déformations totales) et la figure 6.64 (déformations isothermes). Nous allons consacrer la plus grande partie de notre discussion aux déformations isothermes.

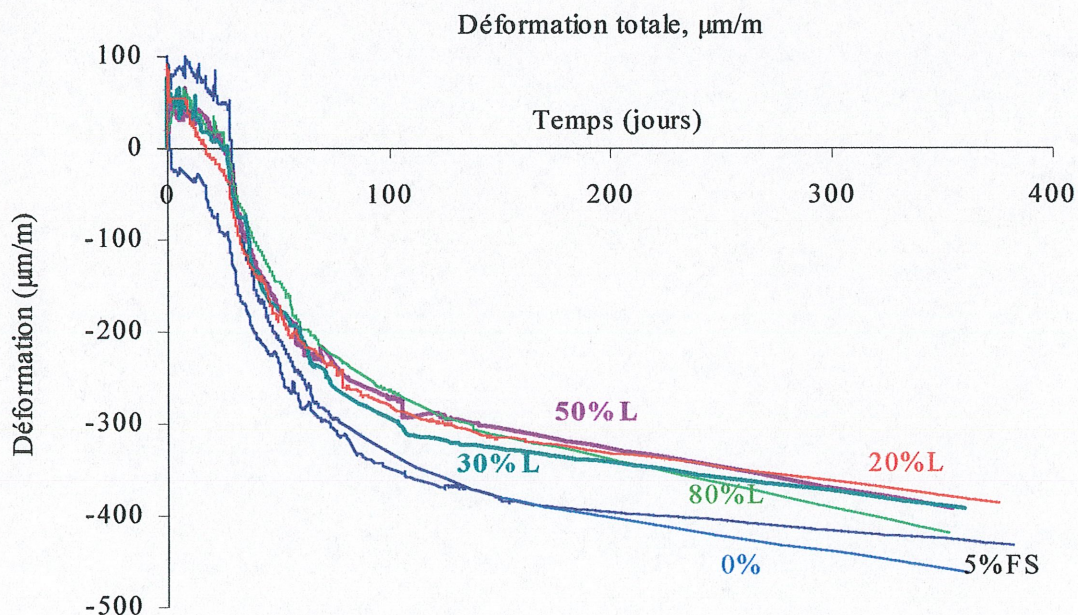


Figure 6.63 Déformations totales enregistrées jusqu'à la fin de l'essai

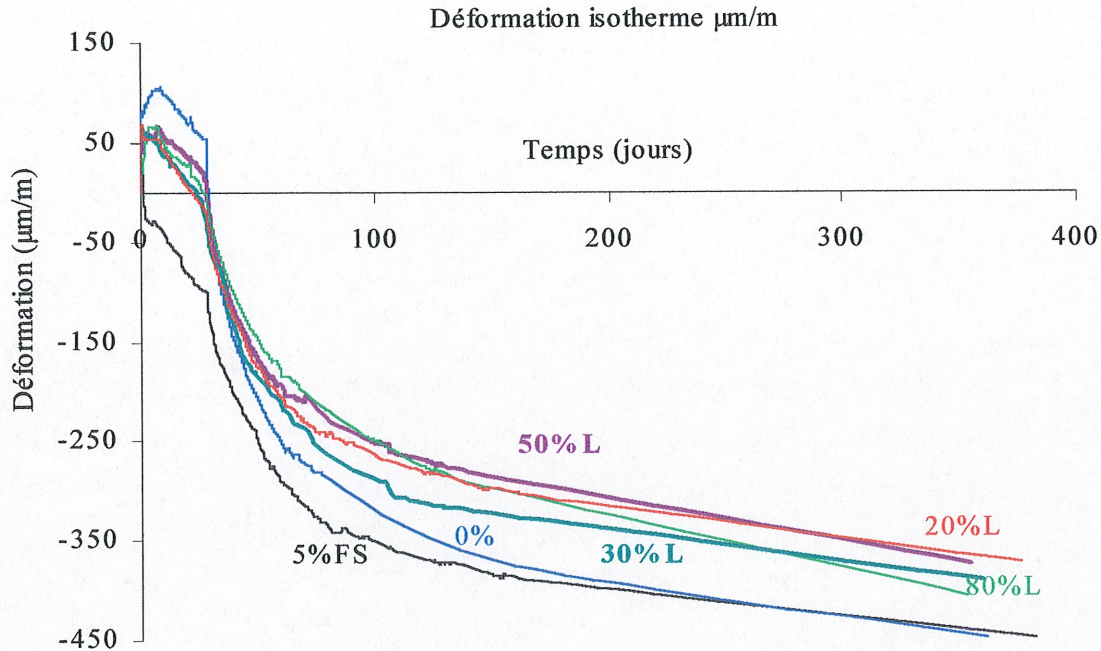


Figure 6.64 Déformations isothermes enregistrées jusqu'à la fin de l'essai

Sur la figure 6.64 on remarque qu'à la fin des essais à un an les déformations les plus élevées ont été générées dans les bétons contenant 5 % de fumée de silice et celui sans ajouts minéraux et elles sont égales à environ 450 $\mu\text{m/m}$ tandis que les bétons au laitier ont développé des déformations ayant les valeurs comprises entre 350 et 380 $\mu\text{m/m}$. Dans le béton contenant de la fumée de silice cette valeur un peu plus élevée est due au grand retrait endogène développé avant la cure à l'air, le retrait qui n'était pas compensé par le gonflement pendant la cure humide. Dans le béton sans ajouts minéraux la valeur très élevée du retrait total après un an est due au retrait de séchage élevé développé entre 28 et 360 jours. Les bétons au laitier ont tiré le maximum des deux, ils ont bénéficié de la cure humide à jeune âge et compensé le retrait d'autodessiccation par le gonflement initial et, par la suite, par la densification de la structure développée au cours d'hydratation ils ont développé un retrait de séchage plus faible que le béton sans ajouts minéraux.

Les déformations des bétons étaient différentes au début de la cure à l'air. Alors, pour bien comparer les déformations générées pendant la cure à l'air ambiant, nous avons soustrait les déformations existantes au moment de l'application de la cure et observé la

quantité et la vitesse du développement juste des déformations pendant l'exposition des échantillons à la température ambiante. Les résultats sont présentés sur la figure 6.65. On remarque que les relations entre les courbes ne sont plus les mêmes. Pendant l'exposition à l'air le béton contenant 5 % de fumée de silice et le béton contenant 20 % de laitier ont présenté des déformations dues au retrait du séchage voisines et les plus faibles, ce qui témoigne sur la faible sensibilité au retrait de séchage de ces bétons et de leur structure très imperméable, tandis que le béton sans ajouts a présenté les déformations les plus élevées, il est donc plus sensible au retrait de séchage. Les bétons contenant 30 %, 50 % et 80 % de laitier ont présenté les déformations comprises entre 380 et 400 $\mu\text{m}/\text{m}$, entre ces deux cas extrêmes mais quand même plus proches aux bétons contenant 5 % de fumée de silice et celui contenant 20 % de laitier.

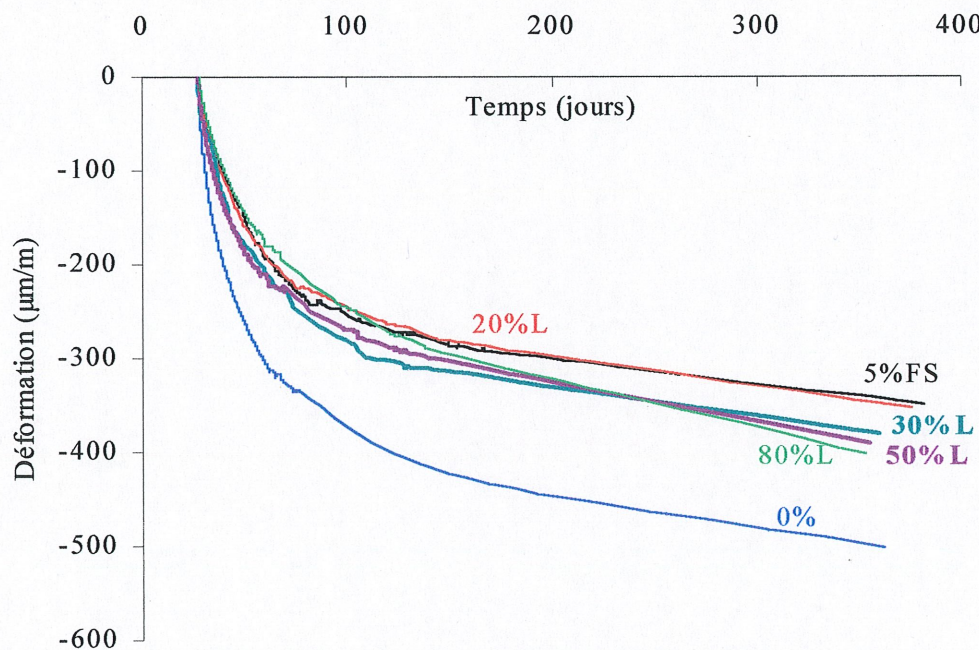


Figure 6.65 Déformations du retrait au séchage des poutres

Les valeurs du retrait au séchage peuvent être surtout reliées aux caractéristiques du réseau des pores capillaires dans le béton. Le béton sans ajouts a les pores les plus grossiers et plus connectés, tandis que dans tous les bétons avec ajouts minéraux les pores sont plus fins et l'eau est liée aux forces de surface plus

élevées que dans les gros pores. Les bétons aux ajouts minéraux ont également le système poreux moins connecté ce qui diminue la quantité d'eau disponible par évaporation. On remarque également les différences sur la vitesse du développement du retrait. Le béton sans ajouts sèche le plus rapidement, et les bétons contenant les ajouts plus lentement. Les plus gros pores capillaires se vident d'abord et après les plus fines. Plus le pore est fin plus il faut du temps pour sécher le béton.

6.6.3.2 Retrait des poutres en conditions de mûrissement 2 (mûrissement scellé)

Pour mieux connaître l'effet de la cure scellée sur le développement du retrait des bétons au laitier nous avons préparé une deuxième série de poutres qui ont été gardées en conditions scellées durant tout l'essai. Depuis leur mise en place, les poutres ont été placées dans les sacs de plastique bien fermés jusqu'à 24 heures pour être protégées contre tout échange d'humidité avec leur environnement. Elles ont été rapidement démoulées à 24 heures et scellées dans deux couches de papier d'aluminium. De cette façon, c'était juste les déformations thermiques et les déformations endogènes qui se sont développées dans les poutres tout au long de l'essai jusqu'à 280 jours.

Les déformations endogènes obtenues après la soustraction des déformations thermiques enregistrées à l'aide des jauges extensométriques sont présentées sur la figure 6.67. Même à jeune âge, les déformations thermiques sont très faibles étant donné les dimensions relativement petites des éléments et elles sont dues principalement aux fluctuations de la température de l'air ambiant.

Les déformations endogènes dans les deux premiers jours d'hydratation sont présentées sur la figure 6.66. On voit que, même sans cure humide et avec les déformations thermiques soustraites (le coefficient de dilatation thermique variable a été utilisé), dans les premières heures d'hydratation tous les bétons ont présenté un gonflement d'une valeur maximale comprise entre 37 et 57 $\mu\text{m}/\text{m}$ atteinte après 4 à 6 heures. Après cette période, les poutres ont commencé à présenter du retrait.

Le développement du retrait jusqu'à la fin de l'essai est présenté sur la figure 6.67 où l'on remarque qu'il s'est développé avec une intensité différente dans les bétons. Dans le béton sans laitier le retrait endogène progresse le plus lentement et après 280 jours il atteint la valeur de $110 \mu\text{m/m}$, la plus faible parmi les valeurs finales du retrait endogène des bétons étudiés. Les bétons contenant 30 % et 50 % de laitier ont présenté un retrait endogène plus important qui se développe rapidement dans les premiers cinquante jours en atteignant une valeur proche de $190 \mu\text{m/m}$ (76 % de la valeur finale). Son intensité de développement diminue après et à la fin de l'essai à 280 jours, il atteint une valeur très proche de $250 \mu\text{m/m}$ pour les deux bétons, ce qui représente un retrait de 130 % de plus que le béton sans ajouts. Le retrait endogène du béton contenant 80 % de laitier se développe rapidement jusqu'à 40 jours où il atteint une valeur de $250 \mu\text{m/m}$ (70 % de sa valeur finale), un peu plus lentement jusqu'à 120 jours où il atteint une valeur de $320 \mu\text{m/m}$ (90 % de valeur finale) et très lentement jusqu'à la fin de l'essai à 280 jours où il atteint sa valeur finale de $360 \mu\text{m/m}$, ce qui représente 230 % de plus que le béton sans ajouts et 40 % de plus que les bétons contenant 30 et 50 % de laitier.

