

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de Génie

Département de Génie Civil

**ÉTUDE DES TRAITEMENTS DE SURFACE DES
NANOPOUDRES DE VERRE EN MILIEUX
CIMENTAIRES**

Mémoire de maîtrise

Spécialité : génie civil

Hanane BAHRI

Jury: Arezki Tagnit-Hamou (Directeur)

Mathieu Robert (rapporteur)

Carmel Jolicoeur (membre externe)

Coordonnateur: David Harbec

Sherbrooke (Québec), Canada

Août 2015

RÉSUMÉ

Les matériaux pouzzolaniques sont utilisés depuis longtemps comme charge minérale dans le béton pour atteindre des avantages économiques ou techniques. Parmi ces matériaux, on rencontre la fumée de silice (FS) qui améliore les propriétés mécaniques et la durabilité des bétons. Néanmoins ce matériau présente des inconvénients tels que coûts élevés et approvisionnements irréguliers de la FS. En raison de l'évolution de la science et de la technologie des nanos, diverses formes de silice amorphe nanométrique sont devenues disponibles. Et c'est dans cette perspective que le choix de notre étude s'est porté sur les nanopoudres de verre (SGP) obtenues par sphéroïdisation du verre recyclé qui leur confère une surface spécifique plus élevée par rapport aux matériaux à l'échelle micrométrique et leur procure une plus grande réactivité pouzzolanique et un effet nano filler. Il est connu que les charges minérales sous forme de fines poudres créent des agglomérats. Pour contrer ce phénomène d'agglomération, objet de notre étude, des modifications de la surface des SGP ont été réalisées par attaque à l'acide sulfurique et greffage au polyéthylène glycol (PEG). Nos travaux ont porté dans un premier temps sur la caractérisation des SGP, SGP-acidifiées (SGP-A) et SGP-Pégylinisées (SGP-P) et dans un deuxième temps, sur l'exploitation des effets des SGP, SGP-A et SGP-P sur l'hydratation du ciment et leurs comparaisons aux résultats obtenus par l'incorporation de FS. Les études sur coulis nous ont permis de déterminer l'évolution de leur étalement en fonction du mode d'incorporation (addition ou remplacement), du type d'ajouts et aussi d'évaluer leurs demandes en eau et en superplastifiants. Les essais sur pâtes ont permis d'examiner leurs vitesses d'hydratation, déterminer la chaleur dégagée lors de cette hydratation et suivre l'activité pouzzolanique des ajouts cimentaires en mesurant la portlandite résiduelle. Les essais sur mortiers et bétons ont permis de déterminer l'effet des différents ajouts sur les propriétés aux états frais et durci. Les résultats expérimentaux de notre étude révèlent que :

L'effet dispersant du superplastifiant PNS sur les nanopoudres de verre est meilleur que celui du PC.

Les traitements chimiques des surfaces des nanopoudres de verre, contribuent à leurs défloculations.

Les nanopoudres de verre améliorent la fluidité des systèmes cimentaires étudiés comparativement à celle de la fumée de silice même en absence de superplastifiant.

L'addition des nanopoudres de verre est bénéfique pour l'accélération de l'hydratation du ciment par rapport à celle de la fumée de silice.

À jeune âge, le remplacement du ciment par 10% en nanopoudres de verre accélère la réactivité pouzzolanique comparée à celle de la fumée de silice et du contrôle, mais à âge plus avancé les nanopoudres de verre ont une activité pouzzolanique lente.

Les nanopoudres de verre en présence de superplastifiant PNS développent des résistances en compression supérieures à celle de la fumée de silice à jeune âge.

Mots clés: nanopoudres de verre, fumée de silice, dispersion, fonctionnalisation, hydratation, filler, pouzzolanité, stabilisation des suspensions, physico-chimies et microstructures des mortiers et bétons.

REMERCIEMENTS

Cette étude n'est pas uniquement le fruit de mon travail, mais également celui de l'ensemble des personnes qui ont contribué de loin ou de près par leurs compétences et à divers degrés.

Je me dois tout d'abord de remercier mon Directeur de mémoire Professeur Arezki TAGHNIT-HAMOU, qui m'a acceptée dans son Groupe; j'aimerais qu'il trouve ici, le témoignage de ma gratitude pour toute sa confiance, ses directives, critiques et conseils pertinents qu'il m'a donnés tout au long de cette étude sans oublier son soutien financier.

J'exprime ma profonde reconnaissance à David HARBE et Jeff SHARMAN qui n'ont ménagé aucun effort pour me prodiguer leur assistance au cours de la réalisation de mes essais, leurs conseils et corrections de mes travaux durant toutes les étapes de mon projet.

Je remercie également toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de mon étude et plus particulièrement les professeurs, assistants, techniciens, étudiants et stagiaires du Groupe de recherche sur le ciment et béton du département Génie-Civil.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres du Jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon étude.

Je remercie Tata Hamida, Tonton Moh et leurs enfants qui m'ont accueillie comme leur fille me permettant ainsi de réaliser mon rêve d'étudier au Canada ; ils ont su me reconforter dans mes moments de déprime et me redonner confiance pour poursuivre mes travaux de recherche.

Je remercie tous les membres de ma famille d'Algérie, Mlle K. SAHRAOUI, ainsi que mon amie et sœur de cœur Claudia des Iles Comores, qui m'ont soutenue moralement et plus particulièrement ma cousine Kenza qui n'a jamais cessé de me reconforter à distance.

Je remercie mon compagnon Hamza pour son soutien moral, affectif et sa patience surtout lors de mes périodes de mélancolie et pour tous ses encouragements.

Un merci spécial à mon père, ma sœur Sonia et mon frère Aziz pour leur soutien incommensurable qu'ils m'ont apporté durant toute la période de préparation de ma maîtrise. Enfin, je tiens à exprimer mes plus grands et chaleureux remerciements à celle qui a été là en toutes circonstances avec amour, gentillesse et qui m'a écoutée et encouragée jusqu'aux derniers moments: ma MAMOUNETTE.

À tous ceux qui m'ont aidée, mille MERCI ! Hanane.

TABLE DE MATIÈRES

CHAPITRE 1. INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2. ÉTAT DE L'ART.....	7
2.1 Matériaux à propriétés pouzzolaniques.....	7
2.1.1 Définition.....	7
2.1.2 Types de pouzzolanes.....	8
2.1.3 Description de la réaction pouzzolanique.....	12
2.1.4 Facteurs affectants la réaction pouzzolanique.....	13
2.1.5 Évaluation de l'activité pouzzolanique.....	13
2.1.6 Bénéfices de l'utilisation des ajouts pouzzolaniques.....	16
2.2 Classification et caractérisation des silices.....	22
2.2.1 Formes de silice.....	22
2.2.2 Chimie de surface de la silice.....	24
2.3 Caractérisation des composants et des suspensions colloïdales.....	26
2.3.1 Origine de la charge de surface.....	26
2.3.2 Description de l'interface électrochimique.....	27
2.3.3 Forces agissantes sur les particules en solution.....	28
2.3.4 Stabilité des suspensions.....	33
2.3.5 Structure des suspensions.....	37
2.4 Adjuvants plastifiants.....	38
2.4.1 Introduction.....	38
2.4.2 Classification et description structurale.....	41
2.4.3 Modes d'action des superplastifiants.....	45
2.4.4 Applications des superplastifiants dans les bétons.....	54
2.5 Définition et classification des nanomatériaux.....	64
2.5.1 Introduction.....	64
2.5.2 Définition.....	65
2.5.3 Classement des nanomatériaux.....	65
2.5.4 Propriétés spécifiques des nanomatériaux.....	66

2.5.5 Technologie des nanoparticules	69
2.6 Méthode de fabrication des nanoparticules de verre (SGP).....	74
2.7 Traitements de surfaces des nanopoudres de verre	78
2.7.1 Traitement de la surface des fumées de silice avec acide sulfurique	79
2.7.2 Greffage du polyéthylène glycole sur les nanoparticules de silice.....	81
2.7.3 Traitement de la surface des fumées de silice avec un agent silane	85
CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE	
.....	90
3.1 Problématique.....	90
3.2 Objectifs	91
CHAPITRE 4. PROGRAMME EXPÉRIMENTAL.....	94
4.1 Plan expérimental.....	94
* Spectromètre par dispersion d'énergie (EDS).....	95
*Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière (DLS)	95
4.2 Matériaux utilisés	96
4.2.1 Ciment	96
4.2.2 Fumée de silice	96
4.2.3 Nanopoudres de verre.....	98
4.2.4 Nanopoudres de verre acidifiées.....	99
4.2.5 Nanopoudres de verre pégylinisées	99
4.2.6 Adjuvants chimiques	99
4.2.7 Sable d'Ottawa	100
4.2.8 Granulas fins.....	100
4.2.9 Gros granulats.....	100
4.2.10 Eau de gâchage	100
4.3 Protocole de traitement des nanopoudres de verre.....	100
4.3.1 Attaque de surfaces des Nanopoudres de verre par l'Acide sulfurique.....	101
4.3.2 Traitement de surfaces des Nanopoudres de verre avec le Polyéthylène glycol	104
4.3.3 Impacts des résidus chimiques sur l'environnement.....	105

4.4 Essais de caractérisation des matériaux utilisés	106
4.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	107
4.4.2 Spectrométrie de fluorescence X	108
4.4.3 Spectromètre par dispersion d'énergie (EDS)	108
4.4.4 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	109
4.4.5 Potentiel zêta, Conductivité et pH	110
4.4.6 Microscopie électronique à transmission (MET)	111
4.4.7 Field emission gun scanning electron microscopy (FEG)	112
4.5 Essais de caractérisation des matériaux hydratés	113
4.5.1 Caractérisation physico-chimique des pâtes	113
4.5.2 Essais de résistance mécanique et de durabilité	118
4.6 Formulation des liants en fonction des paramètres de dosage des mélanges	128
4.6.1 Préparation des échantillons pour la caractérisation des matériaux utilisés	129
4.6.2 Préparation des échantillons pour la caractérisation des coulis et pâtes hydratées	130
4.6.3 Préparation des mortiers	134
4.6.4 Préparation des bétons	135
CHAPITRE 5. ANALYSE ET DISCUSSIONS DES RÉSULTATS	137
5.1 Caractérisation des poudres utilisées	137
5.1.1 Caractérisation minéralogique	137
5.1.2 Caractérisation chimique	138
5.1.3 Caractérisation physique	140
5.1.4 Caractéristiques morphologiques	149
5.2 Coulis et pâtes	151
5.2.1 Mini-slump	151
5.2.2 Suivi de la réaction d'hydratation des pâtes par calorimétrie	161
5.2.3 Analyse thermogravimétrique	166
5.3 Mortiers	170
5.3.1 Influence du taux d'addition (E/C=0.484)	170

5.3.2 Influence du mode d'utilisation des ajouts cimentaires	174
5.3.3 Influence du rapport E/C=0.4 et du PC	177
5.4 Bétons.....	181
5.4.1 Propriétés des bétons à l'état frais	181
5.4.2 Propriétés des bétons à l'état durci	184
CHAPITRE 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	197
Annexe A Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière	205
Annexe B Dosages en PNS et étalements des mortiers	208
Annexe C. Dosages en PC et étalements des mortiers.....	209
LISTE DES RÉFÉRENCES.....	211

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Matières premières entrantes dans la fabrication de fumée de silice	11
Figure 2.2 Formation de la fumée de silice dans le four.....	11
Figure 2.3 Morphologie de la fumée de silice	12
Figure 2.4 Évolution du dégagement de chaleur et de la conductivité électrique lors de l'hydratation d'une pâte de C3S	15
Figure 2.5 Béton de contrôle (à gauche), béton incorporant la pouzzolane (à droite).....	17
Figure 2.6 Représentation schématique du remplissage entre les grains par la fumée de silice (effet filler)	19
Figure 2.7 Présentation plane du réseau du quartz	23
Figure 2.8 Représentation plane de la silice amorphe (b).....	24
Figure 2.9 Différents groupements en surface de la silice.....	25
Figure 2.10 Classification schématique des principales interactions entre particules dans une suspension	29
Figure 2.11 Description schématique des interfaces chargées.....	31
Figure 2.12 Schématisation de la double couche ionique et évolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance entre la surface de la particule et la solution interstitiel	31
Figure 2.13 Représentation schématique d'un polymère dispersant les grains de ciment par effet stérique	32
Figure 2.14 Représentation simplifiée des effets de l'ajout de polymères sur la stabilité des suspensions	34
Figure 2.15 Représentation schématique du potentiel zêta.....	36
Figure 2.16 Potentiel zêta et diamètre moyen d'amas de nanoparticules de TiO ₂ en fonction du pH d'une solution.....	37
Figure 2.17 Représentation schématique de la relation entre les interactions	38
Figure 2.18 Les utilisations des superplastifiants	40
Figure 2.19 Structure chimique des polynaphtalènes sulfonates α et β	43
Figure 2.20 Représentation schématique de la formule d'un polycarboxylate,.....	44

Figure 2.21 Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate, polymère de type « peigne »	44
Figure 2.22 Schéma de principe de l'action des superplastifiants sur les particules de ciment dans l'eau	46
Figure 2.23 Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère à la surface d'une particule.....	47
Figure 2.24 Double couche électrochimique d'une particule colloïdale positivement chargée et évolution du potentiel électrostatique.....	48
Figure 2.25 Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polysulfonate.....	50
Figure 2.26 Illustration schématique de la répulsion électrostatique entre deux particules	51
Figure 2.27 Représentation schématique du phénomène de répulsion entropique ou stérique.....	52
Figure 2.28 Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polycarboxylate d'après	53
Figure 2.29 Effet des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment	57
Figure 2.30 Représentation schématique de la section transversale d'un grain de ciment hydraté montrant la distribution inégale d'un polymère sur sa surface	61
Figure 2.31 Type de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques	66
Figure 2.32 Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium	67
Figure 2.33 Schéma de deux relaxations de surface : déplacement vers l'intérieur (gauche); déplacement latéral (droit)	67
Figure 2.34 Restructuration de surface du plan cristallin {1 0 0} du silicium: surface originale (gauche) ; surface modifiée (droit)	68
Figure 2.35 Système plasma pour la sphéroïdisation des déchets de verre	76
Figure 2.36 Micrographie des nanopoudres de verre observées au MEB	78
Figure 2.37 Micrographie obtenue avec TEM, de l'échantillon (e) 6 mois après dispersion dans l'eau (250mg/50 ml d'eau)	83

Figure 2.38 Observations au TEM, des échantillons (a), (b) et (c) prises 24 heures après dispersion dans l'eau	83
Figure 2.39 Changement de la structure en forme de grappe de silice pégylée sous l'effet du rapport PEG / silice.....	85
Figure 4.1 Diffraction aux rayons X la structure de la fumée de silice [M. Cyr, 1999] ...	97
Figure 4.2 Photographie des fumées de silice au microscope électronique à balayage....	97
Figure 4.3 Photo de l'Attriteur.....	102
Figure 4.4 Réglage de la hauteur de l'Attriteur (a), mélange des nanopoudres de verre avec les billets (b)	103
Figure 4.5 Tamisage pour récupérer les billets.....	103
Figure 4.6 Procédé de fonctionnalisation des SGP en présence de PEG.....	105
Figure 4.7 Diffractomètre à rayons X.....	107
Figure 4.8 Microscope électronique à balayage Hitachi S-3400N	108
Figure 4.9 Granulomètre laser (Matersizer Nano ZS)	109
Figure 4.10 Zeta-probe Analyzer	111
Figure 4.11 Différents compartiment du MET	111
Figure 4.12 Microscope électronique à balayage FEG-SEM Hitachi S-470	113
Figure 4.13 Schéma du mini-cône	114
Figure 4.14 Calorimètre TAM AIR	116
Figure 4.15 Courbes ATG et ATD d'un ciment portland hydraté pendant 12 heures....	117
Figure 4.16 Analyseur gravimétrique SDT Q600.....	117
Figure 4.17 Appareil d'essai de résistance à la compression de cube de mortier.....	119
Figure 4.18 Mesure de l'affaissement du béton avec le cône d'Abrams	121
Figure 4.19 Mesure de la masse volumique du béton à l'état frais.....	122
Figure 4.20 Appareil de mesure de la teneur en air du béton à l'état frais	123
Figure 4.21 Thermomètre numérique	123
Figure 4.22 Appareillage d'essai de résistance à la compression des bétons	124
Figure 4.23 Principe de fonctionnement de l'appareil de la diffusion accélérée des ions chlorures ASTM C1202	125

Figure 4.24 Montage du dispositif de mesure de la résistivité électrique [Frohard, 2014]	127
Figure 5.1 Spectres de la DRX : a) SGP, b) SGP-A et c) SGP-P	138
Figure 5.2 Analyses élémentaire des nanopoudres de verre a) SGP; b) SGP-A	140
Figure 5.3 Variation de la conductivité pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée	144
Figure 5.4 Variation du pH pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée	144
Figure 5.5 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans l'eau distillée	145
Figure 5.6 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée	146
Figure 5.7 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans l'eau distillée en présence de superplastifiant PNS	147
Figure 5.8 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée en présence de superplastifiant PNS	147
Figure 5.9 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée en présence de superplastifiant PC	149
Figure 5.10 Micrographies des SGP observées au MET (a) et au FEG (b)	150
Figure 5.11 Micrographies des SGP-A observées au MET (c) et au FEG (d)	150
Figure 5.12 Micrographies des SGP-P observées au MET (e) et au FEG (f)	151
Figure 5.13 Influence du taux de remplacement de 5% d'ajouts sur l'étalement	151
Figure 5.14 Influence du taux de remplacement de 10% d'ajouts sur l'étalement	152
Figure 5.15 Influence de l'addition de 5% d'ajouts sur l'étalement	154
Figure 5.16 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 5 minutes	156
Figure 5.17 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 30 minutes	157
Figure 5.18 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 60 minutes	157

Figure 5.19 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 90 minutes	158
Figure 5.20 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 5 minutes	158
Figure 5.21 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 30 minutes	159
Figure 5.22 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 60 minutes	159
Figure 5.23 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 90 minutes	160
Figure 5.24 Évolution de la chaleur d'hydratation au cours du temps pour des pâtes avec 10% de remplacement (E/L=0.4).....	161
Figure 5.25 Évolution de la chaleur d'hydratation au cours du temps pour des pâtes avec 10% d'addition (E/C=0.4).....	163
Figure 5.26 Teneur en portlandite des pâtes avec 10% de remplacement à différents âges d'hydratation.....	166
Figure 5.27 Résistances en compression des mortiers avec addition de 1% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/C=0.484)	171
Figure 5.28 Résistances en compression des mortiers avec addition de 5% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/C=0.484)	171
Figure 5.29 Résistances en compression des mortiers avec remplacement de 10% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/L=0.484).....	176
Figure 5.30 Résistances en compression des mortiers avec addition de 10% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/C=0.484)	177
Figure 5.31 Résistances en compression des mortiers avec addition de 1 % en ajouts cimentaires en présence de PC (E/C=0.4).....	178
Figure 5.32 Résistances en compression des mortiers avec addition de 5 % en ajouts cimentaires en présence de PC (E/C=0.4).....	179
Figure 5.33 Résistances en compression des bétons avec 5% d'addition et en dosage..	184
Figure 5.34 Résistances en compression des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PC.....	187

Figure 5.35 Perméabilités aux ions chlore des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PNS	190
Figure 5.36 Perméabilités aux ions chlore des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PC.....	191
Figure 5.37 Résistivités des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PNS.....	193
Figure 5.39 Taux de pénétration des ions chlore selon les valeurs de KCl et de ρ des bétons dosés en PNS	195
Figure 5.40 Taux de pénétration des ions chlore selon les valeurs de KCl et de ρ des bétons dosés en PNS.....	196
Figure A.1 Distribution granulométriques en nombre des suspensions dans l'eau de chaux saturée.....	205
Figure A.2 Distribution granulométriques en volume des suspensions dans l'eau de chaux saturée.....	205
Figure A.3 Distribution granulométriques en nombre des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PNS.....	206
Figure A.4 Distribution granulométriques en volume des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PNS.....	206
Figure A.5 Distribution granulométriques en nombre des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PC	207
Figure A.6 Distribution granulométriques en volume des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PC	207

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Description de la silice amorphe.....	24
Tableau 2.2 Caractéristiques physicomécaniques des BAP à l'état frais	58
Tableau 2.3 Effet du traitement de surface de la fumée de silice sur la résistance à la traction et à la compression de mortier	80
Tableau 2.4 Effet du traitement de surface de la fumée de silice sur la résistance à l'abrasion de mortier.....	80
Tableau 2.5 Concentration de PEG dans la masse réactionnelle et le contenu de micelle en PEG	82
Tableau 2.6 Maniabilité des mortiers.....	86
Tableau 2.7 Propriétés mécaniques des pâtes de ciment à 28 jours de durcissement.....	87
Tableau 4.1 Récapitulation des essais effectués et les normes correspondantes à ces essais	95
Tableau 4.2 Composition chimique type de la fumée de silice	96
Tableau 4.3 Caractéristiques physiques des fumées de silice.....	98
Tableau 4.4 Différentes classes de pénétrabilité des ions chlorure	126
Tableau 4.5 Classes de durabilité avec les limites indicatives de la résistivité électrique	128
Tableau 4.6 Mélanges sans superplastifiants	131
Tableau 4.7 Coulis avec 5% d'ajouts cimentaires en présence de Plastol 6400.....	132
Tableau 4.8 Formulation des pâtes pour les essais calorimétriques	133
Tableau 4.9 Formulation des pâtes pour l'analyse thermogravimétrique.....	134
Tableau 4.10 Formulation des différents mortiers.....	135
Tableau 4.11 Formules des bétons ayant $E/L = 0,33$	136
Tableau 4.12 Dosage en agent entraîneur d'air pour les bétons avec PNS.....	136
Tableau 4.13 Dosage en agent entraîneur d'air pour les bétons avec PC	136
Tableau 5.1 Composition chimique des différentes nanopoudres de verre	138
Tableau 5.2 Distribution granulométrique en pourcentage de nombre et de volume pour les différentes nanopoudres de verre.....	141