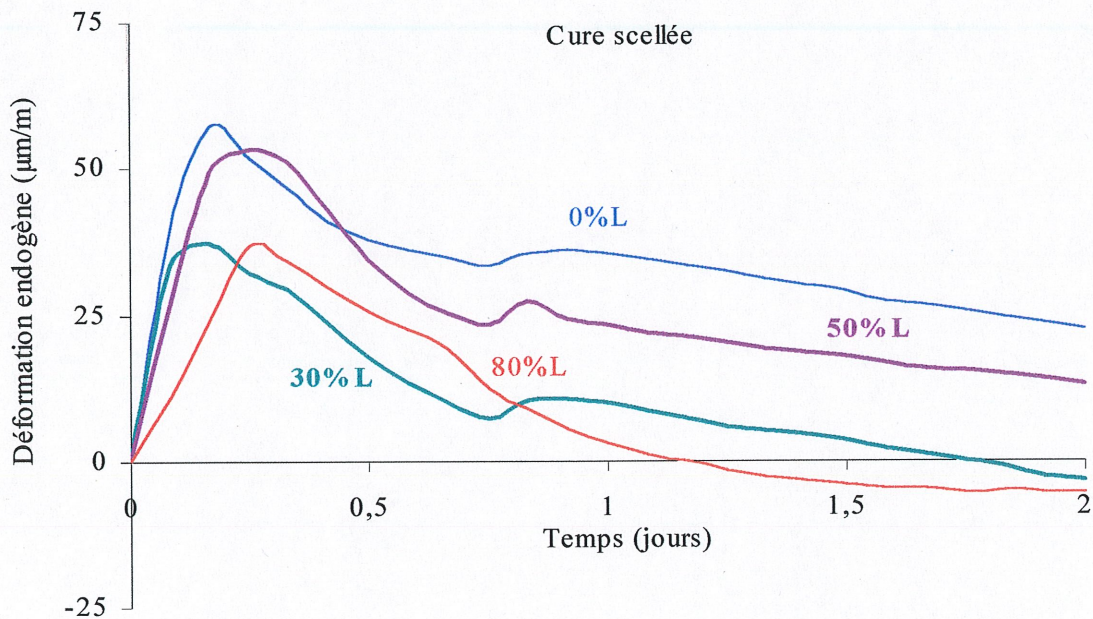


Figure 6.66 Déformations endogènes développées dans les conditions scellées dans les deux premiers jours

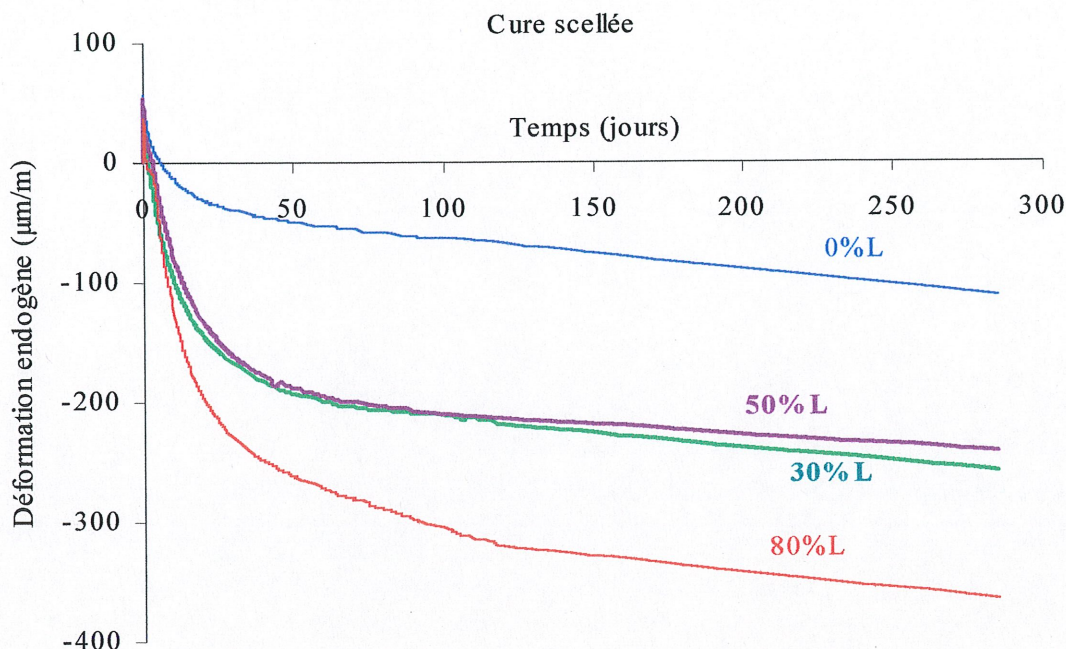


Figure 6.67 Déformations endogènes développées dans les conditions scellées jusqu'à la fin de l'essai

Dans les conditions scellées l'hydratation progresse tant qu'il y a de l'eau disponible, alors le développement du retrait endogène peut être relié au taux d'hydratation du béton et à son système poreux. Dans un béton préparé sans ajouts, comme le ciment réagit plus rapidement que les ajouts minéraux, le taux d'hydratation est sûrement plus rapide que dans les bétons contenant du laitier, mais le réseau poreux est plus grossier et les pores sont plus connectés que dans les bétons aux ajouts. Au cours d'hydratation sans un apport d'eau extérieure, même s'il manque d'eau dans les petits pores les bétons en trouvent dans les plus grands et le retrait d'autodessiccation développé est plus faible.

Les pores capillaires des bétons au laitier sont plus fins et moins connectés que dans un béton sans ajouts minéraux. Par conséquent, quand l'eau est consommée au cours d'hydratation dans les petits pores et comme ceux ci sont moins bien connectés avec les pores les plus grands dans lesquels il reste encore de l'eau disponible, il se forme les ménisques et les forces de tension élevées, et le béton présente plus de retrait d'autodessiccation que le béton sans ajouts minéraux.

Sur la figure 6.67 on remarque que les bétons contenant 30 % et 50 % de laitier ont développé un retrait endogène voisin tout au long de l'essai. Cela voudrait dire que la différence de 20 % de laitier a peu d'influence sur les caractéristiques moyennes des réseaux poreux. Le béton contenant 80 % de laitier a un réseau poreux encore plus fin et moins bien connecté et un gel de C-S-H encore plus dense que les deux autres bétons au laitier et il développe un retrait endogène encore plus important. Dans ce béton, l'hydratation et le processus de raffinement des pores avancent plus lentement que dans les autres à cause d'une grande quantité de laitier et, par conséquent, la stabilisation du retrait d'autodessiccation est plus lente que dans les autres bétons.

Influence de la cure humide sur le retrait endogène développé dans les bétons

Nous avons comparé le développement du retrait endogène dans les poutres qui ont bénéficié de la cure humide pendant 7 jours et qui entre 7 et 28 jours ont été scellées (poutres préparées pour les conditions de cure 1) et dans les poutres gardées en conditions scellées tout le temps. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 6.68.

On remarque le comportement très différent des poutres. **Dans les poutres mûries en conditions scellées à partir de leur mise en place le retrait endogène se développe vite dans les premiers temps, tandis que dans les poutres mûries dans l'eau une fois les conditions de mûrissement scellé appliquées le retrait endogène se développe plutôt lentement. De plus, ce retrait est compensé par le gonflement développé initialement dans les bétons. À 28 jours, tous les bétons ayant subi la cure humide sont encore dans la région de l'expansion ou du très faible retrait, tandis que les bétons n'ayant pas subi la cure humide ont développé du retrait allant même jusqu'à 220 $\mu\text{m}/\text{m}$ (béton contenant 80 % de laitier).**

À 28 jours, pour le béton sans ajouts la différence des déformations développées dans les deux cas de la cure est de 90 $\mu\text{m}/\text{m}$, tandis que pour le béton contenant 30 % de laitier elle est de 150 $\mu\text{m}/\text{m}$ et de 170 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour le béton contenant 50 % de laitier. Pour le béton contenant 80 % de laitier cette différence entre les déformations développées sans et avec la cure humide de sept jours est même de 220 $\mu\text{m}/\text{m}$. Ceci montre que **la cure humide a une plus grande importance pour les bétons avec des ajouts**

minéraux. Nous avons également vu toute la différence qui donne la cure humide aux bétons au laitier dans la partie du chapitre sur l'écaillage. Sans une cure humide, les bétons riches en laitier ont présenté les résultats catastrophiques tandis qu'avec une cure humide suffisamment longue les résultats sont extraordinaires et même le béton contenant 80 % de laitier a eu des pertes d'écaillage beaucoup plus faibles que ce qui est permis par la norme BNQ.

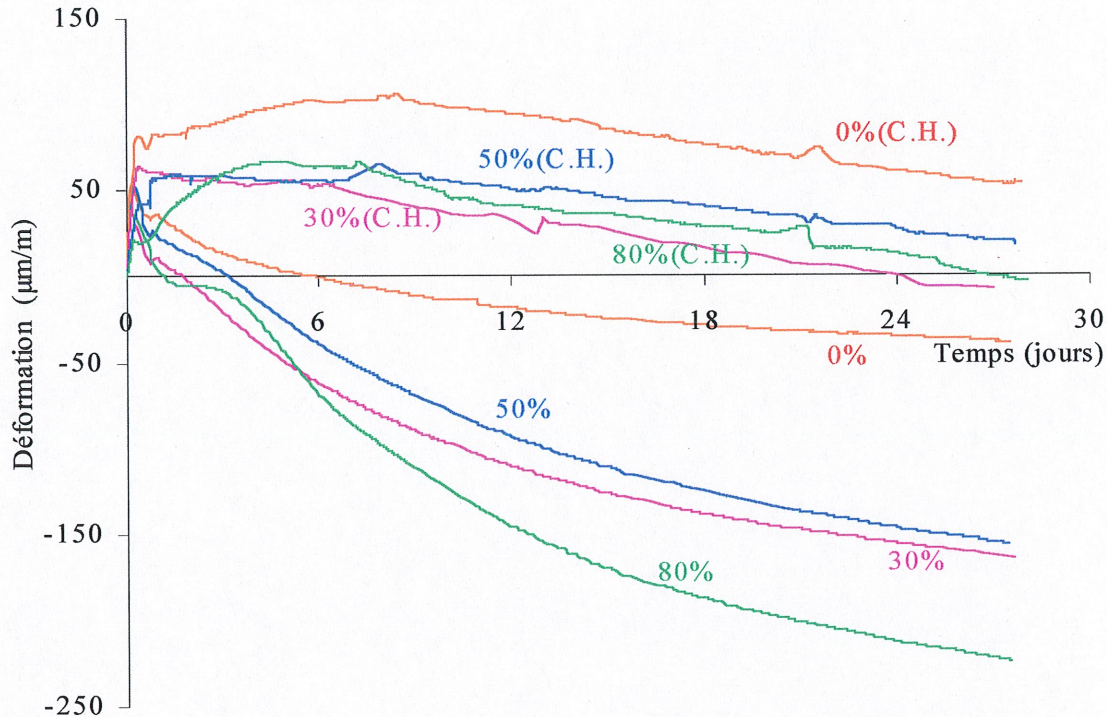


Figure 6.68 Déformations développées dans les poutres avec et sans cure humide (C.H. – cure humide)

Dans les bétons aux ajouts le système poreux est plus fin et le retrait d'autodessiccation développé est plus important en absence de la cure humide, surtout dans les bétons à haute teneur en ajouts minéraux. Avec la cure humide, à sept jours tous les pores dans les bétons sont remplis d'eau et il y a suffisamment d'eau pour poursuivre la réaction d'hydratation sans provoquer une grande autodessiccation des petits pores et le retrait endogène. Ces résultats montrent toute la différence que peut faire la cure humide dans le développement du retrait

d'autodessiccation des bétons. Sans cure humide nous avons eu un retrait important développé et avec la cure ce retrait est très faible ou même les bétons génèrent de l'expansion.