Tableau 5.3 Propriétés à l'état frais des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PNS	182
Tableau 5.4 Propriétés à l'état frais des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PC	183
Tableau 5.5 Classes de pénétration des chlorures selon les valeurs de KCl et ρ	195
Tableau B.6.1 Étalements et dosages en PNS des mortiers en remplacement d'ajouts (E/L=0.484)	208
Tableau B.6.2 Étalements et dosages en PNS des mortiers avec addition d'ajouts (E/C=0.484)	208
Tableau C.1 Étalements et dosages en PC des mortiers avec addition (E/L=0.4)	209

LISTE DES SYMBOLES

C2S	Silicate bicalcique
C3A	Aluminate tricalcique
C3S	Silicate tricalcique
C4AF	Ferroaluminate tétracalcique
Ca (OH) 2	Hydroxyde de calcium ou portlandite
CaO	Chaux
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
E/C	Eau sur ciment
E/L	Eau sur liant
FA	Cendre volante
FS	Fumée de silice
H ou H2O	Eau
ml	Millilitre
mm	Millimètre
nm	Nanomètre
PEG	Polyéthylène glycol
PC	Polycarboxylate
PNS	Polynaphtalènes sulfonates
S/L	Sable sur liant
SGP	Nanopoudres de verre
SGP-A	Nanopoudres de verre acidifiées
SGP-P	Nanopoudres de verre pégylinisées
SiO2	Silice
µm	Micromètre

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

Dans un contexte de développement durable, les sous-produits industriels sont valorisés comme charge minérale dans les matériaux de construction. Une telle valorisation permet d'une part d'éviter l'enfouissement des sous-produits et d'autre part de bonifier les propriétés rhéologiques à l'état frais ainsi que les comportements mécaniques et de durabilité à l'état durci des matériaux dans lesquels ils sont incorporés. La fumée de silice qui est un sous-produit de silicium et des industries de ferrosilicium, a trouvé son application dans le domaine du génie civil comme ajout pouzzolanique potentiel de remplacement partiel du ciment portland. Il est admis dans la littérature que les fumées de silice procurent de par leur grande finesse un effet physique de remplissage (effet filler) [A.M. Rosenberg et J.M. Gaidis 1989 ; K. Khayat 1996]. Ce phénomène induit un affinage de la porosité des bétons et apporte un bénéfice sur l'auréole de transition à l'interface pâte-granulat [B. Persson 1998]. Aussi, il est connu que la finesse des fumées de silice a un effet de site de nucléation favorisant l'accélération de la pompe à chaux, ce qui devrait accélérer l'hydratation du ciment aux jeunes âges [H. Shiyuan, 1981; H. Justnes, 1990; V. Baroghel-Bouny, 1994]. En bref l'incorporation de la fumée de silice génère par sa réactivité pouzzolanique, la formation d'une part de nouveaux gels de silicate de calcium hydratés (C-S-H) [S.S. Chun et *al.*, 2005] et d'une autre part la consommation partielle ou totale de la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment se trouvant dans la zone de transition interstitielle. En effet, le comblement des espaces entre les grains de ciment par les fines particules [H.H. Bache, 1981] ainsi que la formation de nouveaux hydrates C-S-H rendent la matrice du béton plus dense ce qui conduit à l'amélioration des propriétés physiques dès le plus jeune âge [B. Persson 1992 a; B. Persson 1998; S. Ben Messaoud et B. Mezghiche, 2011] et à l'augmentation de la durabilité du béton en raison de la discontinuité qui se fait au niveau du réseau poreux de la matrice cimentaire [P.C. Aïctin, 2001; K.E. Hassan et *al.*, 2000; D. Perraton, 1988]. Il est rapporté que le taux de substitution optimal de la fumée de silice, se situe aux environs de 10 %. Néanmoins, quelques inconvénients liés à l'emploi des fumées de silice ont été recensés : du point de vue rhéologique, ces ajouts augmentent la demande

en eau et en superplastifiant en raison de leurs grandes surfaces spécifiques; ils augmentent également le seuil de cisaillement et la viscosité [C.F. Ferraris et *al.*, 2001; C.K. Park 2005; T.Y. Shi et *al.*, 1998]; et du point de vue approvisionnement, la disponibilité de la fumée de silice est insuffisante sur le marché et/ou son coût d'achat est élevé (350\$ la tonne). Ce dernier est principalement attribué à la faible disponibilité de la fumée de silice dans certaines régions.

La poudre de verre micrométrique est un sous-produit qui est actuellement valorisé comme ajout cimentaire alternatif dans le béton. L'incorporation de la poudre de verre finement broyée dans le béton améliore sa durabilité, réduit son coût et son impact environnemental [R.K. Mehta, 2001; V.M. Malhotra, 2010]. Les études menées par des chercheurs montrent que les poudres de verre finement broyées sont 30 à 100 fois plus fines que les grains de ciment Portland, donnant ainsi deux effets au système cimentaire: un effet de remplissage et un effet pouzzolanique [R. Sersale, 1980]; ce dernier est obtenu grâce à la structure amorphe et à la teneur élevée en silice [F. Massazza, 1976]. Cependant, il a été prouvé que c'est la dimension fine des poudres de verre qui génère l'effet filler en comblant les espaces de vides entre les grains de ciment occupés généralement par l'eau induisant des gains de résistances élevés [F. Aladdine, 2009; A. Zidol, 2009]. Selon [J. Byung-Wan et *al.*, 2007] la taille des particules à l'échelle nanométrique par rapport à l'échelle micrométrique des matériaux de même composition chimique conduit à des améliorations importantes de certaines propriétés. En effet, la réduction de la granulométrie des poudres de verre va augmenter leurs surfaces spécifiques. Cette finesse va accélérer leur réaction avec la portlandite et augmenter le taux de remplissage des vides.

Des recherches supplémentaires ont été entreprises dans le but de maximiser le potentiel des poudres de verre et de pallier au manque de la fumée de silice, ainsi une investigation dans la sphéroïdisation du verre broyé en particules fines, amorphes et sphériques, comparable à la fumée de silice est entamée. Le choix de la technique pour produire les nanopoudres de verre (SGP) à partir des déchets de verre mixte broyé est porté sur la technique de la torche de plasma thermique à couplage inductif [J.H. Seo et *al.*, 2007; V.

Colombo et *al.*, 2006]. Le processus de cette technique est similaire à la production des fumées de silice [P.C. Aïtcin, 2008]. Ce procédé de transformation consiste tout d'abord à vaporiser le verre en gouttelettes nanométriques suivi d'une trempe pour solidifier ces gouttelettes en nanoparticules de verre. Pour une application dans le béton, les SGP peuvent assurer une surface de contact élevée et stimuler une réactivité optimum avec la chaux générée par l'hydratation du ciment. Ceci alors catalyse et augmente la cinétique de l'hydratation du ciment pour produire des nouveaux gels C-S-H à un âge précoce. Plus important encore, ces nanopoudres de verre ont la finesse appropriée pour s'infiltrer dans les pores capillaires du matériau cimentaire et ainsi agir comme nanofiller. En effet, en ce nouveau siècle la technologie des nanoparticules a attiré un intérêt scientifique considérable dans le domaine de la construction. De nombreuses études portant sur l'incorporation des nanosilices dans les pâtes de ciment, mortiers et bétons ont été réalisées et ont fait l'objet de comparaisons avec des matériaux conventionnels telles que fumée de silice et cendre volante [P. Hou et *al.*, 2013; I. Older, 1998; J. Björnströmet *al.*, 2004; Y. Qing et *al.*, 2007]. Sur la base des résultats de [L. Senff et *al.*, 2009 ; H. Mija, 2011 ; T. Sato 2007], il est attendu à ce que l'un des effets les plus importants des SiO₂ à l'échelle nanométrique est l'accélération de la vitesse de réaction d'hydratation du ciment induisant un dégagement de chaleur plus important que celui du témoin. Ce phénomène est induit par l'accroissement des sites de précipitation des hydrates et par l'augmentation de la vitesse de dissolution du C3S due à la désaturation de la solution interstitielle en ions Ca²⁺ selon la réaction pouzzolanique de ces ajouts. Aussi [P. Hou, 2013] a démontré que les nanosilices accélèrent l'hydratation du ciment à un taux plus élevé que celui obtenu avec la fumée de silice, s'expliquant par un nombre plus élevé des sites de nucléation sur les nanoparticules. En outre, les analyses quantitatives de la portlandite résiduelle révèlent que les nanosilices réagissent fortement avec Ca (OH) ₂ produit au cours de l'hydratation du ciment et cela dès le plus jeune âge [Z.Q. Wu et J.F. Young; 1984; P. Hou et *al.*, 2013]. D'autres auteurs [D.R.G. Mitchell, 1998; S. Li, 1985] rapportent que l'activité pouzzolanique des nanosilices à âge précoce est supérieure à celle des FS et que la réaction pouzzolanique entre FS- CH commence à se produire après

3 jours d'hydratation [G. Papadakis Vagelis, 1990; J. Grandet et J.P. Ollivier, 1980; J. Zelic, 2000]. La différence significative entre les activités pouzzolaniques des nanosilices et microsilices a un lien direct avec la finesse de leurs particules; la réduction de la taille des particules, d'une part, donne une inégalité atomique augmentant ainsi la zone de réaction chimique [Y.L. Zhang et C.D. Li, 2002] et d'autre part crée une plus grande quantité d'unités de silice à la surface des nanoparticules [W.O. Roberts, 2006]. Également, la différence de la réactivité des FS et nanoSiO₂ peut être attribuée à la variation de leurs compositions structurales (chimiques): les nanoparticules présentent de nombreuses liaisons insaturées Si-O- et Si- sur leurs surfaces, créant des forces attractives très rapides entre les nanosilices et les Ca (OH)₂ produits lors de l'hydratation du ciment, vu l'instabilité thermodynamique de ces nanoparticules, contrairement aux FS qui se caractérisent par de nombreuses liaisons saturées Si-O-Si et un petit nombre de liaisons insaturées ce qui va induire une réaction lente car dans le système ciment- eau les liaisons Si-O des fumées de silice ne sont pas faciles à briser en raison de leur grande énergie de liaison[Y.L. Zhang et C.D. Li, 2002]. Il a été largement rapporté que l'utilisation même à un taux faible [J.J. Gaitero, 2008; J.Y. Shih et *al.*, 2006] des nanosilices améliorent significativement les résistances en compressions des mélanges à âge précoce [B.W et *al.*, 2007; H. Li et *al.*, 2004]. Les résultats expérimentaux de [B.W. Jo et *al.*, 2007; Y. Qing et *al.*, 2007; L. Senff et *al.*, 2010] affirment que les performances mécaniques pour les mortiers avec nanosilices sont supérieures à celles des mélanges avec des fumées de silices à jeune âge. [S. Jeng-Ywan et *al.*, 2006; P. Mondal, 2008; J. Byung-Wan et *al.*, 2007, J.J. Thomas et *al.*, 2009] expliquent que l'augmentation des résistances à la compressions lors de l'ajout des nanosilices est due à trois mécanismes. Le premier renforcement est le remplissage des espaces entre les particules de gel de C-S-H agissant comme nanofiller pour densifier la microstructure et augmenter les résistances des pâtes durcies. Le deuxième mécanisme est dû à l'accélération de l'hydratation du ciment par l'effet de nucléation de la chaux sur la surface des nanosilices contribuant par la suite à une réaction pouzzolanique. Le troisième mécanisme de renforcement est l'effet pouzzolanique entre les nanosilices et la portlandite formant des nouveaux C-S-H,

résultant d'une densification ultérieure de la matrice cimentaire. Cependant les recherches ont démontré que les mélanges avec nanosilices présentent des résistances en compressions similaires ou voire inférieures à celles des mélanges sans nanosilices à âge plus avancé [L. Sneff et *al.*, 2012; H. Ji, 2005; M. Ltifi et *al.*, 2011; A. Nazari et S. Riahi S, 2011; D. Gundogdu et *al.*, 2010; K. Sobolev et *al.*, 2010]; ce qui implique que l'hydratation du ciment à des âges plus avancés est entravée dans les systèmes avec nanosilices. [J. Thomas et H. Jennings, 2010; P. Hou et *al.*, 2013] dans leurs résultats, ont observé la formation d'un revêtement d'hydrates autour des particules de ciment non hydratées qui est considéré comme étant moins perméable et empêche l'hydratation du C3S à des âges plus avancés. C'est peut-être la raison pour laquelle il y a un dosage optimal de nanoparticules dans les matériaux cimentaires [A. Nazari et S. Riahi, 2011].

En ce qui concerne l'utilisation des nanoparticules, deux problèmes importants doivent être pris en considération. Le premier est la diminution de la fluidité, en raison de leurs surfaces spécifiques élevées par rapport à leurs demandes en eau accrues [M. Berra et *al.*, 2012 ; L. Senff et *al.*, 2009; P. Hou et *al.*, 2013]. Le deuxième problème est l'agglomération des nanoparticules afin de minimiser au maximum leurs énergies de surface. Ce phénomène de floculation va conduire à une mauvaise dispersion des charges minérales et ainsi entraver les effets attendus par l'ajout des nanoparticules (effet pouzzolanique et effet de remplissage); ce qui affecte le comportement rhéologique des pâtes [B.W. Jo et *al.*, 2007] et les propriétés finales durcies [Y. Qing et *al.*, 2007; A. Nazari et S. Riahi, 2011; D. Gundogdu et *al.*, 2010].

C'est précisément ce phénomène de floculation des nanopoudres de verre (SGP) qui a constitué le fil conducteur des travaux menés dans le cadre de ce mémoire avec pour objectif de créer une défloculation des nanopoudres de verre dans les systèmes cimentaires. Pour remédier à ce problème, des investigations sont à entreprendre; elles s'appuieront principalement sur les modifications physico-chimiques de la surface des particules, afin de créer des forces de répulsions entre les nanopoudres de verre qui les maintiendront en suspension à l'état de sol et ainsi retrouver les effets bénéfiques de ces

bétons poudres et maximiser les gains technologiques résultant de l'ajout des nanopoudres de verre dans les bétons.

Notre étude s'articule selon 6 chapitres principaux:

- Le premier chapitre est consacré à une introduction générale permettant de placer notre sujet dans son contexte.
- Dans le deuxième chapitre, nous dressons une synthèse de l'état des connaissances scientifiques actuelles en rapport à notre sujet.
- Le troisième chapitre est consacré à la mise en contexte de la problématique et les objectifs de notre sujet.
- Le quatrième chapitre expose le programme expérimental et les procédures d'essais réalisés.
- le cinquième chapitre porte sur les analyses et les discussions des résultats expérimentaux.
- Enfin, nous terminons cette étude par des conclusions et proposons des axes de recherche qui restent à développer.

CHAPITRE 2. ÉTAT DE L'ART

2.1 Matériaux à propriétés pouzzolaniques

Les matériaux pouzzolaniques sont employés d'une manière globale comme additifs (Cendres volantes, fumée de silice, pouzzolanes naturelles...) avec les liants aériens et hydrauliques dans le but d'améliorer certaines caractéristiques des mortiers et des bétons. Seul des ajouts bien définis permettent d'exploiter au mieux leurs propriétés et avantages. [V. Furian et Y. Houst, 1980].

2.1.1 Définition

Les pouzzolanes sont des matériaux siliceux finement broyés composées essentiellement de la silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3). Les pouzzolanes les plus acides, contenant de silice et peu de chaux (CaO) sont en général la plus vitreuses. La différence SiO_2 - CaO doit être supérieure à 34% pour que la teneur en verre soit appréciable [F. Meat, 1977].

[C. Vernet et G. Cadoret, 1991], définit les pouzzolanes comme des matériaux n'ayant pas de propriétés liantes entre eux-mêmes, mais qui en se combinant avec l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à température ordinaire et en présence d'eau, forment des composés insolubles stables possédant des propriétés liantes.

La définition attire l'attention sur le fait que la pouzzolane est définie en fonction de son emploi comme matériau liant et non sur la nature du matériau lui-même, Puisque, les phénomènes responsables du durcissement du mélange pouzzolane + chaux du point de vue chimiques et physiques ne sont pas considérés.

Les pouzzolanes sont exploitées pour la production des ciments composés économiques.

Les avantages du remplacement partiel du ciment par les matériaux pouzzolaniques sont divers: ils participent au renforcement de la résistance aux attaques chimiques, en renforcement l'imperméabilité et de la durabilité, à la réduction des réactions alcalins agrégats.

2.1.2 Types de pouzzolanes

Les matériaux pouzzolaniques sont divisés en deux grandes catégories : les matériaux naturels et les artificiels.

2.1.2.1 Pouzzolanes naturelles

Par pouzzolane naturelle on désigne au sens strict les pyroclastites, qui sont des projections des éruptions volcaniques [P. Meukam, 2004]. Suivant leurs diamètres et la sédimentation par leurs modes de dépôt on les définit, on distingue:

- Verre volcanique : ce type de roche se trouve dans un état vitreux ou du moins sous une forme d'instabilité ou de réactivité qui les rend sensibles à l'attaque par l'hydroxyde de calcium. On mentionne à titre d'exemples : pouzzolane de SANTORIN, de BALCOL en Italie et de SHIRASHU au Japon.
- Tufs volcaniques compacts : sont différentes des premières, ce sont les mêmes roches, mais ayant subi des transformations chimiques se traduisant par la formation des minéraux zéolithiques de composition chimique variable. Ce genre de pouzzolanes se distingue par une texture dure et compacte.
- Produits pyroclastiques : la roche pyroclastique est une désignation purement génétique, son origine est volcanique et sédimentaires. Le terme pyroclaste, et employé pour définir de manière générale tout matériau fragmenté produit par les éruptions d'un volcan. Selon l'état sous lequel la lave est émise, les produits pyroclastiques peuvent se subdiviser en plusieurs catégories, les cendres (moins de 2 mm de diamètre, matériau résultant de la pulvérisation de roches préexistantes ou de l'éjection de magma finement fragmenté ou pulvérisé), le lapilli (gravier de dimension maximale de 2-64 mm, en général, il arrive à la surface déjà consolidé et est le résultat de la fragmentation des vieilles roches), la pierre ponce (se forme généralement à partir des fragments de magmas solidifiés, elle est très poreuse d'où sa faible densité) et les scories (sont des morceaux de lave déchiquetées, sombres, et bulleux peuvent avoir une taille de 1 à 10 cm, ont une densité plus dense de la pierre ponce).

2.1.2.2 Pouzzolanes artificielles

Ce sont des matériaux purement pouzzolaniques et sont en cas générales des sous-produits industrielles, on note :

- Cendres volantes : sont le résidu finement divisé résultant de la combustion du charbon dans des centrales thermiques. La première utilisation des cendres volantes comme matériau pouzzolanique a débuté aux USA en 1937.

Elles se présentent sous forme d'une poudre de couleur plus ou moins foncée suivant sa teneur en carbone et en impuretés [M. El Gattioui, 1998]. Les cendres volantes sont constituées de particules sphériques vitreuses, pleines ou creuses. Selon la norme ASTM C618 – 80 des cendres volantes, on définit deux types:

- Classe F riche en oxyde ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$) avec une teneur faible en chaux ($\text{CaO} < 10\%$) et est qualifiée de silico-alumineuse;
- Classe C riche ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 70\%$ et $\text{CaO} > 10\%$ riche en chaux), elle est qualifiée de silico-calcaire

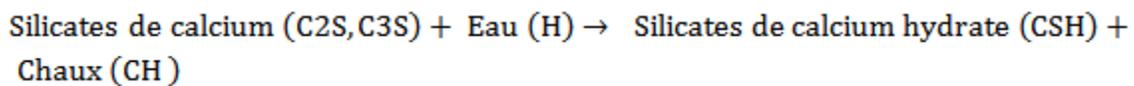
En général, plus la teneur en CaO est élevée, plus les propriétés d'auto-cimentation sont bonnes. Le constituant majeur est une phase vitreuse formée de silice et d'alumine de 50 à 90% [N. Bouzoubaâ et S. Foo, 2005]. L'hydratation de ces poudres est lente et nécessite souvent un prolongement de la durée de murissement humide pour favoriser le développement de leurs performances.

- Argiles calcinées : sont obtenues par cuisson d'argiles à une température variant de 600° à 900° C, puis elles sont moulues à la finesse du ciment. L'argile de base utilisée est en grande partie constituée de silicate d'aluminium. Le traitement thermique transforme la silice et l'alumine dans un état amorphe qui favorise l'activité pouzzolanique. Un autre type d'argile crue peut être traité de la même manière d'origine sédimentaire contenant de l'argile et riche en silice [V. Furian et Y. Houst, 1980]

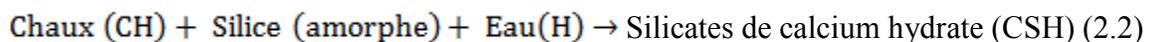
- Métakaolin : produit issu d'une argile d'origine granitique (kaolinite), riche en silice et en alumine, est obtenu à partir de la calcination (autour de 700°C) du kaolin brut qui contient de la kaolinite comme minéral principal.

C'est un matériau amorphe métastable, qui est obtenu par calcination, procédé qui désorganise la structure cristalline et la rend réactive [M. Cyr et *al.*, 2010].

Le métakaolin réagit en présence de chaux et d'eau et devient un liant au même titre que le ciment. L'apport en chaux peut être assuré soit par adjonction directe, soit en utilisant le résidu de la réaction hydraulique du ciment. Il contribue à réduire la porosité de la matrice tout en remplissant les vides du ciment durci [P. Robit et *al.*, 2012]. Aussi, [P. Robit et *al.*, 2012], décrivent la réaction pouzzolanique comme une réaction hydraulique standard qui est complétée en présence d'un ajout cimentaire tel que le métakaolin selon les équations suivantes :



(2.1)



- Fumée de silice : est un sous-produit des usines de fabrication d'alliages de silicium (Si) et de Ferro silicium, obtenu dans un four à arc à partir de quartz de grande pureté et de charbon.

Le SiO entraîné par le gaz depuis la zone de combustion des fours s'oxyde et se condense sous forme de particules de silice amorphe (SiO₂) sphériques extrêmement fines voir figure 2.1 et figure 2.2, cette finesse accélère la réaction avec l'hydroxyde de calcium (portlandite) produit lors de l'hydratation du ciment, la plus petite particule peuvent combler les porosités de la matrice cimentaire. La densité de fumée de silice est d'environ 2.2, le diamètre de ses particules est compris entre 0.03 et 0.3 nm, sa surface spécifique est d'environ 20000 m²/kg donnée par la méthode d'adsorption d'azote [P.C. Aitcin, 1983].

Matières premières

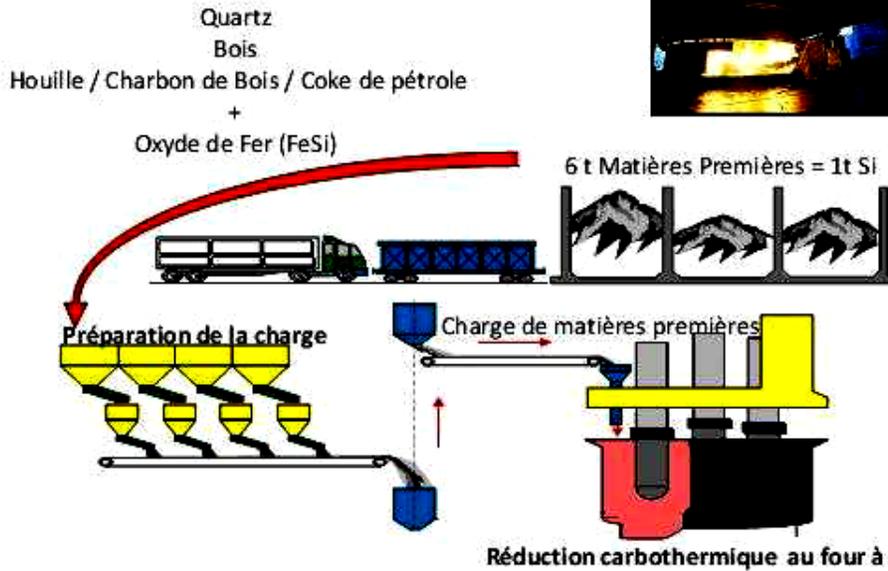


Figure 2.1 Matières premières entrantes dans la fabrication de fumée de silice [A. Fay, 2012]

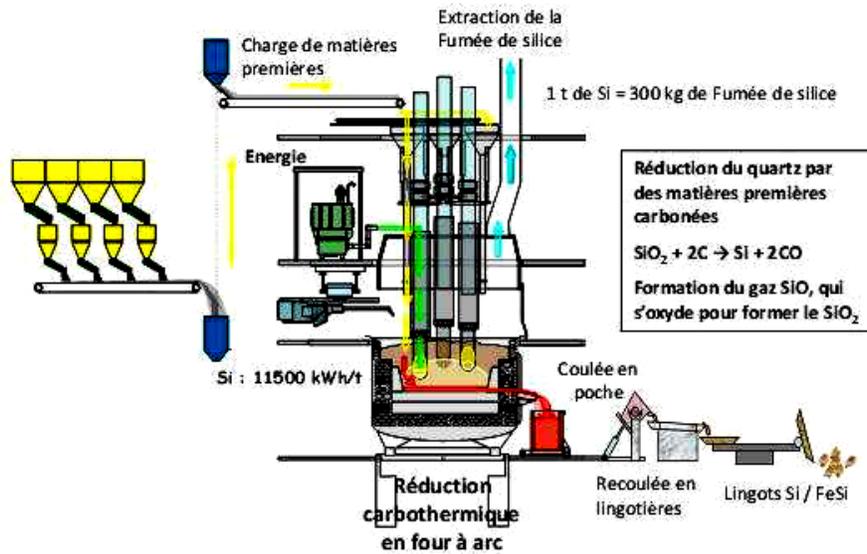


Figure 2.2 Formation de la fumée de silice dans le four [A. Fay, 2012]

Selon la densité de la fumée de silice on distingue trois types, non densifiée, densifiée mécanique, densifiée pneumatique et chacune a son propre caractère, voir figure (2.3)

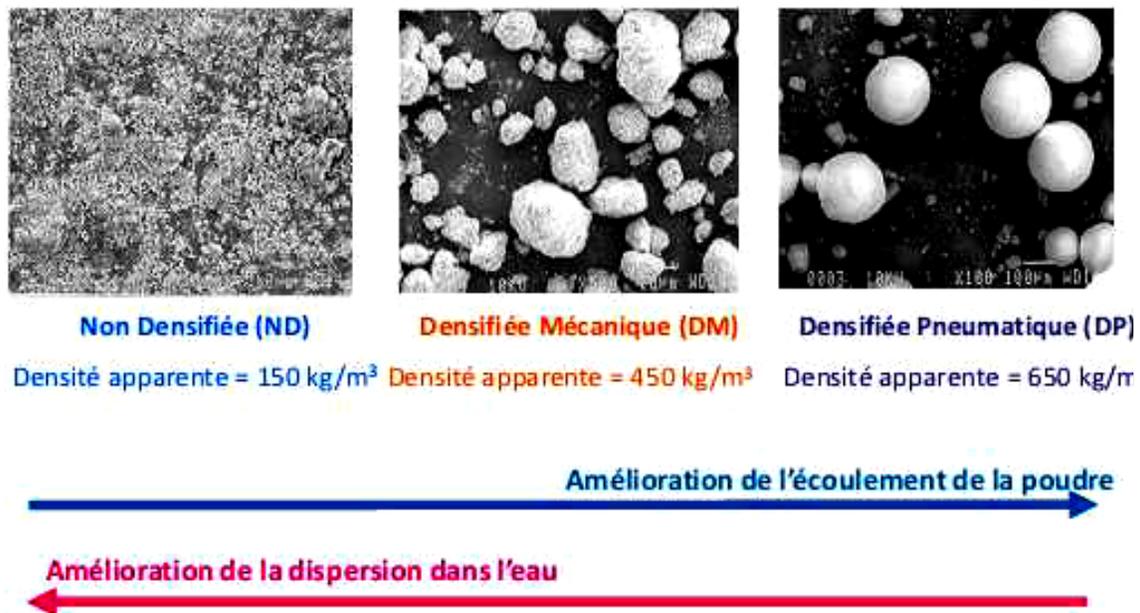
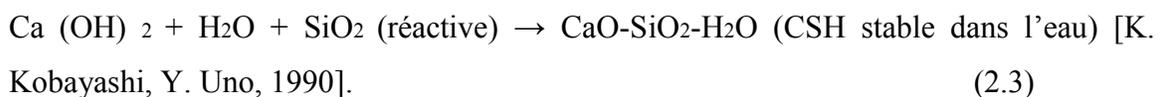


Figure 2.3 Morphologie de la fumée de silice [A. Fay, 2012]

2.1.3 Description de la réaction pouzzolanique

A l'origine, l'appellation d'une pouzzolane se limitait aux cendres volcaniques qui se forment naturellement ainsi qu'aux argiles calcinées qui peuvent réagir avec la chaux, en présence d'eau et à température ambiante. Ce terme a ensuite été élargi pour couvrir d'autres matériaux artificiels ou naturels, silico-alumineux ou siliceux, qui en présence d'eau réagissent avec l'hydroxyde de calcium pour former des composés qui possèdent des propriétés liantes [C. Bidjocka et *al.*, 1993; M. Meason, 1981]. La propriété pouzzolanique se constate à des degrés variables dans les matériaux riches en silice amorphe ou dont le réseau cristallin est fortement défectueux. Les ciments aux pouzzolanes sont obtenus en mélangeant les produits pouzzolaniques finement broyés avec le ciment portland. La réaction pouzzolanique peut se résumer comme suit :



L'activité pouzzolanique est l'aptitude d'un matériau à fixer l'hydroxyde de calcium et durcir sous l'eau à des températures ordinaires et en un temps raisonnable. Cette propriété

se constate à des degrés variables pour des matériaux riches en silice libre, qu'ils soient d'origine naturelles (gaize, diatomites, cendres volcaniques...) ou artificielles (Cendres volantes, fumée de silice, argile calcinée...). Cette activité se caractérise par deux aspects distincts [F. Massaza, 1976; P. Barret et D. Menetrier, 1977]:

- La quantité totale d'hydroxyde de calcium qu'une pouzzolane est capable de fixer.
 - La rapidité de fixation de l'hydroxyde de calcium par la pouzzolane (cinétique)
- L'influence de la silice et de l'alumine ne peut pas être négligée, la silice participe dans le mélange par la fixation de la chaux et l'alumine augmente la résistance mécanique du matériau à court terme. Les produits de la réaction pouzzolanique sont des gels amorphes de type C-S-H, avec des rapports Ca/Si généralement bien inférieurs à ceux des C-S-H du ciment.

2.1.4 Facteurs affectants la réaction pouzzolanique

Pour les mélanges ciment (ou chaux) et pouzzolane, les plus importantes résistances mécaniques peuvent être obtenues quand le matériau pouzzolanique employé a une phase d'alumino-silicate amorphe et une finesse importante, et quand le mélange est mis au contact d'humidité [F. Massazza, 1976]. L'addition de petites quantités de bases tel le NaOH [J. Metso et E. Kajaus, 1979] ou une température élevée [F. Massazza et M. Pezzuoli, 1980] s'avèrent d'excellents moyens pour activer la réaction pouzzolanique. La teneur en chaux, le rapport eau/liant du mélange et le pH de la solution interstitielle sont également considérés comme facteurs influençant la réaction pouzzolanique [M. Fournier et J.M. Geoffray, 1978].

2.1.5 Évaluation de l'activité pouzzolanique

Plusieurs méthodes ont été avancées pour expliquer les propriétés des pouzzolanes comme étant un matériau naturel ou artificiel riche en silice et l'alumine capable de :

- Réagir avec la chaux en présence d'eau,
- Former par cette réaction des produits aux propriétés liantes.

À partir de cette définition, on distingue deux catégories d'essais qui, en premier lieu caractérisent l'existence de la réaction pouzzolanique, et en second lieu, mettre en

évidence les produits d'hydratation aux propriétés liantes et leur influence sur les caractéristiques mécaniques.

La première catégorie se base essentiellement sur les déterminations chimiques, tandis que la seconde s'appuie sur les méthodes physiques et plus particulièrement les essais mécaniques.

2.1.5.1 La détermination chimique (Essais Chapelle)

L'activité pouzzolanique d'un matériau peut être déterminée par l'essai Chapelle. Le matériau à propriétés pouzzolaniques sera mis en contact avec une solution bien connue de la chaux à une température de 90 °C. Après une durée de 24 heures, on estime la quantité d'hydroxyde de calcium fixée par la pouzzolane et la quantité de la chaux résiduelle. Cette méthode peut être utile pour suivre le taux de fixation de l'hydroxyde de calcium à atteindre pour un matériau donné afin d'évaluer son activité pouzzolanique. Par contre, elle est insuffisante pour prévoir avec certitude la résistance mécanique espérée [ISO, 1968]. De plus les études menées sur le test chapelle ont montrées qu'il n'existait pas une relation entre l'indice élevé de l'activité pouzzolanique et une résistance de compression élevée sur pâtes à 3 jours [C. Bich, 2005].

D'autres voix chimiques qui emploient l'acide chlorhydrique, peuvent fournir une indication quantitative des phases actives telles que la silice et l'alumine comme fraction pouzzolanique et qui est par nature acide [F. Meat, 1977; F. Meat, 1978].

2.1.5.2 Méthode physique

L'hydratation du ciment est un phénomène complexe au cours duquel les différentes phases du matériau s'hydratent selon des cinétiques très différentes [W. Schwarz et *al.*, 1997 ; F. M. Lea, 1998]. Au contact de l'eau, les silicates et les aluminates se dissolvent sous forme d'ions qui présentent une phase de diffusion.

La mesure de la chaleur d'hydratation suivant la norme Américaine ASTM C 186-94, consiste à mesurer la chaleur de solution du ciment hydraté et non hydraté dans un mélange d'acide nitrique et fluorhydrique. La différence entre les deux valeurs correspond à la chaleur d'hydratation [A.M. Neville, 2000]

Dans la figure 2.4, les mesures de conductivité et de calorimétrie conduit à analyser à travers l'évolution de la chaleur et de la conduction électrique l'activité pouzzolanique du matériau.

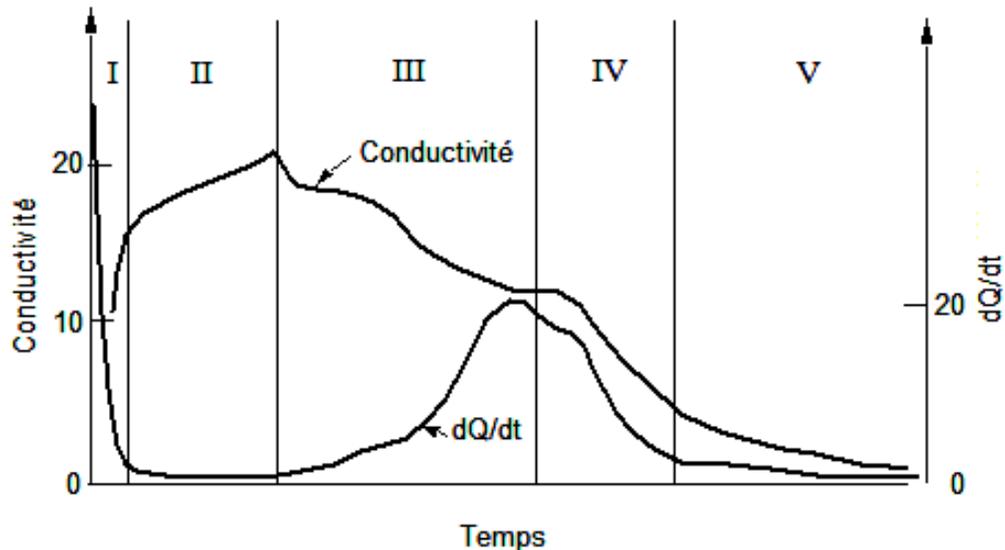


Figure 2.4 Évolution du dégagement de chaleur et de la conductivité électrique lors de l'hydratation d'une pâte de C3S [C. Vernet et G. Cadoret, 1991]

La progression de la réaction d'hydratation peut être suivie par des mesures de calorimétrie et de conductivité. Comme on peut le voir, l'hydratation des silicates peut être séparée en cinq périodes distinctes [C. Vernet et G. Cadoret, 1991].

Dans la **période 1**, la présence des ions actifs qui se retrouvent à la surface des C3S, vont former des CSH entourant les grains de C3S, bloquant ainsi leurs hydratations.

La dissolution des ions dans la solution interstitielle favorisent l'augmentation la conductivité du milieu. Durant la **période 2** il y a un faible dégagement de chaleur. La conductivité augmente toujours, ce qui correspond à une faible activité chimique. Cette phase correspond à la période dormante de l'hydratation des C3S. Par contre la **période 3** est marquée par un fort dégagement de chaleur qui est le résultat de l'hydratation des grains de C3S suite à la précipitation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ce qui se traduit par une activité chimique intense et une baisse de la conductivité électrique. En général, c'est durant cette période que survient la prise. A travers la **période 4**, on constate un

ralentissement cinétique d'hydratation du C3S vue que la migration des hydroxyles se fait par diffusion et non par précipitation, qui correspond sur la courbe à une diminution de la chaleur dégagée. Les hydrates se forment induisant un ralentissement de la migration des ions, ce qui entraîne une diminution de la conductivité, ce phénomène se traduit aussi par un appauvrissement de la solution en chaux. En fin, **la période 5**, l'activité chimique diminue considérablement, dans cette période le ralentissement de la réaction d'hydratation, peut s'étaler sur des mois ou des années.

2.1.5.3 Essais mécaniques

Pour déterminer l'efficacité d'une pouzzolane, on peut simplement comparer la résistance mécanique de deux séries d'éprouvettes de mortier, en remplaçant dans la première série une partie du ciment (exemple 30%) par de la pouzzolane et dans l'autre par une poudre inerte. Les résultats des essais (par exemple de compression) effectués à 14, 20 et 90 jours sur les éprouvettes et si les mélanges ciment + pouzzolane donnent des résistances supérieures, alors, la pouzzolane est active.

2.1.6 Bénéfices de l'utilisation des ajouts pouzzolaniques

Dans cette partie, l'objectif est de mettre en évidence l'effet des pouzzolanes de façon générale mais surtout mettre le doigt sur l'influence de la fumée de silice dans le béton. Cette revue de littérature va nous aider à établir par la suite une comparaison entre les résultats des essais effectuée sur les différents mélanges (pâtes, coulis, mortiers et bétons) qui sont fabriqués par le ciment et l'incorporation des ajouts cimentaires (FS, SGP, SGP-A et SGP-P). Le but de cette comparaison est de faire ressortir les performances de chaque ajout utilisé dans ce projet de recherche autant sur le plan mécanique que sur le plan de durabilité.

2.1.6.1 Bénéfices fonctionnels

L'incorporation des particules fines améliore la maniabilité et réduit la demande en eau (à l'exception des ajouts d'une grande finesse). Aussi il est connue que la finesse de certaines pouzzolanes va leurs procurer une double action, un effet filler qui consiste à remplir les vides entre les grains de ciment avec les fines particules, contribuant par la suite à la condensation de la zone de transition, et un effet de site de nucléation qui

consiste à la précipitation de la chaux sur les particules, favorisant ainsi l'accélération de l'hydratation du ciment [J.J. Thomas, 2009; R. Alizadeh, 2009]. Ceci induit à la formation rapide de C-S-H d'une part et d'une autre part la consommation de la chaux par les pouzzolanes va réduire la teneur en hydroxyde de calcium au profit de la génération de nouveaux C-S-H., ce qui diminue le risque de lixiviation.

La densification de la matrice cimentaire (figure 2.5) qui résulte de la formation des nouveaux hydrates C-S-H (réaction pouzzolanique), conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques et de la durabilité du béton en raison de la cassure qui se fait au niveau du réseau poreux (discontinuité des pores) de la matrice cimentaire.

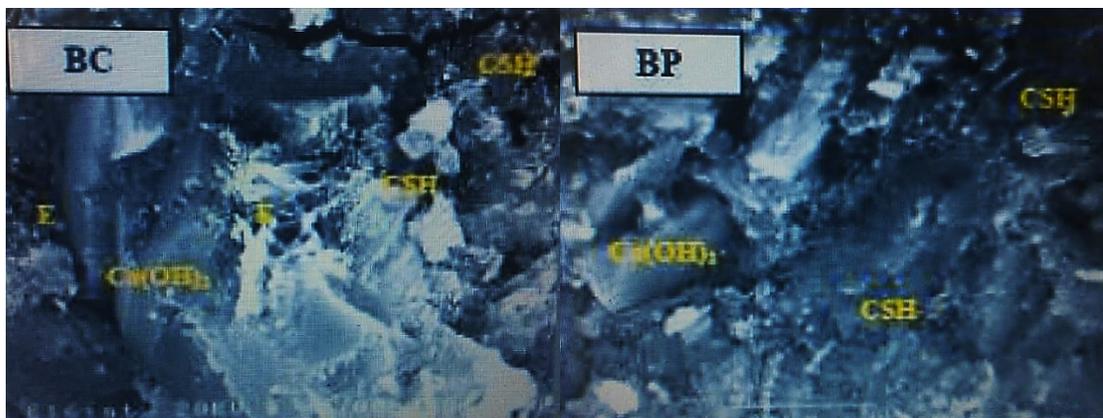


Figure 2.5 Béton de contrôle (à gauche), béton incorporant la pouzzolane (à droite) [R. Chaid et *al.*, 2009]

Il est admis dans la littérature que la fumée de silice conduit, de par leur grande finesse, à la réalisation des bétons à hautes et ultra hautes performances, tant aux jeunes âges qu'aux âges avancés [P.C. Aïtcin, 1994; P. Pinsonneault, 1983; P.K. Mehta et O.E. Gjorv, 1982]. En effet, la présence de fumée de silice devrait accélérer l'hydratation aux jeunes âges [H. Shiyuan, 1981; H. Justnes, 1990; V. Baroghel-Bouny, 1994]. Sur ce sujet, de nombreuses études ont été faites avec des additions minérales contenant de la silice vitreuse réactive qui, au contact de l'eau et en présence de chaux, développe une réaction pouzzolanique pour former des C-S-H [R.Dron et I.A. Voinovitch, 1982]. La réaction pouzzolanique existe non seulement avec la fumée de silice, mais aussi avec les cendres volantes ainsi que certains constituants des laitiers de haut fourneau. Il est

important de noter que la vitesse à laquelle se développe la réaction pouzzolanique dépend de la température et de la finesse de la pouzzolane. Cette réaction peut être lente et peut parfois se développer sur plusieurs semaines, voire des mois.

- **Influences de la fumée de silice sur la rhéologie**

D'un point de vue rhéologique, la fluidité du béton est augmentée avec l'utilisation de la fumée de silice, en raison de leurs particules sphériques nanométriques et de leurs immenses surfaces spécifiques bien dispersées dans le système eau-ciment. Ces particules peuvent combler l'espace entre les grains de ciment au lieu qu'il soit occupé par l'eau et déplacent ces molécules d'eau qui ont été piégées à proximité des grains de ciment. La quantité d'eau libérée peut par la suite en contribuant à la fluidification du béton et cause généralement une réduction de la quantité d'eau exigée pour le béton maniable (plus grande quantité d'eau libre qui va fluidifier le béton) [C.M. Rice-Evans et *al.*, 1997]. Toutefois, quelques inconvénients liés à l'emploi des fumées de silice ont été recensés. [C.F. Ferraris et *al.*, 2001], ont effectué une étude par rapport à la rhéologie d'un mélange de référence, et ceux avec des fumées de silice. Les résultats montrent que l'utilisation de la fumée de silice augmente la demande en eau et en superplastifiant que ce soit pour des pâtes de ciment ou bien pour des bétons. L'incorporation de fumée de silice rend parfois le béton collant, bien que les avis soient partagés sur cet aspect. Pour certains auteurs [C.K. Park 2005 ; C.F. Ferraris 2001 ; T.Y. Shi et *al.*, 1998], elle augmente le seuil de cisaillement et la viscosité tout en améliorant la compacité des mélanges. En revanche, [J. Carlswald et *al.*, 2003], constatent que la fumée de silice ne modifie pas la viscosité.