6.6.3.3 Retrait des poutres en conditions de mûrissement 3 (mûrissement dans l'eau)

Le comportement des bétons au laitier exposés à une cure humide a également été étudié. Les poutres ont été mûries dans l'eau depuis la mise en place des bétons jusqu'à la fin des essais. Vers l'âge de 24 heures, elles ont été sorties de l'eau une par une, rapidement démoulées et placées dans l'eau jusqu'à la fin des essais à 280 jours. La température de l'eau a été égale à la température ambiante du laboratoire de $22 \pm 1,7$ °C. Une fois l'effet de la température soustrait, qui est d'ailleurs très faible, nous avons étudié le développement des déformations isothermes dans les bétons. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 6.69 (déformations isothermes enregistrées pendant les deux premiers jours) et la figure 6.70 (déformations isothermes jusqu'à la fin de l'essai).

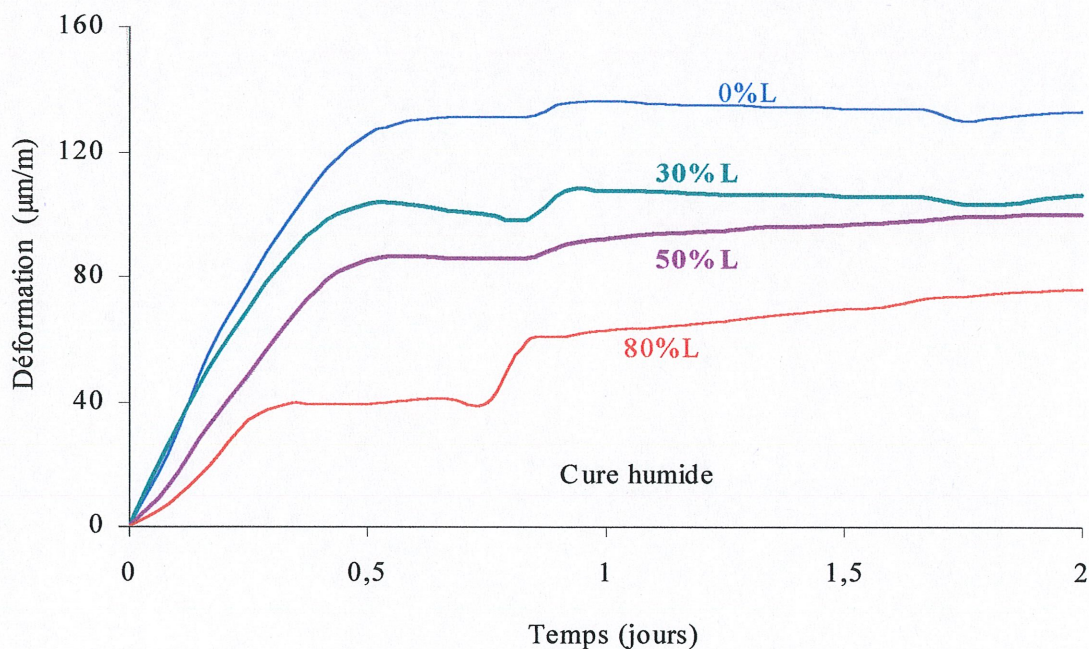


Figure 6.69 Déformations isothermes enregistrées pendant deux premiers jours dans les conditions de la cure humide constante

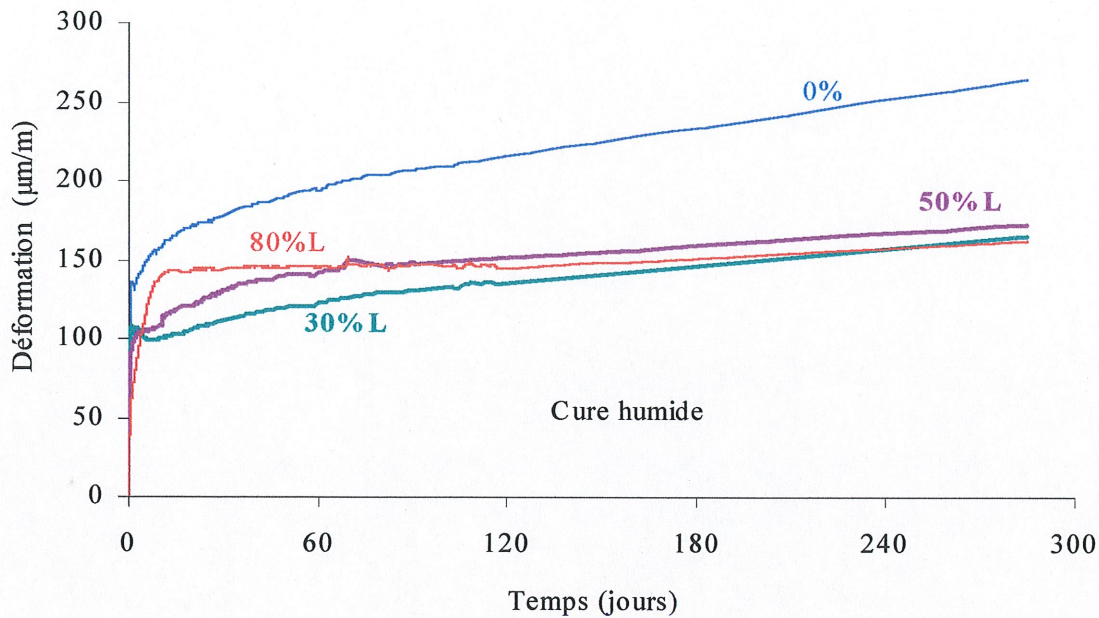


Figure 6.70 Déformations isothermes enregistrées jusqu'à la fin de l'essai dans les conditions de la cure humide constante

Sur la figure 6.69 on remarque que toutes les poutres ont présenté de l'expansion qui est d'autant plus élevée qu'il y a plus de ciment dans le béton. Les moments de démoulage sont également bien visibles sur les courbes et après le démoulage grâce à un apport d'eau plus uniforme les bétons continuent à présenter de l'expansion.

Sur la figure 6.70 on peut voir que jusqu'à la fin de l'essai à 280 jours tous les bétons ont continué à gonfler. Le béton sans laitier continue à gonfler même après 280 jours en atteignant une valeur de 265 $\mu\text{m/m}$, tandis que dans les trois bétons au laitier les valeurs de l'expansion sont stabilisées autour d'une valeur de 160 $\mu\text{m/m}$. Plus il y a de laitier dans le béton plus rapidement cette valeur finale de l'expansion a été atteinte. Dans le béton contenant 80 % de laitier les déformations se stabilisent déjà après une quinzaine de jours, tandis que dans le béton contenant 50 % de laitier elles se stabilisent après une soixantaine de jours et jusqu'à la fin de l'essai à 280 jours les déformations ne changent que de seulement 15 $\mu\text{m/m}$. Finalement le béton contenant 30 % de laitier a présenté une augmentation des déformations jusqu'à la fin de l'essai, mais d'une intensité plus faible que le béton sans laitier. Le béton sans ajouts minéraux génère de l'expansion

continue jusqu'à la fin de l'essai qui atteint une valeur de 265 $\mu\text{m}/\text{m}$, ce qui est de 160 % plus élevé que dans les bétons au laitier.

Le gonflement constant des petits éléments de béton d'un rapport E/C a été déjà remarqué par d'autres auteurs (Tazawa et coll., 1997). En observant les résultats de notre étude on peut voir que le béton sans laitier gonfle constamment jusqu'à la fin de l'essai à 280 jours, tandis que les bétons contenant 50 et 80 % de laitier atteignent après un certain temps une valeur de l'expansion et cette valeur reste constante jusqu'à la fin de l'essai. Le béton contenant 30 % de laitier montre également de l'expansion continue jusqu'à la fin de l'essai mais d'une intensité moindre que le béton sans laitier. Ici, **le paramètre le plus important est encore le réseau poreux des bétons. Plus il y a de laitier plus le réseau poreux est fin et plus rapidement les pores deviendraient déconnectés. Nous avons vu que dans le béton contenant 80 % de laitier cela se passe après une quinzaine de jours, le temps auquel le béton a déjà atteint un degré d'hydratation important selon les résistances en compression du béton et par la suite l'hydratation avance plus lentement. Comme les pores sont remplis avec de l'eau il y en a assez pour ne pas développer le retrait.**

On se rappelle le comportement du béton contenant 5 % de fumée de silice qui a commencé à présenter du retrait malgré la cure humide parce qu'il est devenu imperméable. Mais cela s'est passé déjà après 10 heures et le degré d'hydratation du béton était encore faible. Le ciment a continué à s'hydrater et à consommer de l'eau des pores à un taux élevé et par conséquent il a commencé à développer du retrait.

Pour avoir plus d'information sur l'origine de ce gonflement et sur les causes chimiques des différences ici présentées, il faudrait faire des études supplémentaires pour mieux éclaircir cela car les données que l'on a actuellement ne sont pas suffisantes. Le sujet principal de notre étude est axé ailleurs et les essais du retrait ont été des essais complémentaires pour mieux comprendre le comportement des bétons au laitier dans les différentes conditions de mûrissement.

6.6.3.4 Effet de la finesse Blaine du laitier sur le retrait des bétons

Nous avons étudié également l'effet de la finesse Blaine du laitier sur le développement du retrait des bétons, les résultats obtenus sur deux laitiers de finesse Blaine différente ont été comparés. Le laitier nord-américain avait une finesse Blaine de $430 \text{ m}^2/\text{kg}$ et le laitier européen une finesse Blaine de $540 \text{ m}^2/\text{kg}$. Deux bétons contenant 30 % de laitier ont été préparés et mûris en conditions de mûrissement 1 qui consistent en cure humide à partir du moment de la mise en place jusqu'à 7 jours, entre 7 et 28 jours les poutres ont été scellées et après 28 jours séchées à l'air ($22 \pm 1,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \pm 4 \text{ \% H.R.}$).

Pour avoir une meilleure compréhension du sujet et une meilleure évaluation de l'effet de la finesse des ajouts minéraux sur le retrait nous avons, également, comparé les résultats obtenus sur les bétons au laitier avec les résultats obtenus sur le béton préparé avec 5 % de fumée de silice et celui préparé sans ajouts minéraux. Les résultats sont présentés sur la figure 6.71 (déformations isothermes jusqu'à 28 jours) et la figure 6.72 (déformations isothermes jusqu'à la fin de l'essai).