- **Influences de la fumée de silice sur la microstructure**

Pour ce qui est de la fumée de silice, sa grande finesse procure un effet physique de remplissage (effet filler –figure 2.6-) [A.M. Rosenberg et J.M. Gaidis 1989 ; K. Khayat 1996]. Ce phénomène de remplissage va non seulement induire à un affinage de la porosité des bétons, mais aussi apporte un bénéfice sur l'auréole de transition à l'interface pâte-granulat [B. Persson 1998].

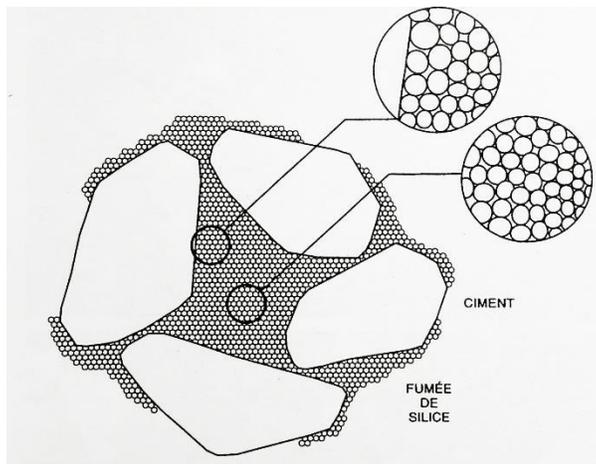


Figure 2.6 Représentation schématique du remplissage entre les grains par la fumée de silice (effet filler) [cours liant hydraulique]

Au voisinage des granulats, il existe une auréole de transition qui se distingue du reste de la pâte par une porosité plus grossière et de larges cristaux. Il résulte de cet accroissement local de porosité qui affecte beaucoup plus les bétons à rapport E/C élevé [M.Regourd, 1983a]. Lorsque le béton est soumis à des sollicitations mécaniques, les fissures s'amorcent ainsi de façon préférentielle au niveau de l'interface aux moindres résistances. Pour pallier à cette fragilité observée dans les bétons ordinaires et pouvoir atteindre des hautes performances, un renforcement de cette zone doit être apportée [P.C. Aïtcin 1989 ; W. Baalbaki et *al.*, 1991, 1992 ; A. Ezeldin et P.C. Aïtcin 1991]. L'incorporation de fumée de silice et la réduction du rapport E/L réduisent sa porosité mais aussi son épaisseur, et finalement sa fragilité. [P.C. Aïtcin, 2003] considère même cette zone comme inexistante dans certains bétons haute performance et devienne même le point fort de ces bétons. Ce phénomène s'explique par la densification de la structure du matériau apportée par l'ajout de la fumée de silice. De plus, l'incorporation de la fumée de silice réduit le ressuage interne et externe. Cette réduction du ressuage est bénéfique à la qualité de la zone de transition pâte-granulats [A. Goldman et A. Bentur 1989]. La combinaison des différents modes d'action de la fumée de silice dans le béton permet la formation d'une microstructure très dense [M. Regourd 1983b ; A. Durekovic 1995].

- **Influences de la fumée de silice sur les résistances mécaniques**

L'effet de la fumée de silice sur les propriétés physiques des bétons est très marqué surtout pour de faibles rapports E/L [B. Persson 1998]. Ainsi, les résistances en compression de BHP formulés avec de la fumée de silice sont considérablement améliorées [B. Persson 1992 a, 1998].

[S. Ben Messaoud et B. Mezghiche, 2011] ont étudié l'influence de la fumée de silice sur les résistances à la compression de béton à haute performance. Ils rapportent qu'il y a un gain spectaculaire en résistances des bétons incorporant la fumée de silice par rapport au béton témoin; et cela dès le plus jeune âge (28jours). Cette cinétique de montée en résistance traduit directement le double rôle de la fumée de silice qui c'est-à-dire qu'il y a d'une part consommation partielle ou totale de la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment (effet pouzzolanique) et formation d'un nouveau C-S-H [S.S. Chun et *al.*, 2005], et d'autre part il y a remplissage des vides entre les grains de ciment qui est facilité par leur petitesse (effet filler) et la diminution du rapport E/L [K.G. Lee et *al.*, 2000]. Une autre étude montre que l'augmentation de la résistance en compression en fonction du rapport E/L reste à peu près semblable mais atteint un niveau plus élevé quand la fumée de silice est combinée au ciment [E.J. Sellevold et F.F. Radjy, 1983]

[G.G. Carette et V.M. Malhotra, 1983] font une synthèse de la résistance à la compression de béton représentant un rapport $E/(C+FS)$ de 0.4 dans laquelle ils ont montré qu'en ajoutant entre 5 et 20% de fumée de silice combinée à une quantité variable de superplastifiant, afin de conserver l'ouvrabilité, la résistance à la compression à 28jours reste la même.

- **Influences de la fumée de silice sur la durabilité des bétons**

En effet, les réactions pouzzolaniques entraînent la formation de C-S-H secondaires qui réduisent considérablement la porosité à l'interface pâte-granulats comparée à celles des bétons ordinaires [K.E. Hassan et *al.*, 1998], ce qui est favorable vis-à-vis de la durabilité des bétons [R.F. Feldman 1983]. Les recherches de [K.E. Hassan et *al.*, 2000] sur les propriétés de transport (perméabilité et diffusion d'oxygène, migration des chlorures) des BHP avec fumée de silice, ont montré une amélioration de la perméabilité qui est réduite de 71% et 87% à 1 et 365 jours respectivement comparée à celle des bétons témoin. Ces

améliorations sont dues à la fois à la réaction pouzzolanique par transformation d'une partie de l'hydroxyde de calcium en C-S-H et à l'effet de remplissage (effet de colmatage d'une partie de la porosité). En effet, les très fines particules de fumée de silice, peuvent combler l'espace entre les grains de ciment [H.H. Bache, 1981], ce qui rend la matrice du béton plus compacte et donc améliore leur durabilité [P.C. Aïctin, 2001].

Par ailleurs, il est connu que le rapport E/C exerce une très grande influence sur la perméabilité à l'eau de la pâte de ciment hydraté. Plus le rapport est faible, plus la perméabilité de la pâte diminue. La chute est très rapide entre 0,7 et 0,6 puisque c'est dans cette plage que le réseau de pores capillaires devient discontinu [T.C. Powers, 1954].

D'après [D. Perraton, 1988] la fumée de silice diminue très significativement la charge totale après 6h. Le taux de remplacement optimal est d'environ 10 % puisque des taux de remplacement supérieurs ne produisent pas de réduction significative de la charge totale après 6h. Cette même étude démontre que la fumée de silice a un effet positif sur la perméabilité à l'eau du béton, puisqu'elle baisse considérablement la pénétration de l'eau. Cet effet s'explique, une fois de plus, par l'affinage du réseau poreux.

Le remplacement de 10 % du ciment par de la fumée de silice rend pratiquement imperméable à l'eau un béton avec un rapport E/L de 0,45.

Il a été prouvé que la substitution partielle du ciment par de la fumée de silice peut réduire la perméabilité à l'air du béton [D. Perraton, 1988]. Cette réduction est sans doute liée à la segmentation de la porosité capillaire engendrée par l'hydratation des sphères de fumée de silice. Le remplacement de 10 % à 20 % du ciment par de la fumée de silice peut réduire de coefficient de diffusion par un facteur de 5 à 10, particulièrement si le E/L est relativement élevé. Le taux de substitution optimal de la fumée de silice, se situe aux environs de 10 %.

2.2 Classification et caractérisation des silices

La silice (dioxyde de silicium) est le nom donné à un groupe de minéraux composés de silicium et d'oxygène, les deux éléments les plus abondants de l'écorce terrestre ; en effet, la silice représente plus de 60 % en masse de l'écorce terrestre.

Dans la nature, elle se présente sous des formes variées : roches sédimentaires, roches métamorphiques et roches magmatiques. La silice occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle en raison notamment de ses propriétés cristallogénétiques, de ses modes de genèse et de par là son importance pétrographique.

2.2.1 Formes de silice

Malgré sa formule chimique simple SiO_2 , dont l'unité structurale est le tétraèdre SiO_4 , la silice peut se présenter sous différentes variétés naturelles ou synthétiques. Généralement, on la trouve sous forme cristalline mais on peut également la trouver à l'état amorphe (non cristallisé). La silice cristalline est dure, chimiquement inerte et présente un point de fusion élevé. Ce sont des qualités recherchées pour diverses applications industrielles.

La silice est un minéral très dur, blanc ou transparent qui peut se présenter sous différentes variétés naturelles ou synthétiques. La terminologie commune de silice SiO_2 s'applique à plusieurs composés chimiques solides, elle peut être soit naturelle ou bien synthétique, dont l'unité structurale est le tétraèdre SiO_4 et toutes les formes de silice contiennent des liaisons Si-O-Si qui sont les plus stables de toutes les liaisons Si-X.

2.2.1.1 Silice naturelle

La silice existe à l'état libre sous forme cristalline ou amorphe et à l'état combiné sous forme de silicates. Dans la quasi-totalité de ses formes, elle apparaît comme le modèle le plus simple des tectosilicates: une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdres SiO_4 liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'où la formule globale SiO_2 . Cet agencement lui procure une structure ordonnée (figure 2.7). On connaît actuellement huit formes cristallisées de silice anhydre:

quartz, tridymite, cristobalite, coésite, kээ́tite, stishovite, mélanophlogite et silice fibreuse.

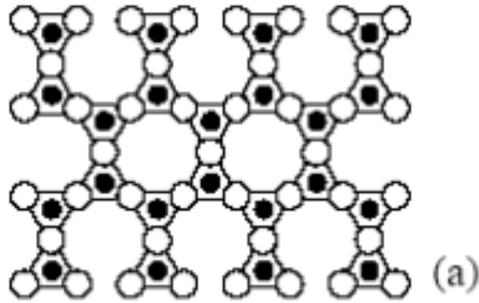


Figure 2.7 Présentation plane du réseau du quartz [Y. Maneglia, 1998]

2.2.1.2 Silice synthétique

Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique, à l'exception de la terre de diatomée.

Cette forme de silice est la plus désordonnée et également la plus réactive. Le modèle le plus courant pour décrire la silice amorphe est le suivant : elle est formée d'anneaux d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontants. Ces anneaux sont de dimensions variables pouvant être constitués de 3 à 8 atomes de silicium (figure 2.8) [Y. Maneglia, 1998]. Si l'ordre parfait caractéristique à l'état cristallin est perdu, ce qui reste est l'ordre dans les premières distances interatomiques, appelé ordre à courte distance. A cette échelle, des petites déviations d'angles et de distances de liaisons existent, par rapport au cristal, pour satisfaire la cohésion de la matière amorphe [M. Popescu, 1996]. Malgré la non-périodicité de son réseau, la silice amorphe conserve l'environnement tétraédrique des atomes de silicium (tableau 2.1). On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs [B.J.S. Johnson et A. Stein, 2004; M.T. Hoffmann et *al.*, 1992] , comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les silanols de surface réagissent avec une molécule donnée, en particulier pour des applications biologiques [K.M.R. Kallury et *al.*, 1993]

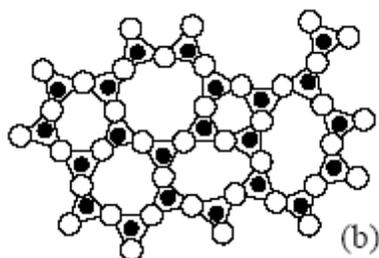


Figure 2.8 Représentation plane de la silice amorphe (b) [Y. Maneglia, 1998]

Tableau 2.1 Description de la silice amorphe [Y. Xianglong et N. Alastair, 1996]

	Silice amorphe
Environnement du silicium	Tétraédrique
Distance Si-O	Moyenne : $1.61 \pm 0.01 \text{ \AA}$
Distance Si-Si	Moyenne : 3.07 \AA
Angle Si-O-Si	Distribution : 120 à 180° Moyenne : 147°
Angle O-Si-O	Moyenne : $109.7 \pm 0.4^\circ$

2.2.2 Chimie de surface de la silice

La connaissance des structures des silices est très importante dans la compréhension de la structure de volume et de surface.

Dans le cas de la silice cristalline, la structure de volume est un enchainement ordonné des unités et sa surface spécifique équivaut à sa surface géométrique. Contrairement, les silices de synthèse (amorphe) ont une structure aléatoire et présentent des surfaces spécifiques importantes, compte tenu de leur géométrie et de leur porosité.

La surface de la silice est constituée de deux types d'atomes de silicium : les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions entre les particules de silice, la solution interstitielle du béton et la portlandite. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être activés, ce qui leur confère une certaine réactivité. De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de silice se recouvre de plusieurs couches d'eau [J.Y. Choi et *al.*, 1998]. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau à la surface de la silice. Selon [C.P. Tripp et *al.*, 1992], quantité d'eau adsorbée serait de 2.5 à 4 molécules d'eau/nm².

2.2.2.1 Groupements chimiques présent en surface

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols aussi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface.

Le nombre maximum de silanols superficiels dépend non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupement hydroxyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium.

On distingue trois types de groupement silanols sur la surface de la silice hormis les ponts siloxanes Si-O-Si, qui possèdent des réactivités différentes [F. Babonneau, 1994; M.W. Daniels et *al.*, 1999] :

- **Groupement silanols libres ou isolés**

Pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène et une quatrième avec un hydroxyle de surface.

- **Groupement silanols vicinaux ou pontants**

Où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par des liaisons hydrogène.

- **Groupement silanols géminés**

Où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium donc ils sont trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène [L. Delattre et F. Babonneau, 1994].

En spectroscopie RMN ^{29}Si , les différents atomes de silicium de la silice sont désignés par la terminologie Q^n , avec n qui représente le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium (figure 2.9) [R.H. Glaser et *al.*, 1989]

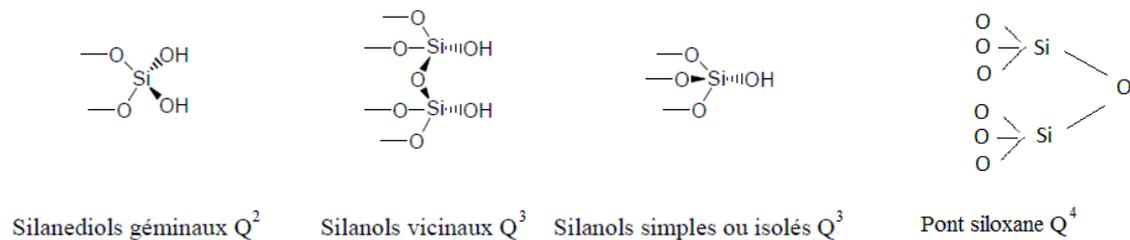


Figure 2.9 Différents groupements en surface de la silice [R.H. Glaser et *al.*, 1989]

2.2.2.2 Réactivité de surface

La réactivité des silices est due principalement à la présence et la nature des silanols de surface, les ponts siloxanes étant très peu réactifs chimiquement à température ambiante [S. Migliorini, 1996; P.M. Price et *al.*, 2000]. Le point isoélectrique (PIE) de la silice se situe vers pH 2 et donc le pH du milieu va changer l'état de protonation des groupements hydroxyles et la charge de surface des silices et, par conséquent, influencer sa réactivité.

De plus, la réactivité des sites de surface est différente selon les hydroxyles de surface [B.A. Morrow et *al.*, 1990; X.S. Zhao et G.O. Lu, 1998; D. Derouet et *al.* 1998]. En effet, les silanols libres et géminés sont les sites les plus réactifs [P.M. Price et *al.*, 2000], contrairement aux silanols vicinaux qui interagissent plus faiblement à cause du réseau de liaisons hydrogène formé entre eux.

L'activité chimique de la surface de silice dépend de la concentration et de la distribution des différents types de groupements hydroxyles qui doivent être bien repartis et accessibles [L.T. Zhuravlev, 2000]

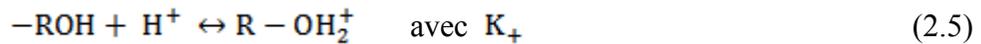
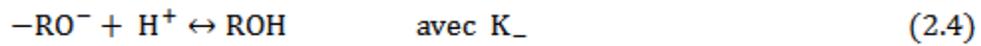
2.3 Caractérisation des composants et des suspensions colloïdales

Notre étude est basée sur la manipulation de particules minérales de silice amorphe, micrométriques et nanométriques, dont les interfaces seront en contact avec des ciments et des polymères. Afin de mieux comprendre par la suite les différentes interactions, qui auront lieu dans les mélanges; il nous a semblé primordial de connaître l'état des surfaces des composants.

2.3.1 Origine de la charge de surface

Dans le cas où les particules ayant des groupements de surface réactifs, positivement ou négativement (ionisables), réagiront selon un même schéma dans une solution aqueuse, et selon le pH de l'électrolyte dans lequel ils se trouvent. Ce sera par exemple des oxydes minéraux.

Les propriétés acides/bases de Bronsted des sites ionisables peuvent être représentées par les deux réactions suivantes:



K et K_+ correspondent respectivement aux premières et deuxièmes constantes de protonation pour les groupements de surface.

D'après les équations précédentes, on peut noter que selon le degré d'ionisation du site se trouvant à la surface des particules, il peut se présenter sous trois formes : négatifs ($-RO^-$), positifs ($-R-OH_2^+$) ou neutres ($-R-OH^0$).

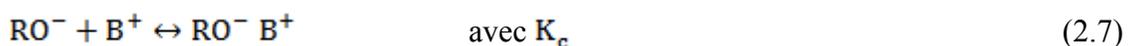
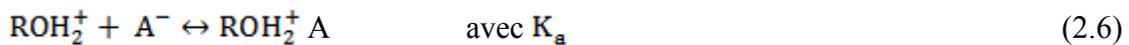
Dans le cas des particules siliceuses, il existe deux types de sites de surface :

Les siloxanes, correspondant à un atome d'oxygène lié à deux atomes de silicium ($-Si-O-Si-$) et les silanols simplement coordonnés $-Si-OH$ [A. Foissy et J. Persello, 1998]. Au contact d'une solution, seul les groupements silanols simplement coordonné peuvent échanger un proton ce qui signifie que les groupements siloxanes sont peu réactifs et considérés comme inerte [T. Hiemstra et *al.*, 1999]. D'autre part on peut voir que la charge nulle obtenu à pH d'environ égal à 2 et une constante de deuxième protonation (K_+), des groupements silanols négatifs (équation 2.5); il est possible de considérer, qu'il y a présence que de sites négatifs et neutres à la surface de la silice ($-SiO^-$ et $-SiOH^0$) [J. Persello, 2000].

La description des propriétés interfaciales pour les particules de silice est grandement simplifiée, car il suffit de déterminer seulement les constantes d'ionisation K_- (équation 2.6) et de complexion K_c (équation 2.7).

2.3.2 Description de l'interface électrochimique

L'ionisation des groupes de surface $R-OH$ en solution aqueuse est causée par la présence de H^+ et OH^- à la surface des particules. Ces charges ioniques induisent une réactivité par rapport aux autres espèces ioniques présentes en solution (équation 2.6 et 2.7)



K_a et K_c sont les constantes d'équilibre, qui définissent l'état d'équilibre de la réaction. On considère qu'avec les deux équations précédentes les espèces formées peuvent être

décrites. Les particules dispersées ont donc une charge de surface, liée essentiellement à l'ionisation de groupes chimiques situés à la surface. La charge de surface d'une particule affecte la distribution ionique à l'interface particule - liquide. Il y a alors augmentation de la concentration en contre ions à proximité de la surface.

Dans le cas de la silice, où seuls les groupements négatifs et neutres sont présents à la surface (2.3.1), seule l'adsorption de contre - ions positifs à sa surface (équation 2.7) est envisageable.

2.3.3 Forces agissantes sur les particules en solution

Nos recherches font appel à différentes forces menant à des interactions interarticulaires. La connaissance des phénomènes d'interactions pouvant affecter les suspensions, ainsi que celles ayant lieu avec les polymères permettra d'expliquer la stabilité des systèmes en solution [S. Wall, 2002]. Notre but n'étant pas de quantifier ces forces, nous ne proposons qu'une approche qualitative et descriptive des différents phénomènes afin d'être capables d'expliquer au mieux les interactions ayant lieu dans les mélanges cimentaires.

Il existe plusieurs façons de classer les interactions entre les particules d'une suspension au repos ou soumise à un cisaillement, dépendamment, de la nature des forces en présence (attractives ou répulsives), la taille des particules (habituellement supposées sphériques), la concentration solide de la suspension, etc.