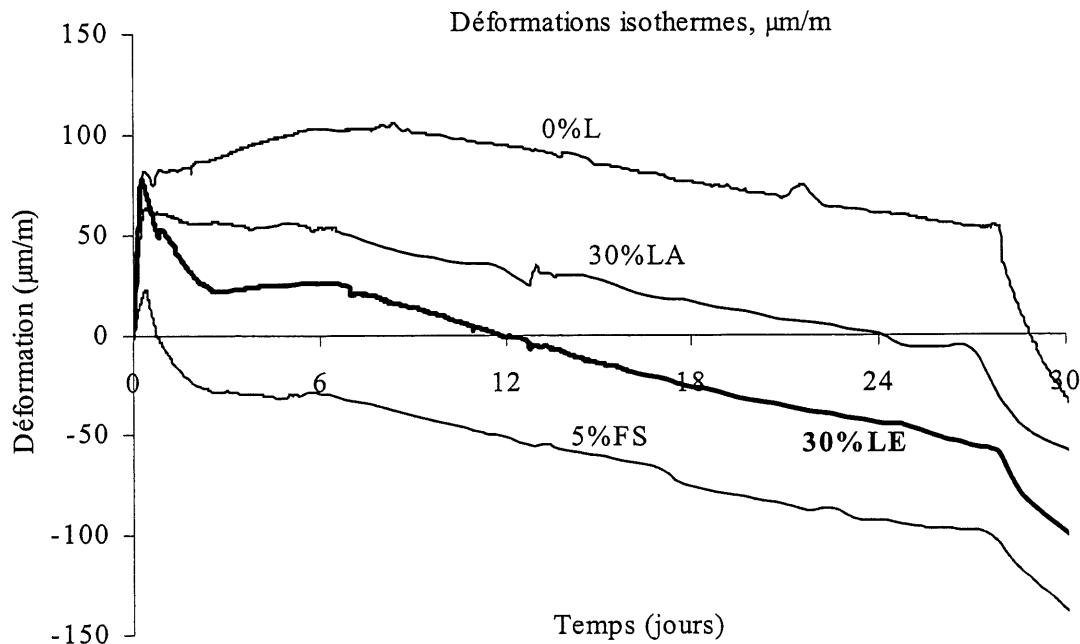


Figure 6.71 Déformations isothermes jusqu'à 28 jours

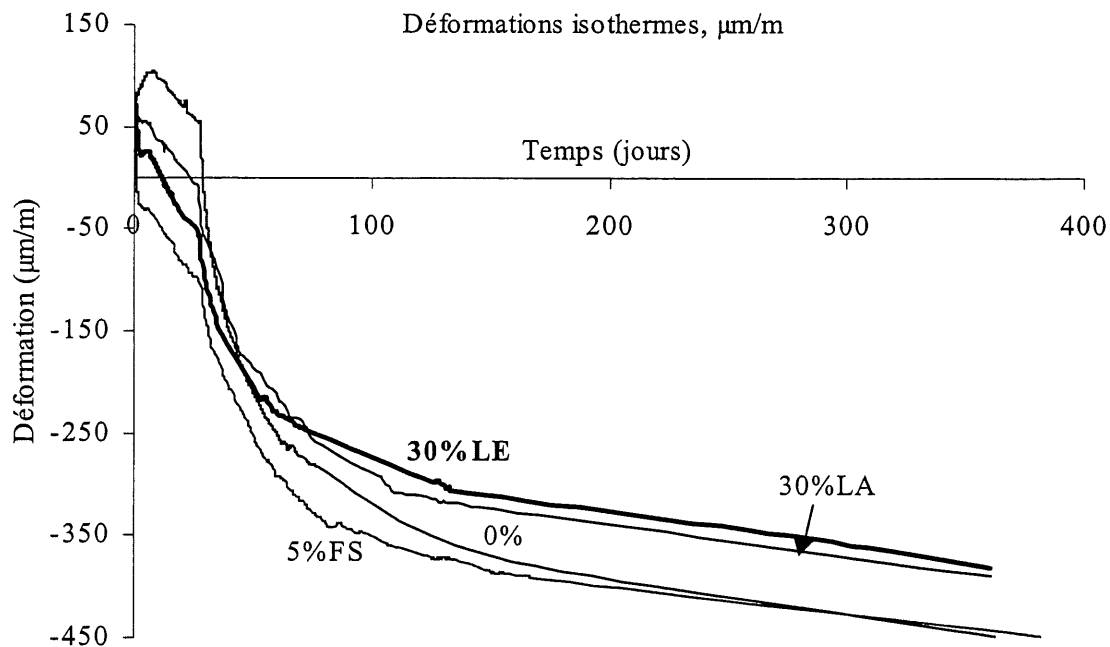


Figure 6.72 Déformations isothermes jusqu'à la fin des essais

Sur la figure 6.71, on peut remarquer que le béton contenant du laitier nord-américain a présenté dans les premières heures un gonflement initial qui est resté constant jusqu'à la fin de la cure humide à 7 jours. **Quant au laitier européen, d'ailleurs plus fin que le laitier nord-américain, il a, lui aussi, représenté un gonflement initial, mais déjà après 6,75 heures il a commencé à présenter du retrait qui se stabilise après 2,5 jours et reste constant jusqu'à la fin de la cure humide. Le retrait a été causé par la création du système poreux plus fin que dans le cas du béton préparé avec le laitier nord-américain. Après la stabilisation de ce système poreux, les déformations deviennent constantes jusqu'à la fin de la cure humide. On remarque que le béton contenant 5 % de fumée de silice a montré exactement le même comportement.** Les courbes se ressemblent beaucoup, la seule différence se situe dans l'amplitude du gonflement initial qui est plus faible dans le béton contenant 5 % de fumée de silice que dans le béton contenant 30 % de laitier européen. Après l'application de la cure scellée à sept jours, le retrait se développe dans tous les quatre bétons, mais pas

d'une intensité forte. À 28 jours, tous les bétons ont généré du retrait de l'ordre de 50 à 70 $\mu\text{m}/\text{m}$.

Après 28 jours jusqu'à la fin des essais, les poutres ont été exposées au séchage à l'air ambiant ayant une température $22\pm 1,7$ °C et une humidité relative de 50 ± 4 %. Sur la figure 6.72 on remarque que le laitier européen a présenté la valeur du retrait final très voisine de la valeur du retrait final du béton préparé avec le laitier nord-américain. Si on soustrait les valeurs des déformations existantes à 28 jours dans chaque béton et on observe juste les déformations développées entre 28 et 350 jours, on peut dire que le béton contenant 30 % de laitier européen a présenté du retrait en valeur de 330 $\mu\text{m}/\text{m}$ et le béton contenant 5 % de fumée de silice du retrait en valeur de 340 $\mu\text{m}/\text{m}$ tandis que le béton contenant la même quantité du laitier nord-américain a présenté du retrait au séchage en valeur de 380 $\mu\text{m}/\text{m}$ et le béton sans ajouts du retrait en valeur de 400 $\mu\text{m}/\text{m}$. **Donc, le béton contenant du laitier d'une finesse de 540 m^2/kg exposé au séchage se comportait de la même façon qu le béton contenant 5 % de fumée de silice.**

6.6.3.5 Conclusions sur le retrait des bétons au laitier

- **Tous les bétons contenant les ajouts minéraux ayant une finesse voisine à celle du ciment et exposés à une cure humide avant le point de structuration présentent des déformations due à leur gonflement durant toute la longueur de la cure humide. En cours d'hydratation, les pores très fins drainent de l'eau des grands pores remplis d'eau à cause d'un apport extérieur d'eau. Ainsi le retrait d'autodessiccation ne se développe pas.**
- **Malgré la cure humide précoce fournie, les bétons contenant les ajouts minéraux très fins commencent, après le gonflement initial, à présenter du retrait après quelques heures à cause d'un degré d'hydratation élevé et d'une diminution rapide de la perméabilité qui se stabilise après 2,5 jours. Une fois l'hydratation avancée à un taux plus faible et le réseau poreux stabilisé, le retrait n'avance plus et reste constant jusqu'à la fin de la cure humide montrant que, malgré un réseau poreux très fin, il existe quand même une certaine perméabilité du béton.**

- Mûri dans l'eau, le béton sans ajouts minéraux continue à gonfler même après plusieurs mois tandis que dans les bétons contenant différents dosages de laitier nord-américain (plus grossier) les déformations de l'expansion se stabilisent après un certain temps. Plus le béton contient de laitier, plutôt la valeur constante du gonflement est atteinte.
- L'importance du rapport E/C et E/L dans les premières heures a été également montrée. Plus le béton contient du ciment Portland (E/C plus faible) plus les déformations sont élevées. Dans les bétons contenant du ciment Portland, elles sont fonction du rapport E/C qui détermine la quantité de ciment qui s'hydrate et fixe la géométrie du réseau capillaire au moment de la structuration de la pâte. Dans les bétons au laitier, le ciment s'hydrate en premier et le laitier par la suite. Le rapport E/C détermine alors la quantité de ciment qui s'hydrate dans les premiers temps mais cette fois c'est le rapport E/L qui détermine la géométrie du réseau capillaire. Moins on a de ciment, moins important est le gonflement initial.
- Dans les bétons ayant subi une cure humide précoce pendant sept jours, le retrait endogène développé dans les conditions scellées entre 7 et 28 jours est très faible si on le compare avec le retrait développé pendant le même temps dans les bétons qui n'ont pas subi de cure humide. Grâce à la cure humide, après la période d'un degré d'hydratation élevé du béton, les pores sont complètement remplis avec de l'eau. Par la suite, l'intensité de la réaction d'hydratation dans le temps est de plus en plus faible et il faut de plus en plus de temps pour vider les grands pores et atteindre les pores plus fins dans lesquels les ménisques formés causent le retrait d'autodessiccation du béton. En plus, la valeur finale du retrait est compensée par l'expansion développée pendant la cure humide. Même si le béton développait un retrait plus élevé à la fin de la cure scellée les bétons ont acquis une importante résistance en traction suffisante et ils peuvent supporter des forces de tensions élevées dans les ménisques sans créer des fissures.

- **Les bétons sans ajouts minéraux développent beaucoup plus et plus rapidement de déformations au séchage que les bétons contenant les ajouts minéraux. Le réseau poreux plus grossier et plus connecté en serait la cause.**
- **La différence des déformations générées à 28 jours dans les bétons ayant ou pas subi de la cure humide montre que la cure humide est plus importante pour les bétons aux ajouts minéraux que pour le béton sans ajouts minéraux car ils développent un système poreux plus fin que le béton sans ajouts minéraux.**
- **La cure humide précoce peut faire la différence entre un retrait très élevé et un retrait négligeable du béton. Sans cure humide, les bétons au laitier développent beaucoup plus du retrait endogène que le béton sans ajouts, et plus le béton contient du laitier, plus le retrait endogène développé est élevé.**
- **L'histoire de la température doit être prise en considération lors du calcul du retrait endogène car la dilatation thermique compense une partie du retrait endogène développé dans les premiers jours d'hydratation.**
- **Toutes ces conclusions ont été tirées des résultats obtenus sur les petits éléments de dimensions 100×100×400 mm.**

Dans la partie précédente nous avons discuté le développement du retrait des bétons sans et avec ajouts mûris en différentes conditions. Nous avons vu que la cure précoce diminue de beaucoup le retrait endogène développé et que le retrait endogène dans les bétons ayant subi une cure humide dans les premiers sept jours est beaucoup plus faible que dans les bétons n'ayant pas subi de cure. Nous avons vu également que les bétons au laitier présentent un retrait au séchage beaucoup moins important que le béton sans ajout grâce à leur réseau poreux formé.

À part la cure humide, qui reste une façon très simple et efficace de diminuer le retrait d'autodessiccation des bétons, il y a plusieurs autres façons de lutter contre le retrait endogène dans les bétons à faible rapport E/L. L'une est d'utiliser les granulats poreux saturés en eau qui avec l'avancement de l'hydratation deviennent une source d'eau nécessaire pour remplir les vides causés par la consommation d'eau dans les pores capillaires du béton (Bentur, 2000, Van Breugel et coll. 1998). Une autre façon est d'utiliser les adjuvants réducteurs de retrait qui diminuent les forces de tension dans la surface des ménisques formés dans les pores capillaires (Aïtcin (1999), Bentur (2000)).

CHAPITRE 7

DISCUSSION GÉNÉRALE

Les superplastifiants sont devenus les adjuvants indispensables pour produire les bétons de meilleure performance. Avec l'utilisation de plus en plus fréquente des bétons à haute performance contenant des ajouts minéraux il est devenu absolument nécessaire de mieux comprendre les interactions entre les superplastifiants de différent type et les ajouts minéraux. Notre étude s'est concentrée sur les interactions entre des superplastifiants de différents types et des ciments contenant différents dosages en laitier, ainsi que sur différentes propriétés des bétons contenant du laitier à l'état frais et durci.

7.1 Interaction entre le superplastifiant de différent type et le ciment contenant différent dosage en laitier

Il est indispensable de rechercher une meilleure compréhension des interactions dans les systèmes ciment-laitier pour mieux contrôler les propriétés des bétons frais et empêcher les cas d'incompatibilité entre les ciments au laitier et les superplastifiants de différents types. Dans cette étude les interactions ont été étudiées dans le temps sur des coulis et des bétons contenant différents dosages en laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant, un polynaphtalène sulfonate, une polymélamine sulfonate, un copolymère de polynaphtalène sulfonate et un polyméthacrylate.

La demande en superplastifiant de quatre différents types de ciment contenant des dosages variables en laitier a été évaluée en déterminant le point de saturation de chaque ciment à l'aide de l'essai au cône Marsh. Au point de saturation, tous les grains de ciment sont enveloppés d'une couche de polymères et un rajout éventuel de celui-ci n'améliore par la fluidité, les molécules de superplastifiant restent alors plutôt dans la solution comme un surplus qui n'est pas en contact avec les grains de ciment.

Ces essais nous ont permis de faire une remarque très importante sur la demande en superplastifiant des ciments au laitier. Nous avons pu démontrer que la présence du laitier dans le ciment, bien qu'étant un matériau de réactivité plus faible, n'entraîne pas

automatiquement une baisse de la demande de superplastifiant, et même parfois plutôt une augmentation dans le cas des deux ciments binaires commerciaux européens au laitier.

Le dosage de superplastifiant utilisé pour atteindre le point de saturation est beaucoup plus faible dans le cas de PMA que dans celui des trois autres superplastifiants que nous avons utilisé. Ce superplastifiant est plus efficace du point de vue du dosage utilisé et, même au point de vue de la fluidité des coulis contenant des dosages élevés en laitier. Son principal mode d'action est la répulsion stérique et on voit ici que ces forces répulsives dispersent mieux les ciments au laitier que les forces de la répulsion électrostatique introduites par les superplastifiants à base des sels de l'acide sulfonique. Il ne faut pas oublier que le prix des superplastifiants à base de l'acide acrylique est de 3-4 fois plus élevé que celui des superplastifiants à base de l'acide sulfonique. Le contenu en extrait sec de ces superplastifiants est également plus faible (environ 15-20 %) que les superplastifiants à base de l'acide sulfonique (environ 40 %).

L'adsorption du superplastifiant de chaque type par unité de surface BET des ciments au laitier a été déterminée (Figure 7.1). Pour les trois superplastifiants sulfonés elle diminue en augmentant le dosage en laitier tandis que pour le PMA elle reste constante à 5 et 60 min. Les ciments contenant plus de laitier ont adsorbé moins de superplastifiants sulfonés par unité de surface BET car la surface du laitier comporte moins de sites réactifs qui peuvent absorber des molécules de superplastifiant que la surface des grains de ciment Portland. On voit ici que ce paramètre de la réactivité des grains est plus important dans le cas des superplastifiants sulfonés que dans le cas de PMA.

Tous les superplastifiants sont chargés négativement par des groupes sulfoniques SO_3^- ou des groupes carboxyliques COO^- et adsorbés en monocouche sur les grains de ciment. Les molécules de superplastifiant sont adsorbées directement sur les sites positifs du grain, tandis que l'adsorption sur les sites négatifs se fait par pontage d'ions Ca^{++} ou d'autres cations et il y a une répulsion des grains soit par la répulsion électrostatique dans le cas de PNS, PMS et CopPNS, soit par la répulsion stérique dans le cas de PMA.

Au cours de la dissolution du laitier dans l'eau, c'est surtout les ions aluminium et calcium qui quittent la surface qui reste chargée négativement et l'adsorption du superplastifiant se fait par pontage des ions Ca^{++} ou d'autres cations.

Dans les cas du ciment et du laitier, ce sont les molécules de plus longues qui ont les plus grandes masses molaires qui s'adsorbent préférentiellement sur les grains de ciment.

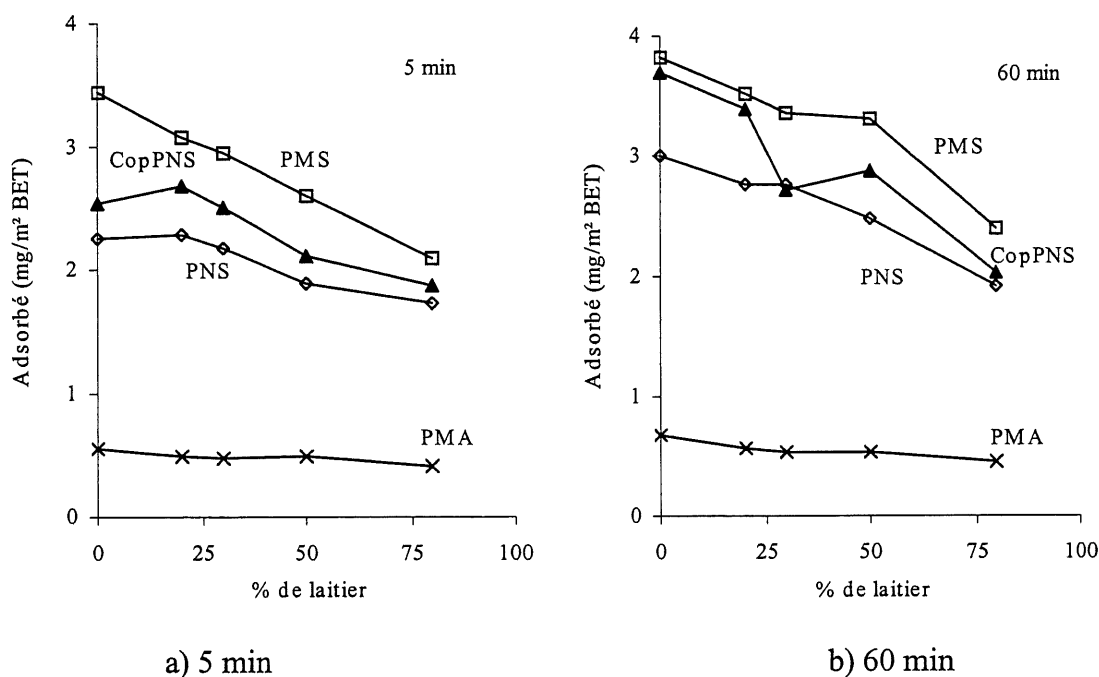


Figure 7.1 Adsorption des superplastifiants de différent type par surface BET des ciments au laitier composés au laboratoire

Dans notre étude nous avons également pu constater que le temps d'écoulement des coulis au laitier préparés avec les superplastifiants sulfonés augmente en augmentant le dosage en laitier tandis que dans le cas des coulis préparés avec PMA ce n'est pas le cas (Figure 7.2). Donc, le superplastifiant PMA est le plus efficace comme dispersant dans les coulis au laitier, surtout dans les coulis contenant les dosages élevés en laitier (50 et 80 %). Comme il s'agit de dosages aux points de saturation de chaque ciment, malgré un ajout additionnel d'un superplastifiant sulfoné le temps d'écoulement du coulis ne

s'améliore pas. Alors, il y a une saturation du système par le superplastifiant. La quantité de superplastifiant ajoutée peut être divisée selon Flatt et Houst (2001) en la partie consommée par les réactions chimiques et la partie adsorbée sur la surface des grains qui n'est pas intégrée dans la composition du produit d'hydratation. Cette partie est la plus importante pour la dispersion des grains par la répulsion électrostatique mais elle n'est pas facile à mesurer. Il y a également la partie du superplastifiant dans la solution, son rôle n'est pas clair.

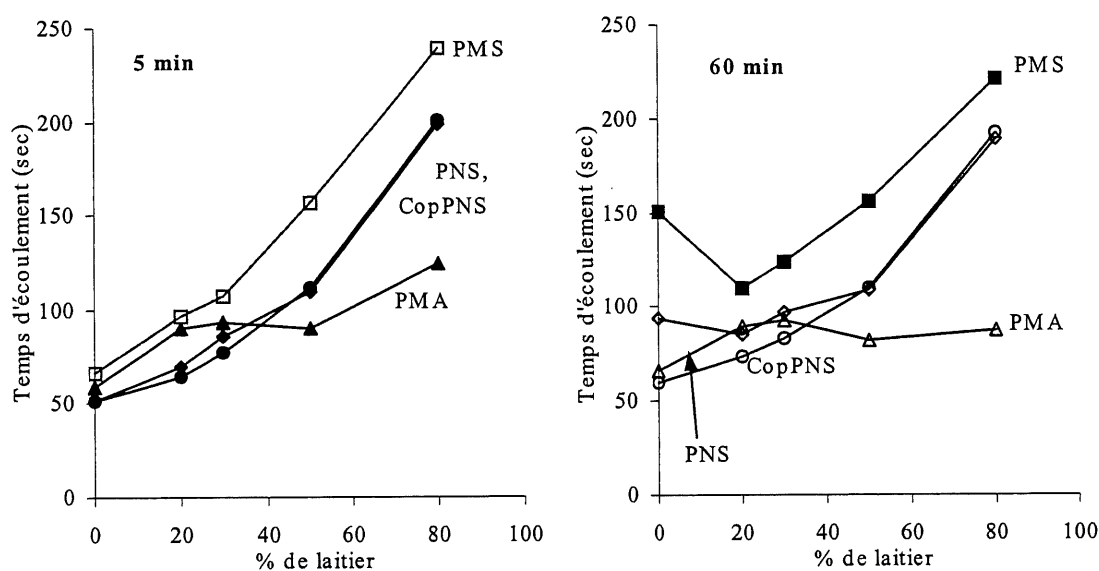


Figure 7.2 Temps d'écoulement des coulis au laitier à 5 et 60 min

On a pu constater sur la figure 7.1 que l'adsorption de trois superplastifiants sulfonés est beaucoup plus élevée que celle du polyméthacrylate et qu'elle augmente dans le temps tandis que celle de PMA reste constante. Alors, dans le cas des superplastifiants sulfonés il y a une consommation du superplastifiant dans le temps qui est négligeable dans le cas du PMA. Cette différence est due aux structures différentes des molécules des superplastifiants. Tandis que les polymères des superplastifiants sulfonés sont avec le temps couverts par les produits d'hydratation et donc "consommés" et il y a l'adsorption d'autres molécules à partir de la solution, les molécules de PMA ont des polymères principaux adsorbés sur les grains ayant leur chaînes secondaires très longues déployées dans la solution. Même s'il y a un dépôt de produits d'hydratation sur les grains il ne

couvre pas les chaînes secondaires qui continuent à exercer leur rôle de la barrière entre les grains et il n'y a pas d'adsorption additionnelle des molécules de superplastifiant.

Nous avons vu que d'un coté nous avons trois superplastifiants qui ont comme principal mode d'action la répulsion électrostatique et avec lesquels la fluidité des coulis est fonction de la teneur en laitier, et de l'autre coté un superplastifiant qui a comme principal mode d'action la répulsion stérique pour qui la fluidité des coulis n'est pas fonction de la teneur en laitier. Un tel système semble être dispersé de la même façon indépendamment de la réactivité et de la charge des grains.

Il semble que la capacité des superplastifiants sulfonés de disperser un système diminue avec la réactivité et la charge des grains de ciment mais aussi avec l'augmentation de la quantité de grains de laitier de faible réactivité ayant des charges négatives sur leur surface. Dans les coulis contenant 50 et surtout 80 % de laitier on se retrouve dans un système avec beaucoup de grains ayant des charges négatives à leur surface. Comme les molécules de SP s'adsorbent grâce à leur charge négative, pour s'adsorber sur la surface des grains des cations Ca^{++} surtout et également Na^+ , K^+ doivent agir comme agents de pontage entre les grains et les molécules de superplastifiant. Ils peuvent jouer le même rôle entre les grains de laitier également. Les grains de laitier ayant les charges surtout négatives et les grains de ciment ayant surtout des charges positives peuvent eux-aussi développer les forces d'attraction entre eux. Tout ceci fait que dans les premiers moments du contact avec de l'eau la suspension a tendance à s'agglomérer. Les superplastifiants une fois adsorbés sur les grains développent des forces de répulsion et le système devient dispersé.

Les molécules des superplastifiants agissant par leurs terminaisons négatives ont une affinité vers les surfaces chargées positivement. Mais la présence des cations dans la solution augmente leur adsorption sur les surfaces de charge négative. En s'adsorbant sur les grains les molécules agissent comme lubrifiant entre les grains pendant l'écoulement en diminuant les forces de friction. Dans le cas des grains de laitier qui ont une forme angulaire cet effet est très important car pendant l'écoulement il y a beaucoup de points

de contact et de friction entre les grains, ce qui ralentit l'écoulement. Le PMA avec des longues molécules et avec des chaînes secondaires longues agit comme une barrière physique entre les grains en empêchant leur rapprochement et ce de façon beaucoup plus marquée que les molécules de superplastifiants sulfonés adsorbées sur les produits d'hydratation et non-adsorbés dans la solution. Les courtes molécules qui restent en solution développent un effet stérique moins important. Cette différence peut faire que le PMA a un même effet fluidifiant sur le ciment de Type 10 et sur le ciment contenant 80 % de laitier ayant la majorité des particules de plus faible réactivité et de charge négative.