Dans ce document, nous allons faire une classification (figure 2.10) des différentes interactions susceptibles d'exister dans une suspension à base de matériaux cimentaires, qui fait appel à différentes propriétés des particules et de la suspension (taille, concentration, sollicitations, attraction-répulsion) [C. Legrand, 1982; R.J. Hunter, 1993; P. Coussot et C. Ancey, 1999]

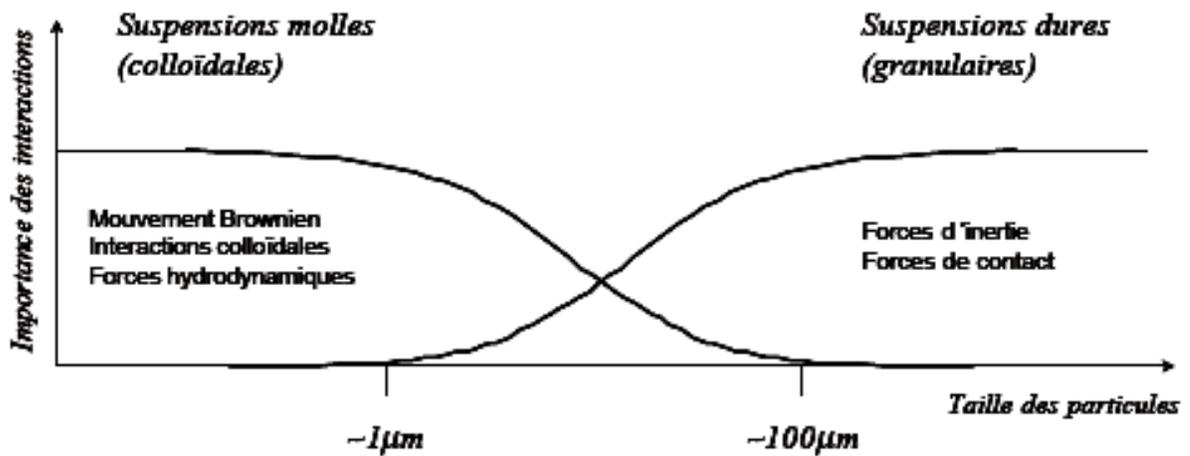


Figure 2.10 Classification schématique des principales interactions entre particules dans une suspension

2.3.3.1 Mouvement Brownien

Le mouvement brownien décrit le déplacement d'une particule en fonction du temps en suspension colloïdale, entraînant des collisions entre particules voisines faisant en sorte que la trajectoire de la particule change constamment de direction, quel que soit l'écoulement imposé à la suspension. Responsable des processus de diffusion, le mouvement Brownien contribue à augmenter les dissipations d'énergie au sein de la suspension, et également à reformer la structure détruite par les frottements. Le mouvement Brownien est significatif pour les particules inférieures à 1mm.

Pour des suspensions ayant de faibles concentrations volumiques et des interactions électrostatiques négligeables, ce phénomène devient important lorsque l'énergie liée au mouvement d'une particule à travers le fluide est nettement plus faible devant l'énergie moyenne d'agitation thermique.

2.3.3.2 Interactions colloïdales

Ce type d'interaction caractérise des fines particules dont les dimensions varient entre 1nm à quelques dizaines de micromètres. La finesse de ces particules peut causer des interactions à distance les unes des autres. On distingue différents types de forces attractives ou répulsives, qui sont : les forces de London - Van der Waals, les forces électrostatiques et les forces liées à l'effet stérique.

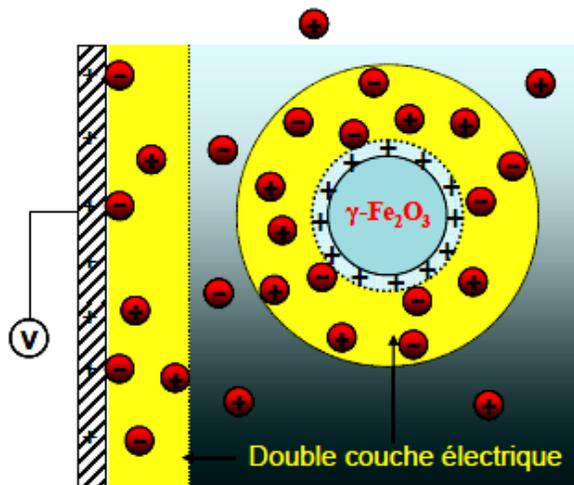
- **Interactions de van der Waals.**

Les forces de van der Waals sont de nature attractives, trouvent leur origine dans les interactions dues aux polarités permanentes ou induites, créées dans les molécules par le champ électrique des molécules voisines ou aux dipôles instantanés causés par les positions des électrons autour des nucléis [P.C. Hiemenz et R. Rajagopalan, 1997]. Quand l'interaction des dipôles apparaît entre deux atomes ou molécules, la portée de la force est de l'ordre de 1nm ou moins. Par contre, lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre, les atomes d'une particule interagissent avec tous les atomes de l'autre particule. Ainsi, lorsque la force entre atomes décroît de façon inversement proportionnelle à leur rayon à la puissance 6, on trouve que les forces de Van der Waals entre particules diminuent globalement selon l'inverse du carré de la distance entre particules. Les effets peuvent donc être ressentis jusqu'à une centaine de nm [R.J. Hunter, 1993].

- **Interactions électrostatiques longues portées**

- Répulsion des couches diffuses

Ces interactions sont dues à la variation de densité ionique à l'interface. Dans une suspension, une particule de surface chargée engendre l'attraction de contre - ions au voisinage de l'interface et la formation d'une structure en double couche (figure 2.11) diffuse formée d'ions non condensés ainsi qu'une couche d'ions condensés [I.N. Israelachvili, 1991] (figure 2.12). Lorsque deux particules identiques se rapprochent, leurs couches diffuses, formées de contre - ions non condensés de mêmes charges, s'interpénètrent. La concentration de ces contre - ions entre les deux surfaces est plus importante que leur concentration en solution, ce qui crée des répulsions électrostatiques entre ces contre - ions, et une augmentation de la pression osmotique entre ces deux particules [B.K. Zholkovskij et *al.*, 2001].



Interfaces chargées:

- Solutions ioniques
- Substrat chargé
Avec ou sans champ
 - Nanoparticule chargée

Figure 2.11 Description schématique des interfaces chargées [I. Lucas, 2007]

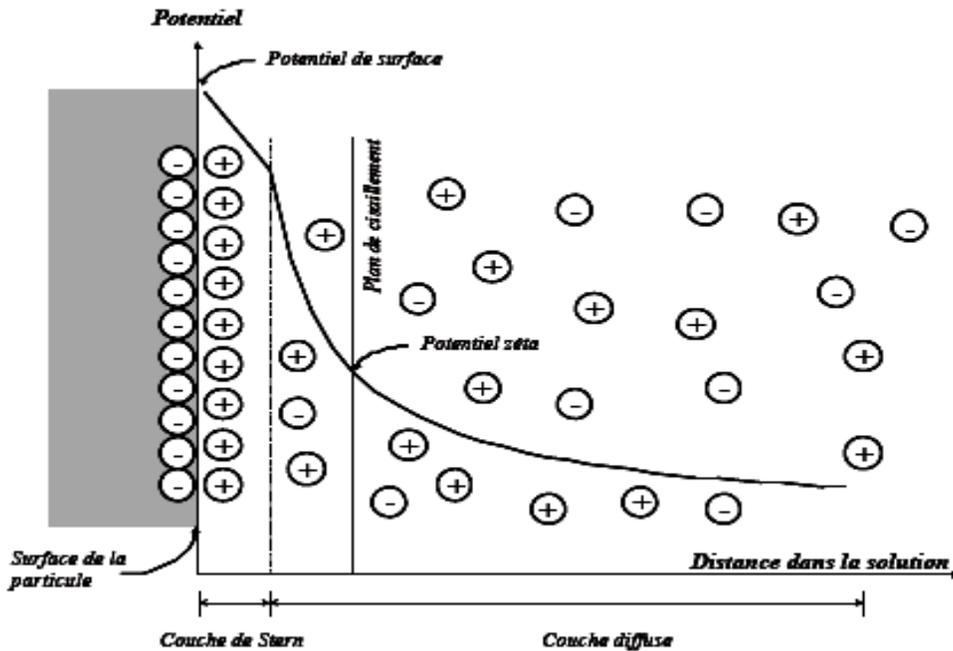


Figure 2.12 Schématisation de la double couche ionique et évolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance entre la surface de la particule et la solution interstitiel [I.N. Israelachvili, 1991]

- Attractions coulombiennes

La non saturation des surfaces des particules en charges électriques engendre ces types d'attraction. Dans le cas du ciment, ces charges ont pour origine la rupture de la structure du clinker lors de l'opération de broyage. Les zones non saturées peuvent être attirées par

des charges de signe opposé et ainsi donner naissance à des associations de particules formant des floccs lorsqu'elles mises en suspension dans l'eau [C. Legrand, 1982].

2.3.3.3 Interactions stériques dues aux polymères adsorbés

De ce phénomène d'encombrement spatial des architectures moléculaires découlent des forces de répulsion empêchant l'interpénétration de la matière de deux particules proche l'une de l'autre.

L'adsorption de polymères à l'interface des particules, dont une représentation simplifiée est donnée à la figure 2.13, donne naissance à des forces stériques. Elles dépendent de la quantité de polymère adsorbée sur chaque surface, si le polymère est simplement adsorbé à la surface (physisorption), ou bien il est greffé irréversiblement sur la surface (chimisorption) [I.N. Israelachvili, 1991; A.L. Ponomarev et *al.*, 2000; P.G. De Gennes, 1987; P.G. De Gennes, 1987]; elles dépendent aussi de la masse molaire du polymère [Y.K. Leong et *al.*, 1995], de la qualité du solvant, et de la quantité de polymère en solution [A.A. Zaman et N. Delonne, 2002; S. Biggs et A.D. Proud, 1997].

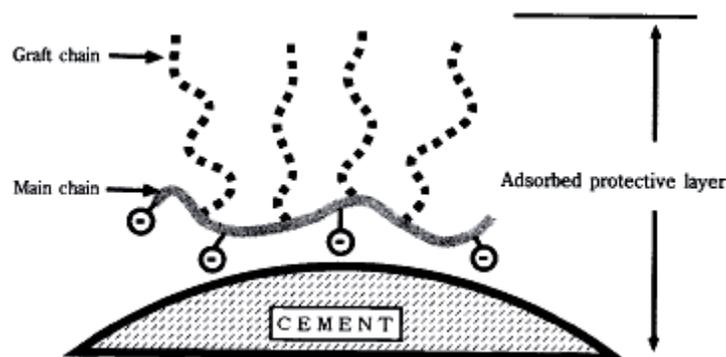


Figure 2.13 Représentation schématique d'un polymère dispersant les grains de ciment par effet stérique [cours de chimie des colloïdes]

Les forces d'interaction seront soit attractives, soit répulsives et le polymère ajouté aura un effet stabilisant, ou déstabilisant sur la suspension [R. Tadmor et J. Klein, 2002]. Ces forces sont généralement répulsives à courtes distances et résultent de la perte d'entropie de configuration des chaînes et de leur volume exclu. En effet si on approche

suffisamment près d'une surface couverte de polymères, une autre surface (couverte ou non), cette dernière va restreindre le degré de liberté des chaînes de polymère pendantes à la surface de la première et il y aura répulsion due à l'entropie de configuration défavorable, associée à la compression des chaînes entre les deux surfaces [J. De Joannis *et al.*, 2001; I. Klein et P.F. Luckham, 1984].

Les forces seront également répulsives si le nombre de chaînes de polymère par unité de surface est important. En effet plus le recouvrement est important, et plus les répulsions stériques seront importantes entre les couches adsorbées [S.F. Liu *et al.*, 1996], puisqu'il y aura moins d'espace et moins de possibilité à d'autres segments de venir s'adsorber ou se greffer sur des surfaces saturées en polymère. Par contre tout segment ayant une affinité pour une surface, peut potentiellement former une liaison entre deux surfaces, c'est l'attraction par pontage [P. Chodanowski et S. Stoll, 2001]. Une forte attraction par pontage est favorisée si la surface est peu ou partiellement recouverte puisqu'il y a la possibilité de trouver des sites de surface libre [S. Biggs, 1995; G.J.C. Braithwaite *et al.*, 1996]. La qualité du solvant affecte les forces d'interaction. Dans un bon solvant, les segments de polymère favorisent les contacts avec le solvant et puisque la compression des couches de polymères par l'approche d'une autre surface expulse le solvant et oblige les interactions segments - segments, il en résulte des interactions répulsives [R.J. Hunter, 2001]. Au contraire dans les mauvais solvants, les attractions segments - segments ont lieu et les particules s'attirent.

2.3.4 Stabilité des suspensions

La stabilité du système est très importante dans cette étude puisque les matériaux cimentaires doivent être dispersés au mieux et avoir une bonne répartition à l'intérieur de la matrice de cimentaire. Le système doit être stable et bien structuré pour obtenir une bonne absorption des polymères qui va faciliter la réalisation de mélanges de bonne qualité avec des performances sur les propriétés mécaniques et de durabilité. En effet si le système est instable, il est agrégé, et il y aura des endroits riches en particules bien dispersées et d'autres moins ou pas du tout dispersées, ce qui produira une mauvaise qualité d'hydratation des produits minéraux et donc de mauvaises propriétés des bétons à

long comme à court terme de murissement, autant sur le plan de la maniabilité, des performances mécaniques que sur le plan de la durabilité aux différents agressions environnementales.

L'évaluation de la stabilité d'une suspension passe par la comparaison de l'ampleur des forces de répulsion par rapport aux forces d'attraction. Maintenir un état dispersé nécessite une répulsion entre les particules. Ces répulsions peuvent être dues à des interactions électrostatiques, des forces structurales et à des barrières stériques dues à l'adsorption de polymère [W.B. Russel et *al.*, 1989].

Les polymères présents en solution jouent également un rôle dans les interactions entre deux surfaces. Ces forces de déplétion apparaissent soit dans le cas de polymères en solutions qui ne s'adsorbent pas sur les surfaces considérées, soit dans le cas de polymères qui peuvent s'adsorber mais où les conditions font qu'ils en sont repoussés, lorsqu'ils sont en excès et ont saturé la surface [P.C. Hiemenz et R. Rajagopalan, 1997]. C'est le cas par exemple sur la figure 2.14, où la concentration du polymère en solution influence les interactions entre les différentes particules.

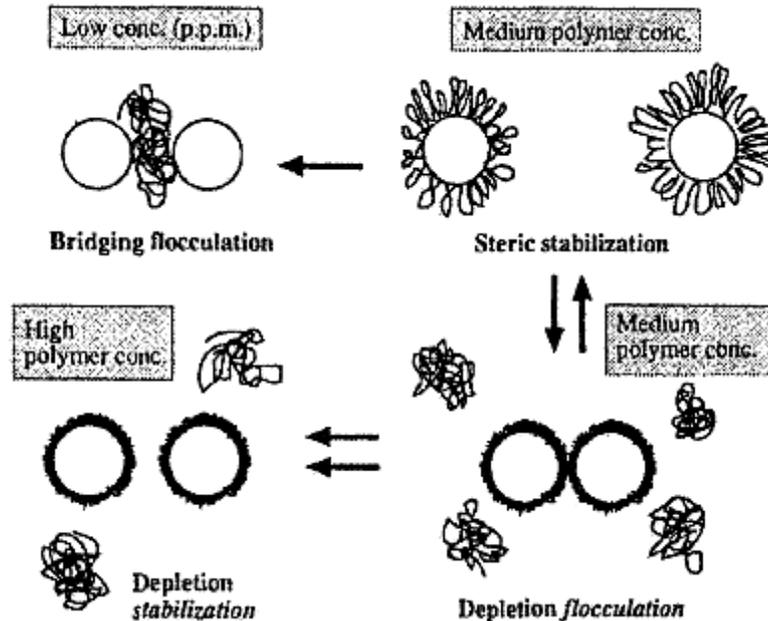


Figure 2.14 Représentation simplifiée des effets de l'ajout de polymères sur la stabilité des suspensions [P.C. Hiemenz et R. Rajagopalan, 1997]

La stabilité d'un système colloïdal dépend du nombre, de la taille, des propriétés de surface des particules solides, de la fréquence des collisions entre particules et surtout de la charge ionique des particules. Le potentiel zêta des particules génère des interactions (attractives ou répulsives) entre ces particules. Ce potentiel est un potentiel électrique et est mesuré au niveau du diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension au sein d'un milieu liquide. Le potentiel zêta, permet de caractériser les charges électriques au voisinage des particules, en fonction de leur environnement (figure 2.15). Il est aussi un bon indicateur des interactions entre les particules et avec les espèces chargées présentes en solutions.

Le changement dans les valeurs de potentiel zêta est relatif à la charge de surface, la charge de surface des nanoparticules et l'interaction entre les cellules et les nanoparticules c'est-à-dire de la charge électrique entourant les particules [Y. Zhang et *al.*, 2008]. La distribution des charges dans la double couche électrostatique détermine comment le potentiel électrostatique varie en fonction de la distance de la surface de la fibre. La double couche électrostatique génère une répulsion entre les particules, lesquelles restent dispersées tant que le potentiel zêta est suffisamment élevé [A. Blanco et *al.*, 2001; I.M. Gess, 1998].

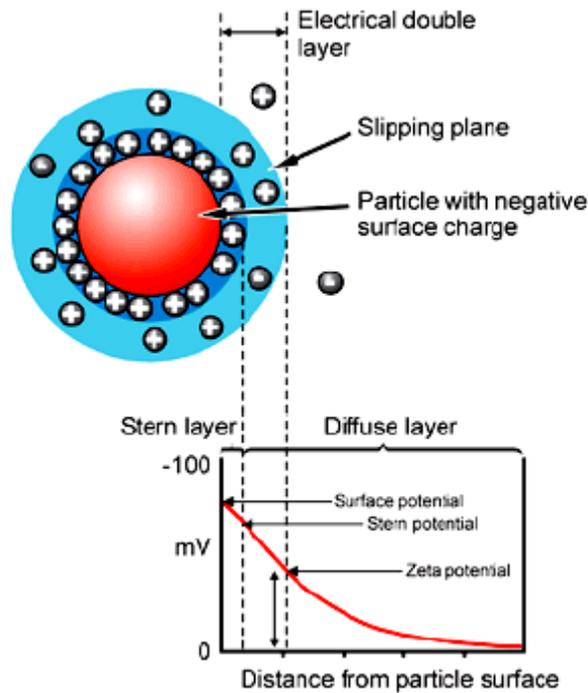


Figure 2.15 Représentation schématique du potentiel zêta [cours de chimie des colloïdes]
 D'après [J. Jiang *et al.*, 2008], plus le potentiel est élevé et plus la solution sera stable. Ces mêmes auteurs, ont démontré que le pH d'une solution influence directement le potentiel zêta des nanoparticules et faisait en sorte que ces dernières s'aggloméraient beaucoup moins. Cela peut être visualisé par le graphique de la figure 2.16, représentant les résultats de l'influence du pH sur le potentiel zêta et sur le diamètre moyen des amas de nanoparticules ayant un diamètre individuel de 15 nm. Les résultats montrent que plus le pH est négatif, ce qui représente l'utilisation d'un agent oxydant, plus le potentiel zêta est élevé, diminuant ainsi le diamètre moyen des amas. À l'inverse, un pH élevé, causé par une base forte, permet d'obtenir également une séparation des nanoparticules avec un potentiel zêta approximativement de la même valeur mais négatif. Lorsque le pH se rapproche de 6, la charge à la surface n'est pas suffisante pour contrer les forces de Van der Waals et les nanoparticules s'agglomèrent pour former de gros amas et tombent au fond de la solution dû à la force gravitationnelle selon les auteurs. Toutefois, ces résultats ne donnent pas d'information sur la stabilité à long terme de la solution de nanoparticules.

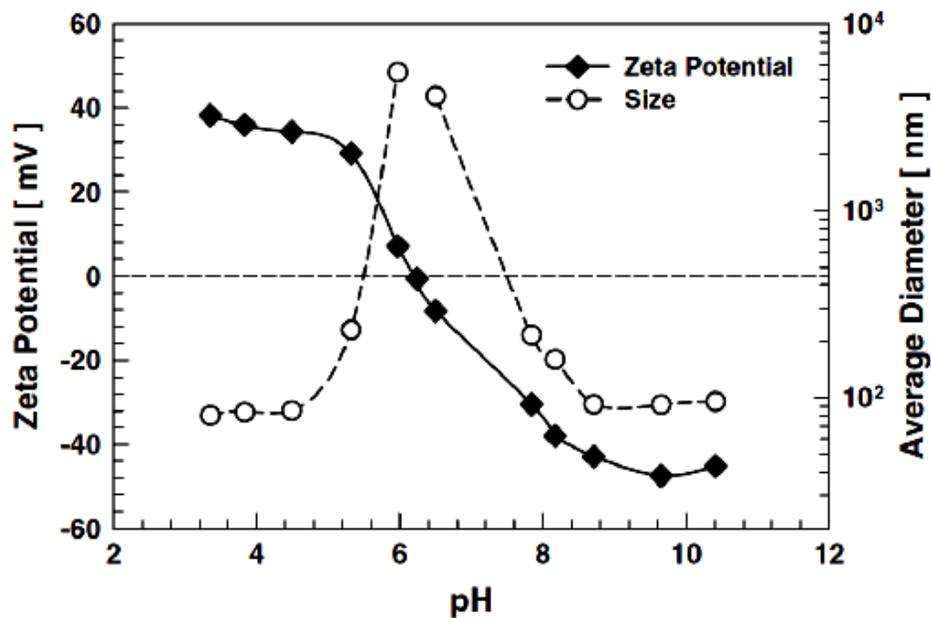


Figure 2.16 Potentiel zêta et diamètre moyen d'amas de nanoparticules de TiO₂ en fonction du pH d'une solution [J. Jiang *et al.*, 2008]

2.3.5 Structure des suspensions

La structure des suspensions colloïdales, dépend du poids de chaque attractions que ce soit, attractive ou répulsive par rapport aux interactions globales entre les particules. En fait la stabilité, ou plus généralement la structure des suspensions dépend des considérations thermodynamique et cinétique.

Dans certains cas, la thermodynamique détermine la formation et la structure de particules colloïdales comme les tensioactifs et leurs transformations en structures plus complexes quand leurs concentrations augmentent. Par contre pour certaines dispersions de silice, instables du point de vu thermodynamique, c'est l'aspect cinétique et la hauteur de la barrière d'énergie qui déterminera la stabilité des suspensions [P.C. Hiemenz et R. Rajagopalan, 1997]. La structure est représentée sur la figure 2.17, selon les forces d'interactions globales et les concentrations des particules, et se caractérise selon trois domaines principaux.

- Domination des forces répulsives : la dispersion est dans un état thermodynamique stable.