7.2 Propriétés des bétons contenant du laitier à l'état frais et durci

L'objectif de cette partie de notre étude a été d'évaluer l'effet de type de superplastifiant et de dosage en laitier sur certaines propriétés du béton frais et durci. Notre attention est portée surtout sur le comportement rhéologique et la durabilité des bétons contenant du laitier.

L'étude du comportement rhéologique des bétons contenant du laitier a montré qu'un suivi de l'affaissement jusqu'à 60 min n'est pas suffisant pour faire une bonne évaluation de la fluidité des bétons. En se limitant à 60 minutes on peut être amené à de mauvaises conclusions. Jusqu'à 60 min tous les bétons préparés dans le cadre de notre étude ont montré un très bon maintien de leur affaissement, par contre entre 60 et 90 min même les bétons préparés avec le PMA, ont présenté des pertes d'affaissement. Nous avons montré que cette perte d'affaissement a pu être corrigée dans le cas de PMA, mais pas dans le cas du PNS. Malheureusement pour l'instant, nous ne pouvons pas donner plus d'explication sur ce sujet. L'étude devrait être continuée dans cette direction pour trouver les paramètres causant la perte de la maniabilité de ces bétons entre 60 et 90 minutes.

Il a été également démontré que les résultats sur les bétons au laitier préparés avec les ciments composés au laboratoire ne correspondent pas toujours aux résultats obtenus sur les bétons préparés avec les ciments industriels contenant du laitier en même dosage. Alors, il ne faudrait pas généraliser les résultats obtenus sur tous les ciments au laitier.

Au niveau de la durabilité des bétons au laitier il a été montré que les bétons au laitier ont de très bonnes caractéristiques, une bonne résistance au gel-dégel et à l'écaillage, une faible "perméabilité aux ions chlore" et un retrait endogène facilement contrôlable, à une condition : il faut qu'ils soient soumis à une cure dans l'eau suffisamment longue. Étant moins réactif que le ciment Portland, le laitier s'hydrate plus lentement. Pour assurer un bon degré d'hydratation, il faut assurer un apport d'eau extérieure car dans les bétons de faible rapport E/C ou E/L la quantité d'eau dans le béton n'est pas suffisante pour permettre aux grains de laitier de s'hydrater. En plus, comme le ciment Portland s'hydrate en premier, il consomme la majeure partie de l'eau des pores capillaires et le laitier ne joue plus alors qu'un rôle de filler au lieu de celui d'un matériau avec un potentiel du liant.

C'est surtout l'essai d'écaillage qui nous a montré clairement toute la différence que peut faire la durée de la cure dans l'eau des bétons. En général, il est considéré que le béton contenant plus que 20 % de laitier est plus ou moins résistant à l'écaillage. C'est ce que nous avons trouvé dans notre étude: les bétons mûris dans l'eau pendant 14 jours, comme exigé par la norme ASTM C672, la norme la plus souvent utilisée en Amérique de Nord, contenant 20 et 30 % de laitier ont eu les pertes de près de 700 g/m² après 50 cycles de gel-dégel en présence de sels de déverglaçage, ce qui est plus élevé que ce qui est permis par la norme BNQ (500 g/m²). Pourtant, avec une cure dans l'eau de 28 jours au lieu de 14 jours comme prescrit par la norme, même le béton contenant 80 % de laitier passe l'essai avec succès ayant une très faible perte d'écaillage de seulement 200 g/m². Donc, la norme ASTM C672 n'est pas appropriée pour les bétons contenant du laitier et les ajouts minéraux en général, pour faire une bonne évaluation des propriétés des bétons aux ajouts minéraux, elle devrait être adaptée dans l'avenir très proche en permettant une cure humide plus longue. Les ajouts minéraux seront de plus en plus utilisés dans l'industrie du béton et leur évaluation à l'aide des normes existantes peut donner de mauvaises conclusions car presque toutes les normes ont été faites pour le ciment Portland.

Dans la partie de notre étude consacrée à l'écaillage nous avons montré que l'absence de la cure humide des bétons contenant différents dosages en laitier cause une porosité élevée des bétons ce qui permet une carbonatation plus profonde du béton et la formation de formes de carbonate de calcium solubles dans la solution de chlorure ce qui entraîne une détérioration de la surface.

La même conclusion a été tirée à partir des résultats sur le gel-dégel des bétons au laitier, un sujet très controversé dans les publications scientifiques. Avec une cure humide de 28 jours, même le béton contenant 80 % de laitier a eu un facteur de durabilité de 93 %, ce qui est beaucoup plus élevé que la valeur de 60 % exigée par la norme ASTM C666 et plus élevé que la valeur de 90 % exigée par la norme beaucoup plus sévère de Federal Highway Administration (FHWA) pour les bétons à haute performance ($E/C < 0,36$). Pourtant la norme ASTM C666 demande une cure humide de 14 jours et le début des cycles de gel-dégel au même âge. Selon nous, à 14 jours le degré d'hydratation des bétons au laitier est encore trop faible pour bien résister aux cycles de gel-dégel.

Dans la partie de notre étude consacrée au retrait endogène, l'effet bénéfique de la cure humide pour les bétons contenant les ajouts minéraux a aussi été montré clairement. Dans les bétons ayant subi une cure humide précoce, le retrait endogène développé est très faible si on le compare au retrait endogène développé dans les bétons n'ayant pas subi de cure humide.

L'avantage d'utiliser des ajouts minéraux pour diminuer le retrait au séchage des bétons a également été montré. Dans les bétons il se crée un réseau poreux plus fin et moins connecté qui est plus résistant au séchage que celui du béton sans ajouts minéraux.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le laitier est un ajout minéral très intéressant du point de vue de ses caractéristiques et des effets sur certaines propriétés du béton. Jusqu'à très récemment il n'a pas été beaucoup utilisé dans les bétons à haute performance sauf dans la région de Toronto au Canada. D'un autre côté, les superplastifiants sont des adjuvants chimiques indispensables pour produire des bétons à haute performance mais actuellement, il existe un manque des connaissances sur les interactions entre le laitier et les superplastifiants dans les bétons à faible rapport E/L ainsi que certaines controverses sur les effets du laitier sur la durabilité des bétons au laitier face aux cycles de gel et dégel en présence de sels de déverglaçage.

Les objectifs de notre étude ont été d'approfondir les connaissances sur les interactions entre les ciments au laitier et les superplastifiants de différent type et, également d'essayer d'expliquer certains effets du laitier sur les propriétés du béton frais et durci.

Notre étude nous a permis à conclure que l'ajout du laitier comme matériau moins réactif que le ciment Portland ne permet pas toujours d'abaisser la demande en superplastifiant et il y a même des fois où c'est le contraire. Le temps d'écoulement augmente avec l'augmentation du dosage en laitier dans le cas des superplastifiants à base de sulfonate, tandis que dans le cas du polyméthacrylate le temps d'écoulement n'est pas sensible au dosage en laitier. Nous avons vu également que l'adsorption des superplastifiants à base de sulfonates diminue par unité de surface spécifique BET, tandis que l'adsorption du polyméthacrylate est indépendante du dosage en laitier. Le polyméthacrylate qui agit surtout par répulsion stérique est plus efficace, en dehors de toute considération économique, comme dispersant que les trois superplastifiants sulfonates qui agissent surtout par répulsion électrostatique.

Au niveau de l'hydratation des coulis contenant différents dosages en laitier, nous avons démontré que la longueur de la période dormante des pâtes de ciment au laitier est influencée par le type de superplastifiant tandis que le remplacement du ciment par le laitier diminue la cinétique d'hydratation des ciments au laitier. Les résultats de la calorimétrie et la conductivité électrique ont montré que la période d'accélération et de décélération sont moins intenses et plus longues que celles des ciments sans laitier.

Dans la partie d'étude sur le béton plusieurs avantages liés à l'utilisation des bétons contenant deux laitiers utilisés ont été démontrés. Au niveau du comportement rhéologique, plus précisément sur la perte d'affaissement des bétons au laitier l'étude devrait être poursuivie pour déterminer les causes exactes de la perte de la maniabilité que nous avons observé entre 60 et 90 min.

Nous avons vu que le remplacement du ciment par du laitier ne prolonge le temps de prise d'un béton que pour les remplacements très élevés (80 %). Le temps de prise initiale des bétons contenant jusqu'à 50 % de laitier préparés avec quatre différents types de superplastifiant est raccourci ou voisin du temps de prise du béton sans laitier. La durée de la prise des bétons contenant des dosages élevés en laitier (50 et 80 %) est rallongée par rapport à la durée de la prise des autres bétons.

Les essais de résistance en compression nous ont démontré que ce sont juste les résistances du béton contenant 80 % de laitier qui ne sont pas suffisamment élevées à 24 heures pour permettre leur décoffrage tandis qu'à 7 jours les résistances de tous les bétons au laitier sont très voisines de celles des bétons sans laitier. Nous avons vu également que l'effet du superplastifiant sur les résistances en compression peut être significatif à jeune âge (l'effet retardateur de CopPNS) mais également à long terme, l'effet accélérateur de PMA à jeune âge mais aussi à long terme.

Plusieurs propriétés caractérisant la durabilité du béton durci contenant deux laitiers utilisés ont été étudiées et les avantages de l'utilisation du laitier ont été démontrés. Le paramètre très important pour acquérir ces performances est une cure

humide suffisamment longue qui des fois peut faire toute la différence entre les résultats extraordinaires et les résultats catastrophiques, comme dans le cas de l'écaillage. La résistance au gel-dégel des bétons mûris dans l'eau pendant 28 jours est bonne, même le béton contenant 80 % de laitier a eu un facteur de durabilité de 93 %. La "perméabilité aux ions clore" du béton contenant 20 % de laitier et 5 % de fumée de silice est très faible si on la compare à celle de bétons sans ajouts minéraux.

Les causes de l'écaillage excessif que l'on observe sur des bétons contenant du laitier qui n'ont été mûris que pendant 14 jours dans l'eau ont été clarifiés. Il a été démontré qu'il y a une carbonatation importante de la surface de ces bétons. De l'autre coté, plusieurs auteurs ont montré que la carbonatation résulte de la formation des différentes formes de carbonate de calcium solubles dans une solution de chlorures. À la fin d'une cure humide de 14 jours un béton contenant du laitier présente une porosité élevée du béton qui expose à la carbonatation la structure du béton plus en profondeur. Lors de cycles de gel et dégel des dommages sont beaucoup plus importants que sur la surface très dense d'un béton contenant la même quantité de laitier qui a été mûri dans l'eau pendant 28 jours.

L'effet de la cure humide sur le retrait endogène des bétons contenant du laitier a aussi été montré clairement. Dans les bétons ayant subi une cure humide précoce, le retrait endogène développé est très faible si on le compare au retrait endogène développé dans les bétons n'ayant pas subi de cure humide.

L'avantage à utiliser du laitier pour diminuer le retrait au séchage des bétons a également été montré. Les bétons contenant du laitier créent un réseau poreux plus fin et moins connecté qui résiste mieux au séchage que celui du béton sans ajouts minéraux.

Dans la présente étude, beaucoup de résultats expérimentaux confirment des avantages de l'utilisation des bétons contenant deux laitiers utilisés. Les remplacements du ciment par du laitier nord-américain en dosage si élevé que 80 % sont possibles. Tous les résultats que nous avons obtenus dans cette thèse montrent qu'en respectant certaines règles on ne peut pas faire des mauvais bétons contenant deux laitiers utilisés.

RÉFÉRENCES

- AÏTCIN, P.-C. (1965) Sur les propriétés minéralogiques et l'utilisation dans les mortiers et les bétons des laitiers de hauts-fourneaux de fonte Thomas, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France
- AÏTCIN, P.C., JOLICOEUR, C., MAC GREGOR, J. G. (1994) Superplasticizers : how they work and why they occasionally don't, *Concrete International*, mai, Vol. 16, No. 5, p. 45-52
- AÏTCIN, P.C., BAALBAKI, M. (1994) Les adjuvants – des composants très importants pour la durabilité des bétons, Présenté à la conférence CONTECH 94 sur le transfert de technologie et les nouvelles tendances dans le béton, Barcelone, Espagne, pp. 12
- AÏTCIN, P.C. (1996) Liants hydrauliques, notes de cours de GCI170 - Liants hydrauliques, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- AÏTCIN, P.-C., NEVILLE, A., ACKER, P. (1997) The various types of shrinkage deformation in concrete, *Concrete International*, No. 9, pp. 35-41
- AÏTCIN, P.-C. (1999) Cements of yesterday and today, *Concretes of tomorrow*, publié par Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec,
- AÏTCIN, P.C. (2001-a) Béton haute performance, publié par Eyrolles, Paris, France, pp. 683
- AÏTCIN, P.-C. (2001-b) Les liants hydrauliques : le ciment du béton, livre en préparation
- AÏTCIN, P.-C. (2001-c) Le contrôle du retrait endogène, Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, Québec, Canada
- ALDEA, C-M., YOUNG, F., WANG, K., SHAH, S.S. (2000) Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement, *Cement and Concrete Research*, V. 30, pp.465-472

- ANDERSEN, P.J., ROY, D.M. (1988) The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of, cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, pp. 980-986,
- BAALBAKI, M. (1998) Influence des interactions du couple ciment-adjuvant dispersant sur les propriétés des bétons, importance du mode d'introduction des adjuvants, Thèse de doctorat en sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- BEAUDOIN, J.J., RAMACHANDRAN, V.S., FELDMAN, R.F. (1990) Interaction of chloride and C-S-H, *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, pp. 875-883
- BEAUPRÉ, D., MINDESS, S. (1998) Rheology of fresh concrete: Principles, Measurement, and Application, in *Materials Science of Concrete*, edited by Jan Skalny and Sidney Mindess, The American Ceramic Society, Ohio, pp.149-190
- BENTUR, A. (2000) Early age shrinkage and cracking in cementitious systems, *Proceedings of the International RILEM Workshop Shrinkage of concrete, Shrinkage 2000*, RILEM Publications S.A.R.L. publié par Baroghel-Bouny V. et Aïtcin, P.-C., Paris, France, pp. 1-20
- BOISVERT, J., MARCHAND, J., PIGEON, M. (1992) Durabilité au gel-dégel et résistance à l'écaillage des pavés de béton, *Revue canadienne de génie civil*, Vol. 19, No. 6, p. 1017-1024
- BOMBLED, J.-P. (1966) Rhéologie des suspensions appliquée à l'industrie de ciment, *Publication technique du CERILH*, No 175,
- BONNEAU, O., SEIGNEUR, V., AÏTCIN, P.-C. (2000) Importance d'une cure à l'eau précoce pour réduire le retrait endogène au jeune âge des bétons à haute performance (BHP), *Progrès dans le domaine du béton – 2000*, Séminaire du ACI, Section du Québec et de l'Est de l'Ontario, Québec, pp. 10
- BORSOI, A., COLLEPARDI, S., COPPOLA, L., TROLI, R., COLLEPARDI, M. (1999) Advances in superplasticizers for concrete mixtures, *L'Industria italiana del cemento*, No. 741, pp. 234-245

- BUCCHI, R. (1986) Aperçus sur les ajouts et les ciments composés du point de vue de l'industrie, 8^e congrès de chimie des ciments, Rio de Janeiro, pp. 185-198,
- BYE, G.C. (1983) Portland cement, Composition, Production and Properties, Pergamon Press, Toronto, Ontario, 149 p.
- CARLES-GIBERGUES, A. (1990) Les apports de la DRX dans l'étude des bétons, publié par laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, I.N.S.A.-U.P.S Génie civil, Toulouse, France, 28 p.
- COALE, R.D., WOLHUTER, C.W., JOCHENS, P.R., HOWAT, D.D. (1973) Cementitious properties of metallurgical slags, Cement and Concrete Research, V.3, pp.81-92, Pergamon Press, Inc.
- CORDON, W.A. (1966) Freezing and thawing of concrete – Mechanisms and control, Monograph No. 3, publié par American Concrete Institut et The Iowa State University Press, Detroit, pp. 99
- CUNNINGHAM, J.C., DURY, B.L., GREGORY, T. (1989) Adsorption characteristics of sulphonated melamine formaldehyde condensates by high performance size exclusion chromatography, Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp. 919-926
- DAIMON, M. (1980) Mécanisme et cinétique de l'hydratation du ciment au laitier, 7^e Congrès International de la chimie des ciments, V. 1, Paris,
- DE CEUKELAIRE, L. VAN NIEUWENBURG, D. (1993) Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 442-452
- DHIR, R.K., EL-MOHR, M.A.K., DYER, T.D. (1996) Chloride binding in GGBS concrete, Cement and Concrete Research, V. 26, No.12, pp. 1767-1773
- DODSON, V.H., HAYDEN, T.D. (1989) Another look at the Portland cement/chemical admixture incompatibility problem, Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 11, No. 1, pp. 52-56
- DODSON, V.H. (1990) Concrete admixtures, Structural Engineering series, Van Nostrand Reinhold, New York, USA, pp. 211

- DUPAIN, R., LANCHON, R., SAINT-ARROMAN, J.-C. (1995) Granulats, sols, ciments et bétons, Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire, Educalivre, Paris, France, pp. 236
- FLATT, R.J. (1999) Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions, Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse, pp. 299
- FLATT, R.J., HOUST, Y.F. (2001) A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 1169-1176
- FERNANDEZ, L., MALHOTRA, M. (1990) Mechanical properties, abrasion resistance, and chloride permeability of concrete incorporating granulated blast-furnace slag, Cement, Concrete and Aggregates, V. 12, No. 2, pp. 87-100
- GAGNÉ, R. (1998) Durabilité et réparation du béton, GCI 714, notes de cours, Université de Sherbrooke, Département de génie civil, Québec, p. 96-201.
- GHOSH, S.N. (1983) Advances in cement technology, Critical reviews and case studies on manufacturing, quality control, optimization and use, Pergamon Press, pp. 803, ISBN 0-08-028670-4
- GOTO, S., AKAZAWA, K., DAIMON, M. (1992) Solubility of silica-alumina gels in different pH solutions – Discussion on the hydration of slags and fly ashes in cement, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 1216-1223
- HANEHARA, S., YAMADA, K. (1999) Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1159-1165
- HEWLETT, P.C., YOUNG, J.F. (1996) Physico-chemical interactions between chemical admixtures and Portland cement, publié dans Journal of Materials Education, repris dans les Notes de cours GCI170 - Liants hydrauliques, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada,
- HOOTON, R.D. (2000) Canadian use of ground granulated blast-furnace slag as a supplementary cementing material for enhanced performance of concrete, Canadian Journal of Civil Engineering, Vol. 27, pp. 754-760

- HOPE, B.B., IP, A.K.C. (1987) Corrosion of steel in concrete made with slag cement, *ACI Materials Journal*, novembre - décembre 1987, pp. 525-531
- HUDEEC, P. (2000) The Three percent De-icer Solution (Why is most destructive in Freezing and Thawing Test, Supplementary Papers of The Fifth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, pp. 585-598
- HUYNH, H.T. (1996) La compatibilité ciment – superplastifiant dans les bétons à hautes performances, Synthèse bibliographique, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 206, p. 63-73
- JENSEN, O.M. (1995) Thermodynamic limitation of self-dessiccation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 1, pp. 157-164
- JENSEN, O.M., HANSEN, P.F. (2001) Water-entrained cement-based materials, Part I Principle and theoretical background, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 4, pp. 647-654
- JIANG, S.P., KIM, B.G., AİTCIN, P.C. (1999) Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 71-78,
- JIANG, S.P., KIM, B.G., AİTCIN, P.-C. (2000) Mechanism of slump loss in superplasticized high-performance concrete, submitted for publication
- JOISEL, A. (1973) Les adjuvants du ciment, *Physico-chimie concernant le béton et son armature*, édité par l'auteur, France, pp. 253
- JOLICOEUR, C., NKINAMUBANZI, P.C., SIMARD, M.-A., PIOTTE, M. (1994) Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete, 4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP-148, Montréal, pp.25
- KADA, H., LACHEMI, M., PETROV, N., BONNEAU, O., AİTCIN, P.-C. (2000) Determination of thermal expansion of high performance concrete from initial setting, submitted for publication in *Materials and Structures*

- KIM, B.G., JIANG, S., AİTCIN, P.C. (1999) Influence of molecular weight of PNS superplasticizers on the properties of cement pastes containing different alkali contents, Proceedings of the RILEM International Symposium on the role of admixtures in high performance concrete, Monterrey, Mexique, pp. 97-111
- KIM, J.C., HONG, S.Y. (2001) Liquid concentration changes during slag cement hydration by alkali activation, Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 283-285
- KOSMATKA, S.H., PANARESE, W.C., GISSING, K.D., MACLEOD, N.F. (1995) Dosage et contrôle des mélanges du béton, 6^e édition métrique canadienne, publié par l'Association canadienne du ciment Portland, Ottawa, Canada
- de LARRARD, F. (1988) Formulation et propriétés des bétons à très hautes performances, Rapport de recherche LPC No 149, Ministère de l'équipement, du logement. De l'aménagement du territoire et des transports, laboratoire central des ponts et chaussées, pp.299
- LENG, F., FENG, N., LU, X. (2000) An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 989-992
- LIM, S.N., WEE, T.H. (2000) Autogenous shrinkage of ground-granulated blast-furnace slag concrete, ACI Materials Journal, Vol. 97, No. 5, pp.587-593
- LOUKILI, A., CHOPIN, D., KHELIDJ, A., LE TOUZO, J.-Y. (2000) A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at any early age considering temperature history, Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 915-922
- MALHOTRA, V.M. (1987) Matériaux complémentaires en cimentation pour le béton, publié par Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET), Ottawa, Canada, pp. 471
- MALHOTRA, V.M., MEHTA, P.K. (1996) Pozzolanic and cementitious materials, Advance in concrete technology, publié par V.M. Malhotra, CANMET, Gordon and Breach Publishers, Ottawa, Ontario, Canada
- MALHOTRA V. M. (n.d.) Role of supplementary Cementing Materials in Reducing Greenhouse Gas Emission, pp. 25

- MANMOHAN, D., MEHTA, P.K. (1981) Influence of pozzolanic, slag, and chemical admixtures on pore size distribution and permeability of hardened cement pastes, *Cement, Concrete, and Aggregates*, V. 3, No. 1, pp. 63-67
- MARCHAND, J., GERARD, B., DELAGRAVE, A. (1998) Ion transport mechanisms in cement-based materials, in *Materials Science of Concrete*, edited by Jan Skalny and Sidney Mindess, The American Ceramic Society, Ohio, pp.307-399
- MARCHAND, J., GAGNÉ, R., JACOBSEN, S., PIGEON, M., SELLEVOLD, E.J. (1996) La résistance au gel-dégel des bétons à haute performance, *Canadian Journal of the Civil Engineering*, Vol. 23, pp.1070-1080
- MARUYA, T., TANGTERMSIRIKUL, S., MATSUOKA, Y. (1998) Modeling of chloride ion movement in the surface layer of hardened concrete, *Concrete Library of Japan Society of Civil Engineers*, No. 32, pp. 69-84
- MATALA, S. (1997) Carbonation mechanism in the granulated blast furnace slag concrete, *Proceedings of The 10th International Congress on The Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, V. 2, pp. 10
- MIDGLEY, H.G., ILLSTON, J.M. (1984) The penetration of chlorides into hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, pp. 546-558
- MONTANI, S. (1996) Étude sur le laitier de haut fourneau de Ecotrade, Rapport intérieur, Genova, Italy,
- MOUKWA, M. AÏTCIN, P.-C., REGOURD, M. (1989) Durability of concrete under simulated arctic conditions, *Cement, Concrete and Aggregates*, Vol. 11, No. 1, pp. 45-51
- NAWA, T., UEMATSU, C., OHNUMA, H. (2001) Influence of the types of cement on the dispersing action of polycarboxylate-based superplasticizer, *Proceedings of The Third International Conference on Concrete Under Severe Conditions*, publié par N. Banthia, K. Sakai et O.E.Gjørv, The University of British Columbia, pp. 1441-1448
- NEVILLE, A.M. (2000) *Propriétés des bétons*, Éditions Eyrolles, Paris, France, pp. 806