- Domination des forces attractives : les suspensions sont instables cinétiquement et thermodynamiquement, formant ainsi des agrégats qui peuvent devenir des gels.
- Dans les situations intermédiaires : les phénomènes sont plus complexes, mais les structures peuvent être plus denses, contrairement aux cas extrêmes. Les suspensions seront thermodynamiquement instables mais pourront être stabilisées cinétiquement. En général, ce système se caractérise par des répulsions légères à courtes distances et des attractions légères à longues distances permettant d'obtenir de meilleurs compactages des particules colloïdales.

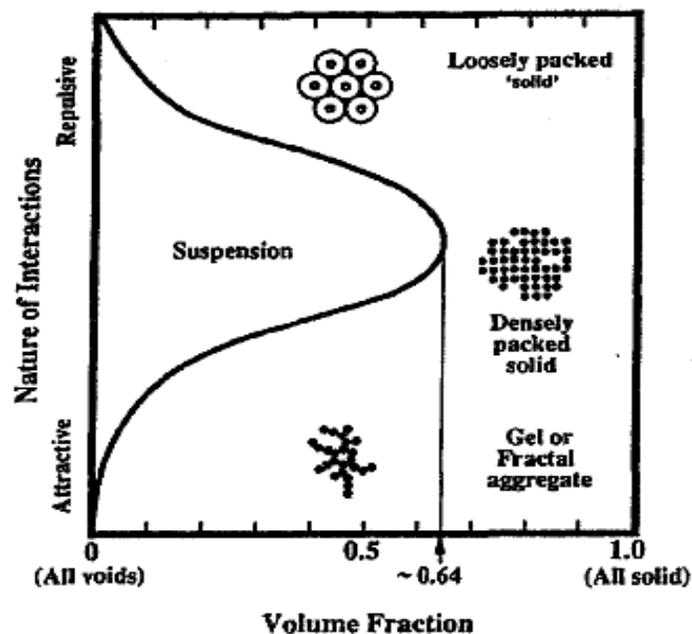


Figure 2.17 Représentation schématique de la relation entre les interactions inter - particules et les structures [P.C. Hiemenz et R. Rajagopalan, 1997]

2.4 Adjuvants plastifiants

2.4.1 Introduction

Depuis les soixante dernières années, la technologie du béton exige une ouvrabilité et une résistance mécanique des matériaux toujours plus élevées. Afin de contrôler des propriétés spécifiques du béton, des adjuvants chimiques organiques et inorganiques sont aujourd'hui massivement introduits dans les formulations. La nécessité d'améliorer les performances mécaniques du béton, et donc de diminuer la quantité d'eau de gâchage

pour limiter la porosité, conduit à utiliser des superplastifiants. Les superplastifiants sont des polymères solubles dans l'eau, lesquels possèdent de nombreuses applications dans l'industrie de la construction [V.S. Ramachandran et *al.*, 1998; M.R. Rixom et N.P. Mailvaganam, 1986]. Ces matériaux sont également appelés réducteurs d'eau de haut rang. Ils font partie des adjuvants pour béton.

La fonction principale de ces composés organiques est de disperser les particules de ciment, ce qui confère une plus grande fluidité à la pâte de ciment, se traduisant par une meilleure ouvrabilité du béton [D.L. Kantro, 1980]. Les adjuvants réducteurs d'eau permettent ainsi de réduire la teneur en eau nécessaire d'un béton donné, sans qu'il y ait modification de sa consistance, ou qui, sans modifier la teneur en eau, en augmente considérablement l'affaissement/l'étalement, ou qui produit les deux à la fois. Aussi l'utilisation de ces produits permet ainsi de baisser la quantité d'eau de gâchage avec bonne mise en œuvre et d'éliminer les phénomènes intempestifs, tels que la ségrégation et le ressuage [V.S. Ramachandran et *al.*, 1998 ; Aïtcin, 1998]. Il est, de ce fait, possible de fabriquer des bétons fluides, même avec moins d'eau (E/C très faible) qu'il n'en faut pour hydrater le ciment [P.C. Aïtcin et *al.*, 2001] tout en garantissant le développement dans le temps d'excellentes propriétés mécaniques et une grande durabilité à l'état durci [N.S. Berke et *al.*, 1997]. Par conséquent, grâce aux superplastifiants, d'une part, l'eau n'est plus le seul constituant du béton permettant de contrôler sa rhéologie, et d'autre part, il devient possible de rapprocher fortement les grains de ciment dans la pâte hydratée. Ainsi, une matrice cimentaire très dense et très imperméable est obtenue, laquelle présente une résistance à la pénétration des agents agressifs sans commune mesure avec celle des bétons ordinaires [P.C. Aïtcin et *al.*, 2001].

La figure 2.18, schématise l'action des superplastifiants permettant ainsi de concilier la diminution de la teneur en eau et la fluidité du béton [X. Brunetaud et L. Jausserand, 2005]

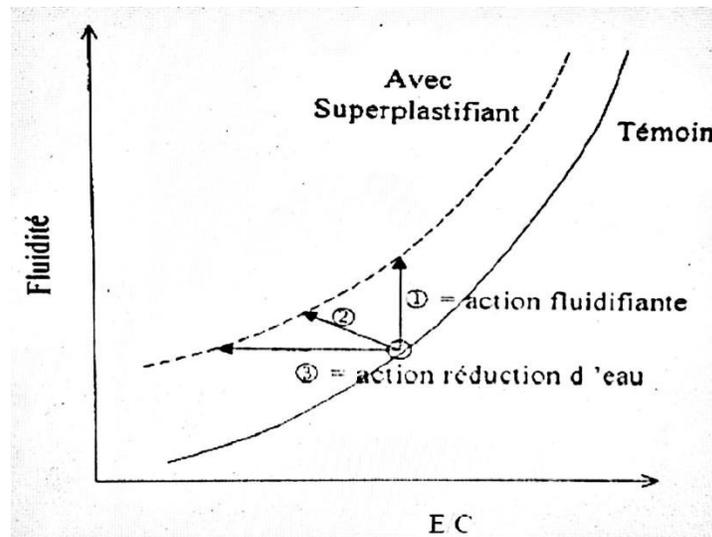


Figure 2.18 Les utilisations des superplastifiants [X. Brunetaud et L. Jausserand, 2005]

- 1- augmentation de la fluidité (teneur en eau égale)
- 2- diminution en eau et augmentation de la fluidité
- 3- diminution de la teneur en eau (à fluidité égale)

Les superplastifiants sont devenus, de cette manière, des composés essentiels des bétons à hautes performances, des bétons autoplaçants, des bétons autocompactants, des bétons coulés sous l'eau, des bétons renforcés de fibres, des bétons à haute teneur en cendres volantes, entre autres [P.C. Aïtcin, 1998; P.C. Aïtcin et *al.*, 2001; A. Ohta et *al.*, 1997; G. Lim et *al.*, 1999].

Il existe différents types de superplastifiant communément utilisés dans les matériaux de construction; leurs mécanismes d'action ont fait l'objet de nombreuses études [E. Sakai et M. Daimon, 1997; J. Flatt, 2002; E. Sakai et M. Daimon, 1999]. Elles ont établi que la dispersion des grains de ciment est directement liée à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules, provoquent une répulsion, laquelle neutralise les forces attractives entre les grains de ciment ainsi que les autres fines et ultrafines. Le processus de défloculation induit une dissociation des flocculats des grains en fractions individuelles, ce qui a pour conséquence, soit une amélioration de la maniabilité sans augmenter le dosage en eau, soit une réduction du rapport eau/ciment conduisant à une augmentation des résistances mécaniques, sans modifier la maniabilité. A même dosage,

leur effet dépend de la réactivité du ciment, des ions en solution dans l'eau interstitielle du béton, de la durée de malaxage et du moment plus ou moins tardif de leur introduction [G. Dreux et J. Fiesta, 1998].

Les plastifiants réducteurs d'eau peuvent être classés d'après leur nature ionique et on trouve les réducteurs de type polysulfonate engendrent des interactions électrostatiques, alors que ceux de type polycarboxylate créent un encombrement stérique du fait de leur structure. Toutefois, quelle que soit leur nature, les superplastifiants apportent sans conteste des améliorations technologiques aux bétons qui les incorporent dans leur formulation. Les plastifiants sont généralement utilisés à des doses comprises entre 0.3 et 0.5 % du poids de ciment afin de modifier ses propriétés à l'état frais et à l'état durci. D'après [G. Dreux et J. Fiesta, 1998] un dosage plus élevé peut donner un effet secondaire de réducteur de prise.

Cette étude repose sur la compréhension des interactions entre le ciment en cours d'hydratation et le superplastifiant conduisant aux changements rhéologiques; aussi essayer de mettre en évidence l'effet de compatibilité et incompatibilité des ajouts cimentaires avec les superplastifiants utilisés et pour finir comparer les performances requises lors de l'incorporations des superplastifiants de deux natures chimique (carboxylates, sulfonates) et deux modes d'actions complètement opposantes (effet électrostatique, effet stérique).

Dans ce qui suit, les superplastifiants sont tout d'abord présentés selon leurs caractéristiques structurales liées à leurs différents protocoles de synthèse. Ensuite, les modes d'action selon lesquels ces adjuvants fluidifient une pâte de ciment et les effets rhéologiques qui en découlent sont décrits. Aussi, les applications des superplastifiants dans la fabrication du béton sont abordées. Pour finir, nous mentionnant les inters apportées par les adjuvants réducteurs d'eau sur le plan économique et environnementale.

2.4.2 Classification et description structurale

La classification des plastifiants réducteurs d'eau est principalement établie d'après la nature des groupements ionique portés par le polymère (anioniques, cationiques ou non

ioniques) et par la façon dont ils engendrent une force répulsive entre les grains de ciment.

Les superplastifiants sont classés en deux catégories selon la nature du groupement anionique. La première est composée des polymères contenant des fonctions sulfonate — SO_3^- et la deuxième des polymères munis de fonctions carboxylate — COO^- .

2.4.1.1. Superplastifiants à base de sulfonates

Ces matériaux sont des polymères anioniques avec des groupes sulfonates SO_3^- à intervalles réguliers. Il existe trois principaux types de superplastifiant à base de sulfonates : les lignosulfonates modifiés, les polynaphtalènes sulfonates et les polymélamines sulfonates. Dans notre recherche nous avons utilisé le superplastifiant Disal qui est de nature polynaphtalène sulfonate, c'est pour cette raison que nous allons décrire que les adjuvants PNS.

- **Polynaphtalènes sulfonates (PNS)** : ce type de superplastifiant a été développé à la fin des années 1960 par la société Kao Soap au Japon après la découverte des propriétés dispersantes exceptionnelles de ces molécules [G.R. Tucker, 1999].

Les PNS sont des polymères organiques, linéaires et anioniques avec des groupements sulfonate — SO_3^- à intervalle régulier. Leur structure chimique est représentée dans la figure 2.19. Ils sont constitués de la répétition d'un même motif de formule : $[-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)]_n$.

Une molécule de PNS comporte des régions hydrophiles, les groupements sulfonates, et des parties hydrophobes, les anneaux benzéniques du naphtalène. Deux types de PNS sont différenciés selon la position du groupement sulfonate : le PNS α et le PNS β (figure 2.19). La forme β , thermodynamiquement plus stable que la forme α , est essentielle pour la fluidification, car la forme α n'a quasiment aucun pouvoir dispersant [C.M. Hirsch, 2005].

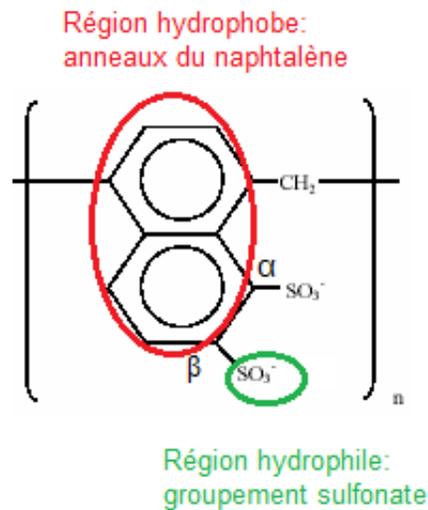


Figure 2.19 Structure chimique des polynaphtalènes sulfonates α et β

Les PNS sont ajoutés à de faibles proportions (0.2 à 2% environ) au béton frais permettent de modifier les propriétés rhéologiques durant une période plus ou moins longue.

L'utilisation de superplastifiant nous permet d'obtenir un béton très liquide pouvant être mis en place sans vibration ni ressuage ou ségrégation [M. El Barrak, 2005].

En tant qu'adjuvant, les PNS peuvent avoir plusieurs fonctions dans un même mélange cimentaire (retardateurs, légèrement entraîneurs d'air). Mais la fonction de base est la fluidification, puisqu'ils provoquent un important gain d'ouvrabilité d'un mélange. La fonction « réducteur d'eau » se manifeste par la réduction du rapport E/C pour une même ouvrabilité. Ceci permet donc d'augmenter les performances mécaniques du mélange.

2.4.1.2 Superplastifiants à base de carboxylates

En 1980, les superplastifiants à base de polycarboxylates ont été mis au point après les polysulfonates et sont pour cette raison communément appelés superplastifiants de nouvelle génération.

La molécule d'un superplastifiant de type polycarboxylate est composée d'une chaîne principale, qui porte les fonctions carboxylates —COO— (plus efficace que les sulfonates) et qui est partiellement estérifiée avec plusieurs chaînes latérales de polyoxyde d'éthylène [V.S. Ramachandran *et al.*, 1998], la formule chimique générale des polycarboxylates est représentée schématiquement sur la figure 2.20.

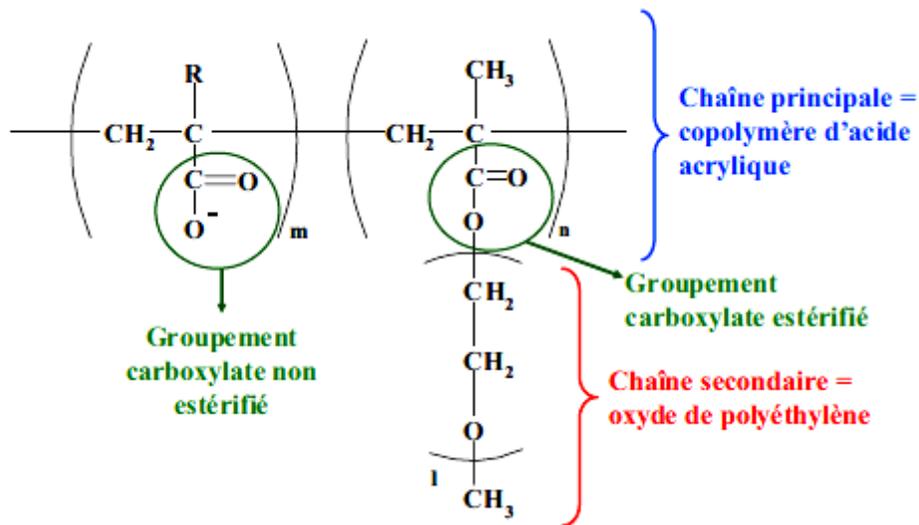


Figure 2.20 Représentation schématique de la formule d'un polycarboxylate, (R= H ou CH₃) [J. Plank et al., 2004]

Les polycarboxylates ont une structure spécifique en forme d'un peigne, c'est pourquoi ces superplastifiants sont souvent qualifiés de polymères de type peigne figure 2.21. Les polycarboxylates présentent une structure chimique modulable par rapport aux polycondensats précédemment définis, ce qui conduit à une large variété de nouveaux produits avec des propriétés très variables [V.S. Ramachandran et al., 1998].

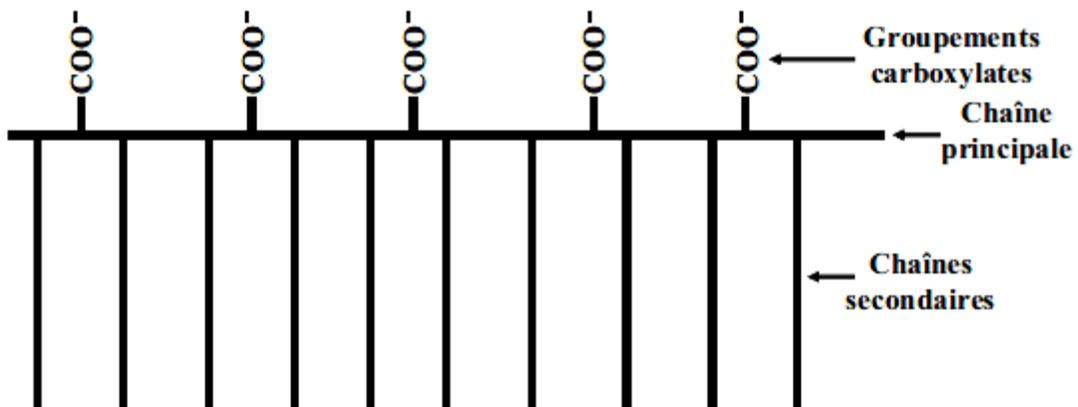


Figure 2.21 Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate, polymère de type « peigne » [C.M. Hirsch, 2005; O. Blask, 2002]

Différentes générations de polycarboxylates sont donc apparues au cours des ans. Ces matériaux peuvent être synthétisés pour des applications précises. Cette propriété a contribué à l'importance acquise par ces produits aux cours des dernières années.

Une famille de polycarboxylate a vu le jour en 2000 et est composée de polymères. Ces derniers peuvent avoir une double action ionique, polymère anionique et polymères cationiques. Ce pouvoir est dû à leur structure qui est formée de chaîne principale portant des fonctions carboxylate et des fonctions amine portée sur leurs chaînes latérales; Ces polycarboxylates se distinguent par leur effet fluidifiant exceptionnel pour des rapports E/C extrêmement faibles allant jusqu'à 0,12. Le domaine d'application de ces matériaux est, par conséquent, la conception de bétons à ultra hautes performances en raison des résistances mécaniques exceptionnellement grandes pouvant être atteintes à un rapport E/C de 0,15. Les polymères organiques entrant dans la composition des superplastifiants sont d'une grande diversité structurale. La façon dont ils vont fluidifier les pâtes de ciment est fortement influencée par le type et la structure des produits utilisés.

2.4.3 Modes d'action des superplastifiants

Les grains de ciment en contact avec l'eau ont tendance à s'agglomérer sous forme d'amas ayant une structure en château de carte, c'est la floculation. Ce phénomène est lié à la présence de charges électriques sur la surface des grains qui tend à piéger un certain volume d'eau à l'intérieur des flocs et empêcher l'eau d'hydrater certaines parties des surfaces des grains de ciment qui se trouvent en quelques sortes soudés les unes aux autres (Figure 2.22)

Les superplastifiants sont donc ajoutés et vont s'adsorber sur les grains fins de ciment ou d'additions en suspension dans l'eau leur conférant une charge qui conduit à une répulsion entre les grains qui sont ainsi défloculés et leur suspension se trouve stabilisée. Dans ce cas, les adjuvants réducteurs d'eau augmentent la surface des grains de ciment qui engendre l'hydratation initiale, ainsi que la quantité d'eau disponible pour l'hydratation. De plus, les charges électrostatiques sont à l'origine du développement autour de chaque grain, d'une gaine formée de molécules d'eau orientées qui empêchent le rapprochement des grains les uns vers les autres et qui ont alors une plus grande

mobilité et l'eau libérée du système floculé devient disponible pour lubrifier le béton et fait croître sa maniabilité [A.M. Neville, 2000].

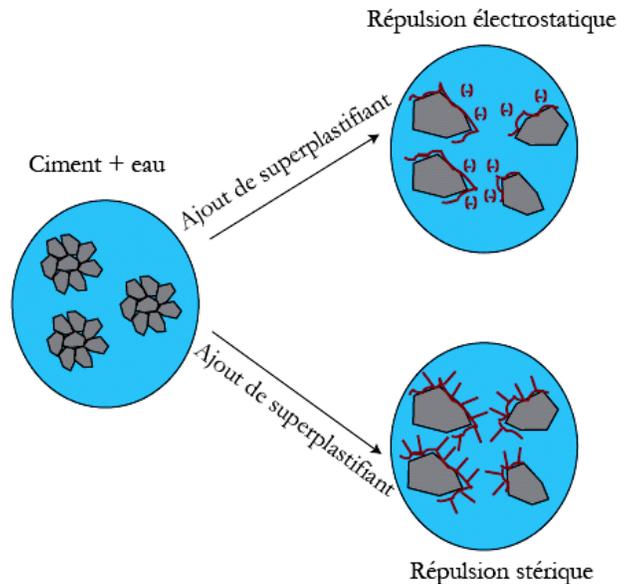


Figure 2.22 Schéma de principe de l'action des superplastifiants sur les particules de ciment dans l'eau [M.H. Noel, 2009]

Le pouvoir fluidifiant des superplastifiants s'exerce par une combinaison de phénomènes physiques se produisant instantanément (à $t = 0$) [C. Jolicoeur et M.A. Simard, 1998; C. Jolicoeur et *al.*, 1994]. Ces processus sont l'adsorption des superplastifiants, la répulsion électrostatique et l'encombrement stérique. La dispersion des particules de ciment par les superplastifiants conduit à une évolution des propriétés rhéologiques des pâtes, mortiers et bétons de ciment.

2.4.3.1 Adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment

L'étude de [R.J. Flatt et F. Houst, 2001] sur des suspensions modèles, montre que seuls les superplastifiants adsorbés contribuaient à la dispersion. Les molécules des adjuvants doivent d'abord s'adsorber à la surface des grains de ciment et, seulement après, elles peuvent exercer leur pouvoir fluidifiant.

[C. Jolicoeur et *al.*, 1994], rapportent que dans leur étude lorsque les molécules organiques des superplastifiants sont introduites dans une suspension d'un matériau cimentaire, une grande partie d'entre elles viennent se fixer à la surface des particules de

ciment (adsorption). Les superplastifiants réduisent les forces attractives d'interactions inter-particulaires de Van der Waals qui existent entre les atomes des différentes particules (figure 2. 23).