- NEVILLE, A.M. (1987) Why we have concrete durability problems, Concrete Durability, Katharine and Bryant Mather International Conference, American Concrete Institut, Detroit, USA, publié par John, M. Scanlon, Vol. 1, pp. 21-30
- NISHIKAWA, T., SUZUKI, K., ITO, S., SATO, K., TAKEBE, T. (1992) Decomposition of synthesized ettringite by carbonation, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 6-14,
- NKINAMUBANZI, P.C. (1993) Influence des dispersants polymériques (superplastifiants) sur les suspensions concentrées et les pâtes de ciment, Thèse de doctorat, Département de chimie, Université de Sherbrooke, 180 p
- NKINAMUBANZI, P.C., BAALBAKI, M., BICKLEY, J., AÏTCIN, P.C. (1998) Slag in HPC, World Cement, pp. 97-103
- NKINAMUBANZI, P.C., AÏTCIN, P.C. (1999) The use of slag in cement and concrete in a sustainable development perspective, WABE International Symposium on cement and concrete, Montréal, Canada,
- NONAT, A., MUTIN, J.C. (1991) Hydration and setting of cements, Proceedings of the International RILEM Workshop on hydration and setting, Dijon, France
- OSBORN, E.F., MUAN, A. (1960) Phase equilibrium diagrams of oxide systems, publié par American Ceramic Society et Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation, pp. 219
- PAGE, C.L., SHORT, N.R., EL TARRAS, A. (1981) Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 395-406
- PAGE, C.L., VENNESLAND, Ø. (1983) Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, Matériaux et Constructions, Vol. 16, No. 91, pp. 19-25
- PAGÉ, M., MOLDOVAN, A., SPIRATOS, N. (2000) Performance of a novel naphthalene-based copolymer as a superplasticizer for concrete, Proceedings of Sixth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Nice, France, pp. 615-637

- PIGEON, M., GAGNÉ, R., AÏTCIN, P.C., LANGLOIS, M. (1992) *Canadien Journal Civil Engineering*, Vol. 19, pp.975-980
- PIGEON, M., PLEAU, R. (1995) *Durability of concrete in cold climates*, Edited by E&FN SPON, an Imprint of Chapman&Hall, Great Britain, pp. 244
- POWERS, T.C. (1956) *Structure and physical properties of hardened Portland cement paste*, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 4, pp. 1-6
- RASHEEDUZZAFAR, AL-SAADOUN, S.S., AL-GAHTANI, A.S., DAKHIL, F.H. (1990) *Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, pp. 723-738
- RAMACHANDRAN, V.S., BEAUDOIN, J.J., SHIHUA, Z. (1989) *Control of slump loss in superplasticized concrete*, *Materials and Structures*, Vol. 22, pp. 107-111
- RAMACHANDRAN, V.S., MALHOTRA, V.M., JOLICOEUR, C., SPIRATOS, N. (1998) *Superplasticizers : Properties and application in concrete*, publié par Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET), Ottawa, Canada,
- REGOURD, M. (1980) *Structure et comportement des hydrates des ciments au laitier*, 7^e Congrès International de la chimie des ciments, V. 1, Paris,
- REGOURD, M. (1982) *L'Hydratation du ciment Portland dans Le béton hydraulique*, Paris, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussée,
- REGOURD, M. (1983) *Crystal chemistry of Portland cement phases*, tiré de *Structure and Performance of Cements*, publié par P. Barnes, Applied Science publishers, London, UK, pp. 109-138
- REGOURD, M., THOMASSIN, J.H., BAILLIF, P., TOURAY, J.C. (1983) *Blast-furnace slag hydration. Surface analysis*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 13, pp. 549-556
- REGOURD, M. (1986) *Caractéristiques et activation des produits d'addition*, 8^e congrès de chimie de ciment, Rio de Janeiro, pp. 200-229,

REGOURD, M. (1988) Slag and slag cements, *Journal of Materials Education*, Vol. 5, No. 5, pp. 693-713

RICHARDSON, I.G. (1997) The structure of C-S-H in hardened slag cement pastes, *Proceedings of The 10th International Congress on The Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, V. 2, pp. 8

RICHARDSON, I.G., GROVES, G.W. (1992) Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *Journal of Materials Science*, Vol. 27, No. 22, pp.6204-6212

RIXOM, R., MAILVAGANAM, N. (1999) *Chemical admixtures for concrete*, third edition by E&FN Spon, London, UK, ISBN 0-419-22520-X

Roussel, S. (2000) *Communication privée*

SAKAI, K. (2001) Effect of pore structure on scaling deterioration of concrete, *Proceedings of Third International Conference on Concrete Under Severe Conditions*, Edited by N. Banthia, K. Sakai and O.E.Gjørsv, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, pp. 396-403

SASATANI, T., TORII, K., KAWAMURA, M. (1998) Evaluation of chloride permeability of various concretes using rapid chloride permeability test (AASHTO TT 277-83), *Concrete Library of Japan Society of Civil Engineers*, No. 32, pp. 17-28

SAUMAN, Z. (1972) Effect of CO₂ on porous concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 2, No. 5, pp. 541-549

SCHRÄMLI, W., WORN, F., LEYVRAZ, JP., RITSCARD, E. (1999) *Concevoir et mettre en œuvre des bétons durables*, Guide pratique, publié par HCB Suisse romande SA, 2^e édition, pp. 76

SETZER, M. J. (2001) The micro ice lens pump – A new sight of frost attack and frost testing, *Proceedings of The Third International Conference on Concrete Under Severe Conditions*, publié par N. Banthia, K. Sakai et O.E.Gjørsv, The University of British Columbia

SIMARD, M.-A. (2001) Communication privé

SINGH, M., GARG, M. (1995) Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 2, pp. 332-338

SIVASUNDARAM, V., MALHOTRA, V.M. (1992) Properties of concrete incorporating low quantity of cement and high volumes of ground granulated slag, ACI Materials Journal, V. 89, No. 6, pp. 554-563

STARK, J., LUDWIG, H.-M. (1995) The influence of the type of cement on the freeze-thaw/freeze-deicing salt resistance of concrete, Concrete under severe conditions, Environment and loading, Proceedings of the International conference on concrete under severe conditions, Sapporo, Japan, publié par K. Sakai, N. Banthia et O.E.Gjørsv, E&FN Spon, V. 1, pp. 245-254

STARK, J., LUDWIG, H.-M. (1997) Freeze-thaw and freeze-deicing salt resistance of concretes containing cement rich in granulated blast-furnace slag, Proceedings of The 10th International Congress on the chemistry of cement, Gothenburg, Sweden, June 2-6, V. 2,

SONG, S., JENNINGS, H.M. (1999) Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 159-170

SURYAVANSHI, A.K., SCANTLEBURY, J.D., LYON, S.B. (1995) The binding of chloride ions by sulphate resistant portland cement, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 3, pp. 581-592

SURYAVANSHI, A.K., SCANTLEBURY, J.D., LYON, S.B. (1995-b) Pore size distribution of OPC&SRPC mortars in presence of chlorides, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 5, pp. 980-988

SUZUKI, K., NISHIKAWA, T., ITO, S. (1985) Formation and carbonation of C-S-H in water, Cement and Concrete Research, V. 15, pp. 213-224

TAGNIT-HAMOU, A., BAALBAKI, M., AÏTCIN, P.-C. (1992) Calcium sulphate optimization in low water/cement ratio concretes for rheological purposes, 9th

International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Indes, V. 5, pp. 21-25

TAGNIT-HAMOU, A., AİTCIN, P.C. (1993) Cement and superplasticizer compatibility, World cement, p. 38-42

TAGNIT-HAMOU, A., BOURRAOUI, S. (1997) Effect of alkali sulfates on cement hydration at low and high water-cement ratios, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Suède, V. 2, pp. 8

TAKAHASHI, T., NAKATA, H., YOSHIDA, K. (1997) Autogenous shrinkage of cement paste during hydration, Proceedings of The 10th International Congress on the chemistry of cement, Gothenburg, Suède, June 2-6, V. 2,

TAKASHI, M., IWAKI, I. (2000) Strength development of concrete incorporating high levels of ground granulated blast-furnace slag at low temperatures, ACI Materials Journal, Vol. 97, No. 1, pp. 66-70

TANAKA, H., TOTANI, Y., SAITO, Y. (1983) Structure of hydrated glassy blast furnace slag in concrete, Proceedings of the CANMET/ACI First International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, Montebello, Québec, Canada, Vol. 2, pp. 963-978

TAYLOR, H.F.W. (1990) Cement chemistry, Academic Press Limited, pp. 475,

TAZAWA, E., MIYAZAWA, S. (1997) Influence of cement composition on autogenous shrinkage of concrete, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Suède, V. 2, pp. 8

TAZAWA, E.-I., SATO, R., SAKAI, E., MIYAZAWA, S. (2000) Work of JCI Committee on autogenous shrinkage, Proceedings of the International RILEM Workshop Shrinkage of concrete, Shrinkage 2000, RILEM Publications S.A.R.L. edited by Baroghel-Bouny V. and Aİtcin, P.-C., Paris, France, pp. 20

TOTANI, Y., SAITOH, Y., KAGEYAMA, M., TANAKA, H. (1980) The hydration of Blast-furnace Cement, 7th Int. Congress in the chemistry of cement, Paris, V. II, III-95-98

- UCHIKAWA, H., OKAMURA, T. (1983) Binary and ternary components Blended Cement, dans Progress in cement and concrete, Mineral admixtures in cement and concrete, V. 4, pp. 1-83, publié par Ghosh, S.N., Sarkar, S. et Harsh, S., ABI Books Pvt. Ltd, New Delhi, Indes.
- UCHIKAWA, H. (1986) Effects of blending components on hydration and structure formation, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, V. 1, Rio de Janeiro, Brésil, pp. 249-280
- UCHIKAWA, H., UCHIDA, S., OKAMURA, T. (1987) The influence of blending components on the hydration of cement minerals and cement, CAJ Review, pp. 36-39
- UCHIKAWA, H., HANEHARA, S., SHIRASAKA, T., SAWAKI, D. (1992) Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 1115-1129
- UCHIKAWA, H. (1994) Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture, Conference in tribute to Micheline Moranville-Regourd, Importance of Recent Microstructural Developpements in Cement and Concrete, Université de Sherbrooke, publié par Béton Canada, pp. 63
- UCHIKAWA, H., HANEHARA, S., SAWAKI, D. (1997) The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 1, pp. 37 - 50
- VAN BREUGEL, K., de VRIES, J., TAKADA, K. (1998) Mixture optimization of low water-cement ratio high strength concretes in view of reduction of autogenous shrinkage, Proceedings of The International Symposium on High Performance Concrete and Reactive Powder Concrete, Sherbrooke, Canada, pp. 365-382
- VERNET, C., NOWORYTA, G. (1992) Conductometric test for cement-admixture systems, 9th International Congress on The Chemistry of Cement, New Delhi, pp. 627-633
- WENG, J.K., WALKINGTON, P.R., LANGLEY, W.S. (2000) Concrete Surface Air Void System and Salt Scaling Resistance, Supplementary Papers of The Fifth

CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, pp. 585-598

WU, X., ROY, D.M., LANGTON, C.A. (1983) Early stage hydration of slag-cement, *Cement and Concrete Research*, V. 13, pp. 277-286

WU, X., JIANG, W., ROY, D.M. (1990) Early activation and properties of slag cement, *Cement and Concrete Research*, V. 20, pp.961-974

YAMADA, K., YANAGISAWA, T., HANEHARA, S. (1999) Influence of temperature on the dispersibility of polycarboxylate type superplasticizer for highly fluid concrete, *Journal of research of the Taiheiyo Cement Corporation*, No. 137, pp. 3-10

YAMADA, K., HANEHARA, S., HONMA, K., SUTOU, S. (2000-a) Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Journal of The Taiheiyo Cement Corporation*, No. 138, pp. 81-87

YAMADA, K., OGAWA, S., HANEHARA, S. (2000-b) Working mechanism of poly-beta-naphtalene sulfonate and polycarboxylate superplasticizer types from the point of cement characteristics, *Journal of The Taiheiyo Cement Corporation*, No. 139, pp. 3-13

ZHANG, D.S., CHENG, X.Z. (2001) The freeze-thaw durability and long term strength of GGBS concrete, *Proceedings of Third International Conference on Concrete Under Severe Conditions*, Edited by N. Banthia, K. Sakai and O.E.Gjørsv, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, pp. 1682-1687