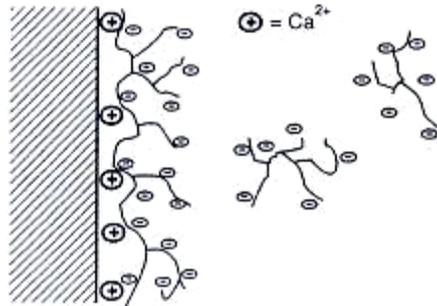


Figure 2.23 Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère à la surface d'une particule [C. Jolicoeur et *al.*, 1994]

Une pâte de ciment peut être envisagée comme une suspension contenant des particules colloïdales dispersées dans l'eau. Les grains de ciment porte des charges électriques à leurs surfaces, lesquelles ont pour origine des imperfections de la structure cristalline, des liaisons dissociées ou des ions adsorbés [G.H. Tattersall et P.F.G. Banfill, 1983; P.C. Kreijger, 1980]. Cette charge confère à la particule un potentiel de surface, appelé potentiel de Nernst et noté Ψ_0 . Les électrolytes, présents dans la phase aqueuse, vont alors former une couche autour de la particule afin de neutraliser ce potentiel électrostatique [R. Tadmor et *al.*, 2002; Stankovich et J. Stankovich, 1996] et stabiliser ainsi la dispersion. Cette couche est appelée la double couche électrochimique. La structure de la double couche électrochimique est décrite ci-dessous d'après le modèle de Stern pour une particule portant une charge de surface positive. Elle est représentée de façon schématique à la figure 2.24.

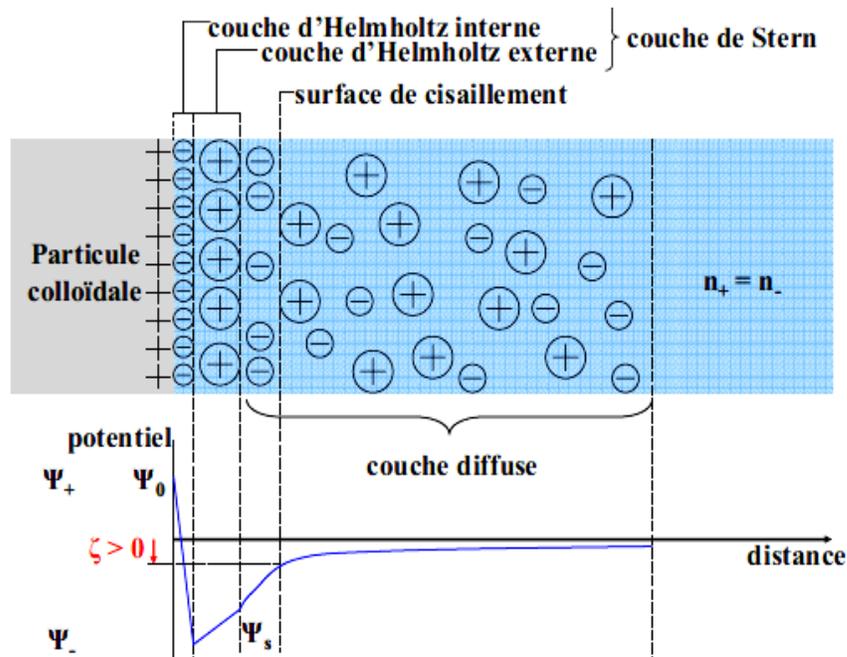


Figure 2.24 Double couche électrochimique d'une particule colloïdale positivement chargée et évolution du potentiel électrostatique [H. Salmang et H. Scholze, 2007]

Une couche fixe de molécules d'eau et d'ions, entourent les particules qui se trouvent en suspensions. L'adsorption des molécules d'eau et d'ions sur les particules se trouvant en suspensions, se fait sous l'effet de l'attraction électrostatique; et donne naissance à une couche autour des particules. Cette couche est appelée couche de Stern, elle-même se compose de deux couches distinctes (figure 2.24): couche d'Helmholtz interne, formée d'anions non solvatés et couche d'Helmholtz externe qui est constituée par une monocouche de cations solvatés. En raison de leur taille relativement importante, les ions ne peuvent pas neutraliser complètement la charge de la particule colloïdale. La compensation est réalisée au sein de la couche diffuse [G.J. Gouy, 1910; D.L. Chapman, 1913]. Dans cette couche, les ions sont mobiles et leurs concentrations évoluent avec la distance, de telle façon qu'à la fin de la couche diffuse, l'électroneutralité est atteinte. L'adsorption des polymères organiques des superplastifiants à la surface des grains de ciment repose sur l'attraction électrostatique entre les groupements anioniques de l'adjuvant ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$) et les domaines positivement chargés de la double couche

électrochimique. Il s'agit ainsi d'un mécanisme de physisorption. Ce processus montre un plateau d'adsorption, lequel est appelé point de saturation de surface [Y.F. Houst et *al.*, 1999] et correspond grossièrement à la quantité de superplastifiant permettant la fluidité optimale.

L'adsorption des superplastifiants est influencée par les caractéristiques physicochimiques du ciment. Il a été rapporté que l'adsorption des polymères est meilleure lorsque la finesse du ciment est élevée [T. Nawa et H. Eguchi, 1992]. Par ailleurs, les différentes phases cimentaires n'adsorbent pas les mêmes quantités de superplastifiant et cela est dû aux valeurs différentes des potentiel ζ . Les phases silicates du ciment C3S et C2S, ont un potentiel ζ négatif de l'ordre de -5 à -10 mV. Par contre, les phases aluminates, C3A et C4AF, ont un potentiel ζ situé entre 5 et 10 mV [K. Yoshioka et *al.*, 2002]. Les superplastifiants négativement chargés ont donc une plus grande affinité pour les phases aluminates.

Le processus d'adsorption, est affecté par les différents paramètres propres aux superplastifiants lui-même du point de vue structural, densité de charge, longueur des chaînes carbonées et groupement anionique. Ces répercussions sur le phénomène d'absorption sont décrites ci-dessous :

- La densité de charges

Plus le nombre de groupement chargé par molécule est important, meilleure est l'adsorption [H. Uchikawa, 1984].

- La longueur des chaînes carbonées

D'après [O. Blask, 2002], les polycarboxylates ayant une longue chaîne principale et de courtes chaînes secondaires présentent l'adsorption la plus importante. D'une part, le nombre de groupes —COO— augmente avec l'allongement de la chaîne principale et, d'autre part, l'encombrement stérique généré par les longues chaînes secondaires peut gêner l'adsorption [O. Blask, 2002].

- Le groupement anionique

L'ancrage des polymères sur les grains de ciment a lieu par l'intermédiaire des groupements anioniques. Selon [C.M. Hirsch, 2005], les groupements carboxylate s'adsorbent plus fortement que les groupements sulfonate.

2.4.3.2 Répulsion électrostatique

L'effet de répulsion électrostatique caractérise principalement les dispersions des particules de ciment par les superplastifiants de type polysulfonate [E. Sakai, 1997; C. Jolicoeur et *al.*, 1994; K. Yoshioka et *al.*, 1997]. Les superplastifiants s'adsorbent à la surface des particules de ciment par des interactions coulombiennes, des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes [C.M. Hirsch, 2005].

L'adsorption de polymères chargés négativement se fait par l'intermédiaire d'ions bivalents Ca^{2+} . La quantité de polymères adsorbés est d'autant plus grande que la masse moléculaire du polymère est élevée et qu'il y'a plus d'ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle. En se fixant sur les grains de ciment, les polymères anioniques changent la charge des particules de ciment, comme le montre la figure 2.25.

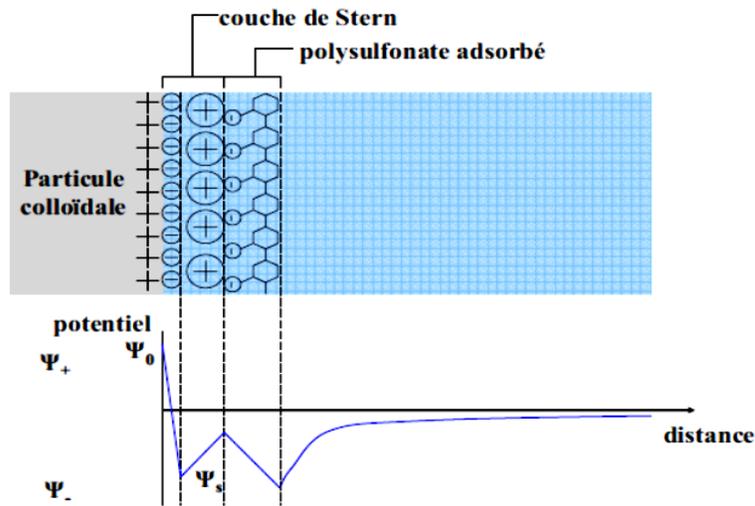


Figure 2.25 Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polysulfonate [J. Plank et *al.*, 2004]

Entre chaque particule de ciment occupé par une molécule de superplastifiant, est créée une force répulsive se forme en raison des charges identiques charge négative qui se repoussent (figure 2.26).

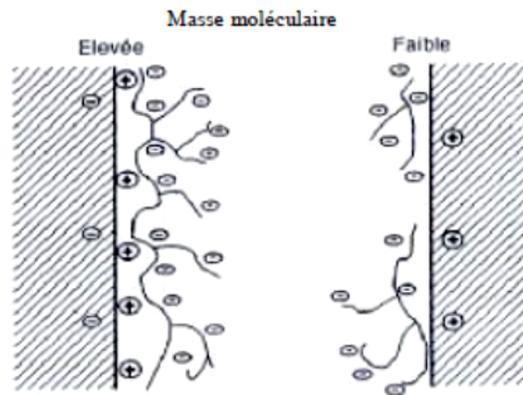


Figure 2.26 Illustration schématique de la répulsion électrostatique entre deux particules [C. Jolicoeur et *al.*, 1994]

Ces forces induisent une forte dispersion des particules et empêche ainsi la coagulation [V.S. Ramachandran et *al.*, 1998]. L'intensité de la force répulsive est intimement liée à la structure moléculaire de l'adjuvant. Dans leur recherche [H. Uchikawa, 1984] ont montré de cette façon que plus le nombre de groupements anioniques est élevé, plus le potentiel ζ est important et donc plus la répulsion est forte. Le processus d'adsorption, est affecté par les différents paramètres propres aux superplastifiants lui-même du point de vue structural, densité de charge, longueur des chaînes carbonées et groupement anionique. Ces répercussions sur le phénomène d'absorption sont décrites ci-dessous.

2.4.3.3 Encombrement entropique

Appelé aussi encombrement stérique, est un autre mode de répulsion créé par les superplastifiants de type polycarboxylate [H. Uchikawa, 1984].

Cet encombrement, nécessite des molécules qu'une partie puisse se placer ou se fixer à la surface des particules et que l'autre partie puisse se déployer dans le liquide en raison de son affinité avec ce dernier. Dans ce cas, lorsque deux particules "chevelues" se rapprochent au point que les chaînes puissent s'interpénétrer, cela provoque une

augmentation de l'énergie du système associée à une force de répulsion entre les deux particules (figure 2.27).

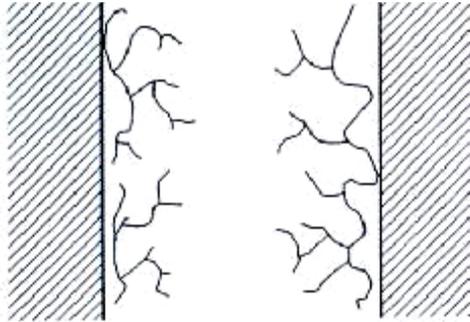


Figure 2.27 Représentation schématique du phénomène de répulsion entropique ou stérique [C. Jolicoeur et *al.*, 1994]

L'adsorption de grosses molécules crée des forces de répulsions, que les molécules de polymères soient chargées ou non. Les chaînes polymérisées ne peuvent pénétrer les unes dans les autres, empêchant ainsi toute floculation. L'effet entropique s'amplifie avec la masse moléculaire et le degré de ramification du polymère [C. Jolicoeur et *al.*, 1994]. L'encombrement stérique apparaît dès que la distance entre les polymères adsorbés est inférieure à deux fois l'épaisseur des polymères [A. Griesser, 2002]. Ce type de répulsion est donc une force purement répulsive, qui n'agit que si les molécules sont très proches [O. Blask, 2002].

[K. Yamada et *al.*, 2001], ont mené une étude comparative des potentiels ζ de pâtes de ciment contenant différents types de superplastifiant. Il est ainsi apparu qu'en présence de polysulfonates, le potentiel ζ est négatif, alors qu'avec des polycarboxylates, le potentiel ζ est nul voire positif. Ces différences ont été expliquées par [J. Plank et *al.*, 2004] à partir de la structure de la double couche électrochimique lors de l'adsorption de polycarboxylates. Une représentation est proposée à la figure 2.28. Cette absorption provoque un élargissement de la couche de diffusion et/ou un déplacement de la surface de cisaillement. Pour de courtes chaînes secondaires, la répulsion engendrée est, dans ces conditions, semblable à celle créée par les polysulfonates. Lorsque les chaînes secondaires s'allongent, le potentiel ζ devient nul puis positif [J. Plank et *al.*, 2004; J. Plank, 2004]. Le potentiel ζ fournit ainsi une évaluation approximative des proportions

électrostatique et stérique dans la dispersion des polycarboxylates. D'après les mêmes auteurs [J. Plank et *al.*, 2004; J. Plank, 2004], la dispersion dépend, par conséquent, de la longueur des chaînes secondaires et de la densité de charges anioniques de la chaîne principale.

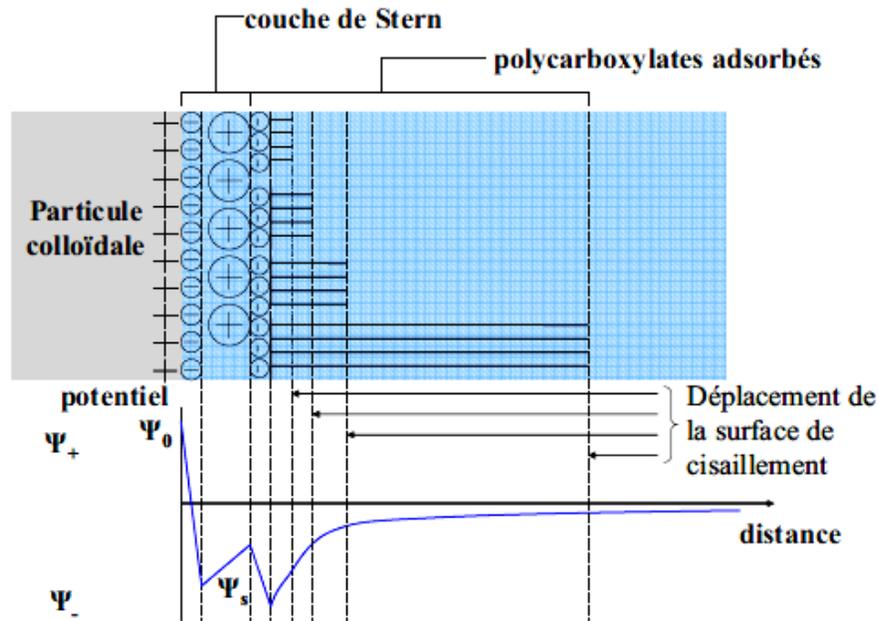


Figure 2.28 Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polycarboxylate d'après [Plank et *al.*, 2004]

2.4.3.4 Effet du polymère en solution interstitielle

Lors de l'ajout de superplastifiant à une pâte de ciment, il reste toujours une quantité de polymère non adsorbé se trouvant dans la solution interstitielle. Cette partie du superplastifiant n'est pas sans conséquence sur le comportement de la pâte [M. Neville, 2007]. En effet, le dispersant va diminuer la tension de surface du liquide interstitielle ce qui facilite la pénétration de bulles d'air. De plus, le polymère, se trouvant dans la solution interstitielle, comprimé entre deux particules va être expulsé de l'espace interparticulaire. La différence de concentration entre cette zone et le reste de la solution va provoquer une floculation de la suspension par déplétion. Cette floculation peut avoir pour conséquence la sédimentation des particules, sous l'action de la gravité.

Pour résoudre ces problèmes de sédimentation des particules de ciment, le choix d'un polymère adaptatif interagissant avec son environnement a été fait. En effet, ce polymère doit permettre :

- tout comme un superplastifiant, une fluidification de la pâte,
- de contrôler la rhéologie de la pâte sous l'effet d'un stimulus externe afin d'éviter la sédimentation des particules.

2.4.4 Applications des superplastifiants dans les bétons

L'apparition des bétons autoplaçants (BAP) et des bétons à hautes performances (BHP) est fortement liée aux progrès réalisés dans le domaine des adjuvants et plus particulièrement celui des superplastifiants (PC) [C. Bury, 2002]. Les superplastifiants permettent en effet de défloculer les grains de ciment. Ils agissent par répulsion électrostatique en neutralisant les charges électriques présentes à la surface des grains et/ou par répulsion stérique en écartant les grains les uns des autres, grâce à des chaînes moléculaires très longues. L'eau initialement piégée entre les floccs est de nouveau disponible pour l'hydratation ou pour fluidifier le mélange.

L'utilisation intensive des différents ciments et superplastifiants dans la confection du béton est devenue une nécessité pour obtenir les performances exigées par les concepteurs. Sous des conditions sévères de bétonnage telles que l'élévation de température, l'ensoleillement et l'intensité du vent, l'obtention de ces performances devient très difficile. Cette difficulté est bien observée pour un béton frais où la perte de maniabilité est vite ressentie à cause de l'évaporation de l'eau de gâchage et de l'accélération de l'hydratation. De plus, l'efficacité de certains superplastifiants se trouve diminuée en présence de certains ciments composés et beaucoup plus vite lorsque le bétonnage s'effectue sous haute température.

Dans ce document et dans un premier temps, il va être expliqué les performances technologiques réalisées dans la fabrication du béton. Dans un deuxième temps, les avantages économiques et écologiques directement et indirectement issus de l'emploi des superplastifiants sont présentés.

2.4.4.1. Performances des superplastifiants dans le domaine du génie civil

L'emploi des superplastifiants permet de nombreuses améliorations techniques et technologiques tout au long du processus de fabrication du béton. La maniabilité élevée associée à une bonne cohésion du matériau facilite les différentes étapes de la mise en œuvre du béton.

Pour augmenter la maniabilité d'un béton, le dosage normal des superplastifiants est compris entre 1 et 3 litres par mètre cube de béton, pour des superplastifiants sous forme liquide contenant 40 % de matériaux actifs. Lorsque les superplastifiants sont utilisés pour réduire la teneur en eau du béton, leur dosage est beaucoup plus élevé et se situe entre 5 et 20 litres par mètre cube de béton.

[V.H. Dodson, 1990], a aussi observé que la réduction d'eau augmente en général avec le dosage en plastifiant, mais dépend aussi de la teneur en C3A du ciment, de la teneur en alcalins du ciment, du dosage en ciment, ainsi que de la surface spécifique du ciment et de la nature du sulfate de calcium utilisé lors du gypsage du ciment. Le pourcentage de réduction d'eau augmente linéairement avec le pourcentage d'extrait sec des bétons à même quantité de ciment. Ceci montre la prépondérance de l'effet de surface dans le mode d'action du réducteur d'eau utilisé. Le pourcentage de réduction d'eau diminue linéairement avec la teneur en C3A dans le ciment, et donc, plus le ciment contient du C3A et moins le réducteur d'eau est efficace. Ceci est expliqué par le fait qu'un certain nombre de molécules du réducteur d'eau se combinent avec le C3A pour former des composés organo-minéraux et ne contribuent plus à la dispersion des grains de ciment. La teneur en alcalins tend à réduire l'efficacité des réducteurs d'eau, mais cet effet n'est pas très important. Le pourcentage de réduction d'eau diminue avec l'augmentation du dosage en ciment. Ceci peut être expliqué par le fait que le sulfate de calcium se dissout de plus en plus difficilement dans une eau de gâchage de plus en plus chargée en ions de toutes sortes.

En effet, [E.H. Kadri, 1998] rapporte dans son étude sur l'ouvrabilité des bétons à hautes performances, que la composition chimique du ciment et en particulier la teneur en C3A, joue un rôle majeur sur la consistance du béton en absorbant les molécules de

superplastifiants En effet, les ciments à faible teneur en C3A ont un effet favorable sur la diminution du dosage de saturation et sur la perte d'ouvrabilité au cours du temps. D'autre part, il a montré que parmi les 3 superplastifiants considérés, le naphthalène sulfonaté était supérieur en termes de dosage de saturation et maintien de la consistance du BHP au cours du temps.

Aussi, [A.M. Pallière, 1980] s'est intéressé à l'influence de la finesse du ciment sur l'effet des fluidifiants. L'étude a démontré que ces fluidifiants agissent sur la fraction granulaire 5/20 μm du ciment qui est principalement concernée par les phénomènes de floculation et défloculation.

[E. Hanna et *al.*, 1989] ont vu dans leur étude sur le maintien de la maniabilité des pâtes de différents ciments contenant 1 % et 2 % de naphthalène, que plus la finesse Blaine du ciment est élevée, plus faible est l'effet fluidifiant.

Plusieurs études du comportement rhéologique ont été faites afin de déterminer le dosage optimal en superplastifiant, en mesurant l'étalement au mini cône ou l'écoulement au cône de Marsh. Les courbes obtenues pour différents dosages en superplastifiants, présentent une cassure très nette lorsque l'on atteint un certain dosage.

Cette cassure est appelée point de saturation [F. De Larrardet *al.*, 1996], et au-delà de ce point, il est inutile de rajouter du superplastifiant parce que la fluidité du coulis ne peut plus être améliorée et un dosage excessif risque de retarder indûment le durcissement du béton et de créer un phénomène de ségrégation.

En l'absence de superplastifiant, les particules de ciment s'agglomèrent en raison des charges opposées présentes à leur surface. Ce phénomène va se traduire par un seuil d'écoulement au niveau des propriétés rhéologiques. En présence de superplastifiant, les polymères organiques vont limiter l'agglomération des grains, ce qui aura pour conséquence une diminution voire une suppression du seuil d'écoulement [J. Rickert, 2005]. De plus, lors de la dispersion des particules, la structure floculée va se dissoudre et l'eau retenue à l'intérieur va être libérée, de telle façon qu'elle pourra à nouveau contribuer à l'écoulement. La figure 2.29 reprend les effets des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment.

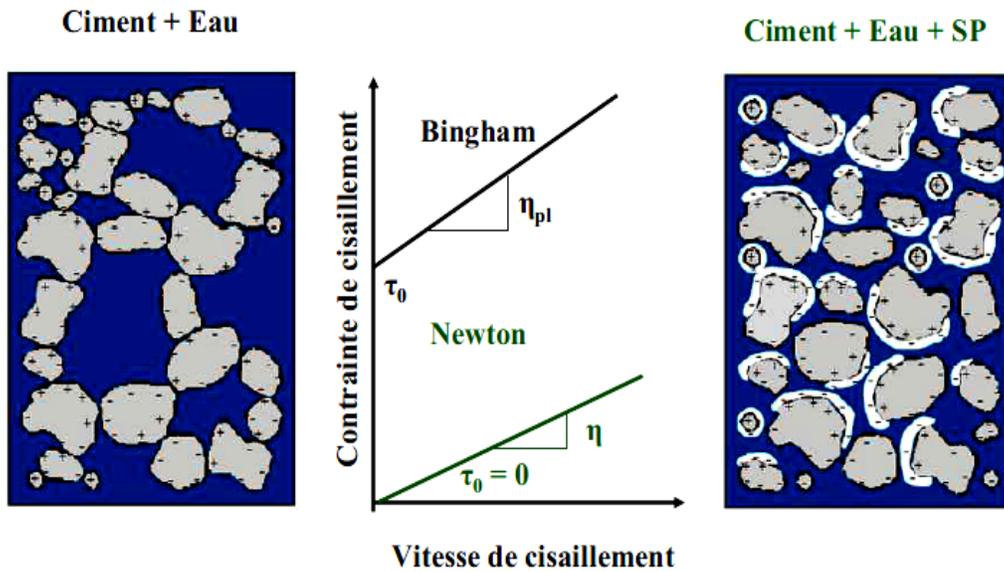


Figure 2.29 Effet des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment [J. Rickert, 2005]

[M. Samar et *al.*, 2011], rapportent dans leurs résultats que l'écoulement augmente et tend vers un écoulement newtonien avec l'augmentation en pourcentage des adjuvants jusqu'à atteindre les points de saturation (1,75%, pour le PNS, 2,5% pour le PMS, et 1,25%, pour le PCP). A ce point-là, la pâte s'écoule sans le moindre effort, entraînant la diminution du seuil d'écoulement (contrainte seuil).

De même, [M. Samar et *al.*, 2011] ont démontré qu'il y a une relation inverse entre le pourcentage en superplastifiant et la viscosité de la pâte, cet effet est dû à l'effet dispersant des superplastifiants qui s'adsorbent à l'interface des grains du ciment créant ainsi des forces répulsives entre les particules, réduisant ou éliminant carrément l'adhésion entre les particules voisines. Le polycarboxylate se dénote d'une meilleure efficacité rhéologique par rapport aux PNS et PMS, avec une concentration de 1,25%, seulement, l'écoulement de la pâte est presque newtonien (c'est le point de saturation) entraînant la diminution du seuil d'écoulement.

Aussi, l'effet bénéfique des PMS est observé sur les résultats des résistances mécaniques 47MPa (tableau 2.2). Le contrôle des propriétés du béton à l'état frais s'explique par la bonne fluidité des mélanges et l'absence de ségrégation, qui sont dues à l'incorporation

de superplastifiants qui défloculent les grains de ciment, et le volume important de la pâte (ciment + pouzzolane), qui sépare les gros grains en diminuant les frottements entre eux [M. Samar et *al.*, 2011]. A la lumière des résultats obtenus on peut donc conclure que les propriétés des bétons autoplaçants à l'état frais ainsi qu'à l'état durci, dépendent de la nature du superplastifiant, la composition minéralogique, la finesse du ciment utilisé, la granulométrie des granulats et le type d'ajout fin incorporé.

Tableau 2.2 Caractéristiques physicomécaniques des BAP à l'état frais
[M. Samar et *al.*, 2011]

Comp	SP %	E / C+P	stab tamis (%)	Etal't (cm)	Rc (28j) (MPa)
BAP + PNS	1,75	0,31	1	72	39
BAP + PCP	1,25	0,31	1,5	73	41
BAP + PMS	2,5	0,31	1	72	47

Dans le même contexte, [I. Aiad, 2003] a montré en étudiant l'influence du temps d'introduction des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment, que les superplastifiants à base de naphthalène et de mélamine augmentent les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment à court et long termes et que la réduction de la contrainte d'écoulement et la viscosité plastique dépend de la composition du ciment et du temps d'introduction du superplastifiant dont le temps optimal était de 10 à 15 min après le début du malaxage.

Par ailleurs, l'influence du type et du dosage en superplastifiant sur la fluidité des mortiers de [S. Chandra et J. Bjornstrom, 2002] ont montré que les superplastifiants ont des effets différents sur le comportement rhéologiques des mortiers, même s'ils sont de la même famille. Ceci est dû à leur composition de synthèse qui influence leur poids moléculaire et leur configuration chimique. La fluidité des mélanges cimentaires augmente avec le dosage en superplastifiants, cette augmentation de la fluidité des mortiers est induite par l'adsorption du superplastifiant sur les particules de ciment qui

retarde le processus d'hydratation du ciment. Pour conclure cette étude, les auteurs [S. Chandra et J. Bjornstrom, 2002] ont établi l'ordre d'efficacité des superplastifiants comme suit : superplastifiant à base d'acide carboxylique, de lignosulfonates, de naphthalène sulfonate et de mélamine sulfonate.

[P. Thermkhajornkit et T. Nawa, 2004], ont avancé en étudiant la fluidité des pâtes de ciment contenant un superplastifiant à base de naphthalène sulfonaté, que l'introduction du superplastifiant entraîne une réduction de la contrainte d'écoulement qui tend vers zéro, mais la plasticité ne diminue pas beaucoup. Dans ce cas la pâte de ciment va avoir une bonne fluidité sans engendrer de ségrégations.

D'un autre point de vue, lorsque de l'utilisation des superplastifiants à très forts dosages, [P.C. Aitcin, 1990] a montré que leur effet enveloppant peut retarder quelque peu l'hydratation des grains de ciment quel que soit la nature du superplastifiant, le type de ciment ou la dimension moyenne de ses grains. En outre, il a mis en évidence l'allongement de la période dormante en étudiant l'évolution de la chaleur dégagée lors de la réaction d'hydratation et a montré que plus le dosage en superplastifiant est grand et plus l'effet retardateur est prononcé.

De par leur fort pouvoir dispersant [P. C. Hewelt et R. Rixom, 1977; K. Hattori, 1979; A. Meyer, 1979], les superplastifiants rendent possible la confection de bétons fluides avec des rapports E/L inférieur à 0,30. La taille et le volume des pores sont ainsi réduits, rendant les pâtes de ciments plus denses, ce qui améliore considérablement la résistance à la compression et la durabilité du béton.

Comme le principal effet des adjuvants réducteur d'eau est la dispersion des grains de ciment entraînant l'augmentation de la surface disponible des grains pour l'hydratation ; cette dernière progresse à une plus grande vitesse les premiers instants, d'où une augmentation de la résistance du béton adjuvanté. Une répartition plus uniforme du ciment pourrait elle aussi contribuer à l'augmentation de la résistance, car le processus d'hydratation est amélioré [M. E. Prior et A.B. Adams, 1960]. Ceci est particulièrement perceptible dans les bétons à jeunes âges, mais peut se prolonger sous certaines conditions [B. Foster, 1960]. Bien que les adjuvants réducteurs d'eau influencent la

vitesse d'hydratation du ciment, la nature des produits hydratés reste inchangée, de même que la structure de la pâte de ciment hydratée [P.C. Hewelt, 1988].

[E. Sakai et *al.*, 2006], ont montré en étudiant l'influence des superplastifiants sur l'hydratation du ciment et la microstructure du ciment durci, que l'hydratation du ciment portland n'était pas influencée par l'addition de superplastifiants en dernier lieu. Ceci suppose que c'est en relation avec la dispersion des particules de ciment et par conséquent avec la structure des pores du matériau à l'état frais avec superplastifiants. Il a été montré que le volume des pores du ciment durci avec les superplastifiants à base de naphthalène et Lignosulfonate est plus grand que celui avec superplastifiants à base de polycarboxylates.

Selon [M. Palacios et F. Puertas, 2005], les résistances mécaniques et la durabilité des bétons sont augmentées du fait de la faible porosité du matériau produit avec un volume réduit d'eau de gâchage. Les différents superplastifiants (LS, PNS, PMS et PC) présentent des performances différentes lorsqu'ils sont utilisés en présence d'un même ciment. Les réductions d'eau maximales selon la nature des polymères dispersant sont de 20, 30, 30 et 40% respectivement. La supériorité des superplastifiants de type polycarboxylate y apparaît clairement.

Par ailleurs, plusieurs travaux de recherche montrent que l'effet de l'adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment qui influence par la suite leurs charges et conduit à un effet soit de dispersion soit de floculation. [J. Plank et C. Hirsch, 2007], ont montré en étudiant l'impact du potentiel zêta sur l'adsorption des superplastifiants pour l'hydratation des phases de ciment, qu'un potentiel zêta positif est nécessaire pour assurer une grande adsorption du superplastifiant. Par conséquent, l'adsorption des superplastifiants sur un grain de ciment hydraté s'effectue à l'endroit de l'ettringite cristallisée avec un potentiel zêta positif, ce qui conduit à une structure de forme mosaïque du grain de ciment hydraté avec une distribution inégale des molécules du polymère (figure 2.30)

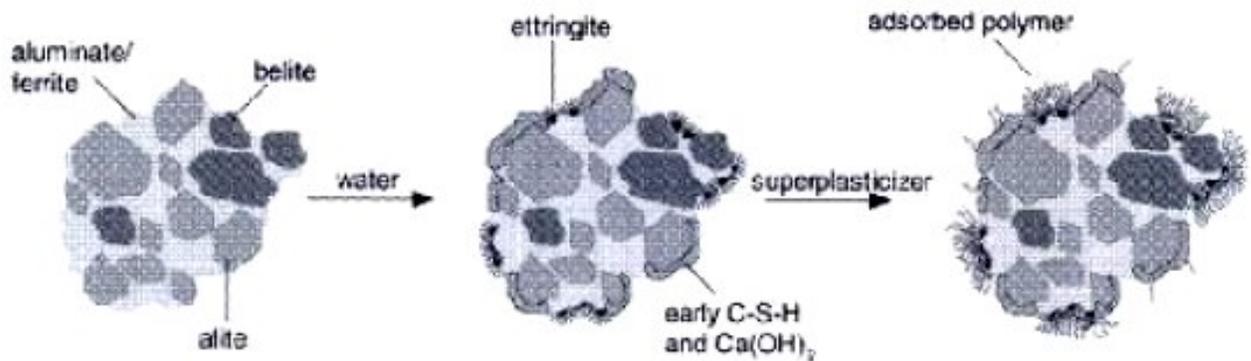


Figure 2.30 Représentation schématique de la section transversale d'un grain de ciment hydraté montrant la distribution inégale d'un polymère sur sa surface [J. Plank et C. Hirsch, 2007]

[P. Thermkhajornkit et T. Nawa, 2004], ont également avancé que lorsque le superplastifiant est adsorbé à la surface des particules de ciment, il change le signe du potentiel zêta de la surface des particules qui devient négatif et en augmente la valeur absolue. Dans ce cas, les particules de ciment ayant le même signe du potentiel zêta, se repoussent électrostatiquement.

Les contributions et le besoin de l'utilisation des superplastifiants dans les bétons en présence d'additions minérales émisions ont été considérées par d'autres auteurs tels que [A Bessa-Badreddine, 2004] qui montre que le besoin en adjuvant des mortiers nécessaire pour s'affranchir de l'effet granulaire des additions minérales dépend en premier lieu de la quantité et de la finesse, de l'ajout incorporé, indépendamment du type de ciment. Ainsi, les additions fines dont la dimension des particules est micrométrique et la surface spécifique limitée à 3.5 m²/g, permettent une diminution du besoin en adjuvant alors que les additions ultrafines augmentent le besoin en adjuvant.

[H. Uchikawa et *al.*, 1987] ont étudié aussi l'influence des superplastifiants et de certaines additions minérales sur le comportement des mélanges cimentaires, que l'ajout de superplastifiant à base de naphthalène produit une très grande dispersion de toutes les particules de ciment dans la solution aqueuse et que les additions minérales se dispersent bien sans trop flocculer au sein de la pâte de ciment.

Il faut signaler que l'utilisation de la fumée de silice nécessite obligatoirement l'ajout d'un superplastifiant qui aura comme fonction la défloculation des grains de ciment et

des particules de la fumée de silice. Sans superplastifiant, l'ajout de la fumée de silice au béton conduit pour une même maniabilité à une augmentation de la demande en eau. Car les ions de calcium Ca^{+2} , libérés lors de l'hydratation du ciment, ancrent les particules de fumée de silice entre elles et forment une structure rigide s'apparentant à un gel ; cette structure diminue fortement la maniabilité du béton [H. Gaher, 2004].

[F. Aladdine, 2009] a réalisé une étude sur des bétons ternaires proportionnés avec 20% de la poudre de verre et incorporant 5% de la fumée de silice, 8% de métakaolin et 12% de laitier et sur des bétons binaires formulés avec un rapport E/L de 0,40 et incorporant 20% de poudre de verre. Suite à cette étude, le béton binaire nécessite le même dosage en superplastifiant que le béton témoin pour avoir un affaissement donné. Par contre, les mélanges ternaires indiqués ci-dessus nécessitent un dosage en superplastifiant plus élevé que celui du témoin. Ayant une surface spécifique élevée de l'ordre de $20 \text{ m}^2/\text{g}$, la fumée de silice et le métakaolin augmente grandement la demande en eau. Des mélanges binaires incorporant 20% et 30% de la poudre de verre ont un dosage en superplastifiant de 14% inférieur à celui de témoin [A. Zidol, 2009].

Ceci est attribué à l'augmentation de la demande en eau du métakaolin et la surface spécifique élevée de la fumée de silice, ainsi que celle du laitier.

2.4.4.2 Intérêts des superplastifiants sur le plan économique et environnemental

Plusieurs recherches ont démontré l'intérêt d'une part, de l'utilisation des superplastifiants sur le plan technologique. D'une façon générale ces adjuvants permettent la production de bétons avec des propriétés d'écoulement spéciales tel que le béton autoplaçants. Aussi, ils permettent la production de mélanges de béton avec de très faibles rapports eau / ciment, tout en atteignant des très hautes résistances et une très bonne durabilité.

D'autre part, l'utilisation des superplastifiants contribue, directement et indirectement, à la réduction des coûts économiques et environnementaux de la production des bétons [F. Perche, 2004] et les avantages obtenus sont les suivants :

- Valorisation des coproduits industriels

La valorisation peut être directe ou indirecte. Pour le premier volet, on note que la fabrication des lignosulfonates modifiés est faite à partir de produits résiduels de l'industrie du papier.

D'une façon plus indirecte, d'autres matériaux ont pu être utilisés lors de la fabrication du béton grâce à l'essor des superplastifiants. Une partie du ciment est remplacé par des additions minérales, toutes produites dans une autre branche industrielle [N. Spiratos et *al.*, 2003; P. KMehta, 1998]. Ces coproduits industriels n'auraient pas été aussi facilement valorisés en matériau de construction sans les superplastifiants, ainsi, la valorisation de ces sous-produits industriels est ici directement liée à la production de superplastifiants.

- Baisse de la consommation d'eau

La contribution directe de la réduction d'utiliser l'eau en ajoutant les superplastifiant peut se révéler décisive, dans les cas de construction d'ouvrage en béton dans les pays en voie de développement, où l'acheminement de l'eau est souvent problématique. Vu que l'emploi de ces produits, lors de la fabrication d'un béton, permet de diminuer la quantité d'eau de gâchage nécessaire. Cette économie, qui peut aller jusqu'à 30 %, représente près de 300 millions de mètre cube d'eau par an [N. Spiratos et *al.*, 2003].

- Diminution des émissions de CO₂

La consommation de ciment portland est diminuée lorsqu'il y a substitution du ciment par des ajouts cimentaires. Ainsi, les superplastifiants participent indirectement à la réduction des émissions de CO₂ associées à la fabrication du ciment Portland. La production annuelle de ciment portland se monte à 2 milliards de tonnes et répand à peu près la même quantité de CO₂ dans l'atmosphère. Remplacer 20 % du ciment revient à abaisser de 200 millions de tonnes les émissions annuelles de CO₂ [N. Spiratos et *al.*, 2003]. Cependant, la fabrication des superplastifiants engendre également une émission de CO₂, laquelle ne doit pas être omise dans le bilan global.

- Économies d'énergie

Les superplastifiants donnent lieu, indirectement, à une limitation de l'énergie consommée pour la fabrication du ciment (broyage, clinkérisation, etc.). En revanche, ils contribuent directement à diminuer les énergies dépensées pour la mise en œuvre du béton (malaxage, pompage, vibration) en lui conférant une fluidité élevée pendant une période de temps prolongée.

Les superplastifiants apportent des avantages et des améliorations dans la majorité des secteurs de la production du béton. Ces matériaux seront donc vraisemblablement de plus en plus utilisés dans le futur. Une bonne compréhension des mécanismes d'interaction entre le ciment et ces polymères organiques est donc indispensable pour se prémunir des cas d'incompatibilité.

2.5 Définition et classification des nanomatériaux

2.5.1 Introduction

Bien qu'il ait bien souvent une application macroscopique, les propriétés mécaniques et de durabilité passe par une structuration du béton à l'échelle microscopique, voire nanométrique. La recherche s'accélère pour faire émerger une nouvelle génération de bétons [K. Sobolev K et S.P. Shah SP, 2008; M. Collepardi et *al.*, 2004].

Cependant si le béton passe à la nano, les problèmes environnementaux restent macro, 7 milliards de m³ de béton sont consommés chaque année dans le monde et leur emploi nécessite toujours une colle-le ciment- dont la fabrication est énergivore. Une piste de recherche consiste donc à trouver des substituants au ciment comme les cendres volantes, la fumée de silice qui est un réemploi des déchets des industries e, de façon à recycler le matériau; un énorme chantier en perspective. Les dimensions des nanoparticules sont plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent la majorité des phénomènes physiques, ce qui leur confèrent des propriétés uniques. Les propriétés des nanoparticules (physiques ou chimiques) peuvent être totalement différentes de celles des mêmes produits ayant des dimensions plus importantes.

Les nanotechnologies contribuent à améliorer les propriétés mécaniques du béton, notamment la manière dont il se déforme, réagit au temps et au climat. Elles ont un impact social, humain et environnemental important. Les effets positifs se retrouvent d'abord sur chantier, plus silencieux car mobilisant moins de machine (béton plus liquide) et plus confortable pour les ouvriers. Dans l'environnement urbain, avec des constructions plus harmonieuses et plus esthétiques (béton lisse, coloré), à l'échelle planétaire, grâce à une nouvelle gestion des problèmes de ressources énergétiques (inertie thermique du béton réduisant ainsi les couts et les émissions des gaz à effet de serre liés au chauffage et à la climatisation).

Ainsi, la microstructure du béton dicte ses propriétés aux bâtiments. Le béton a du caractère et ne s'improvise plus. Des chercheurs talentueux du monde entier repoussent les frontières de la connaissance et étudient chaque jour la nanotechnologie du béton incorporant des nanopoudres [I. Campillo et *al.*, 2003; A. Nazari, 2011].

2.5.2 Définition

Le nanomatériau, est défini comme étant un matériau pour lequel au moins l'une des phases qui le compose a des dimensions inférieures à 100 nanomètres et qui par sa taille, présente des propriétés spécifiques. [P. Costa, 2001].

2.5.3 Classement des nanomatériaux

Selon les dimensions des nanomatériaux, on va être capable de les classer; ces dimensions varient de 0, 1, 2 à 3 de la phase ou des phases nanométriques [G. Cao, 2004; AFSSET, 2006]. Quand un matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace cela signifie qu'il a une dimension 0, et n'a en conséquence aucune dimension micro ou macro métrique (figure 2.31). Ceci correspond à la définition d'une nanoparticule

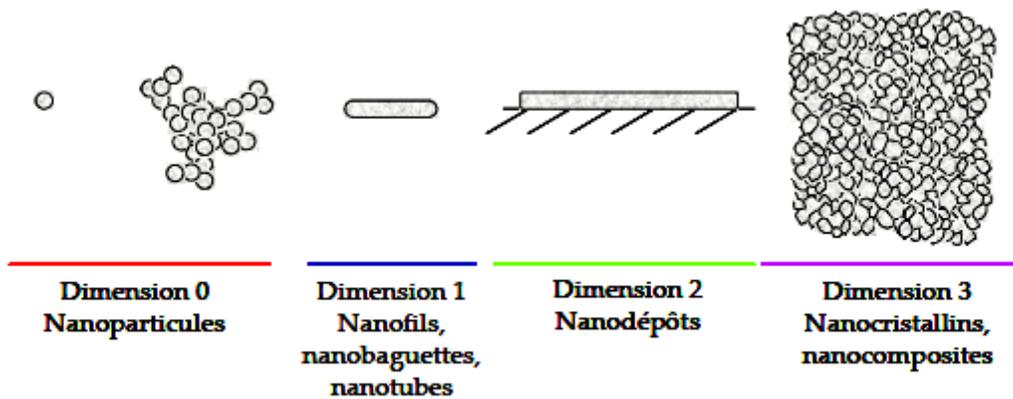


Figure 2.31 Type de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques

Les nanoparticules reçoivent aussi le nom d'ultrafines lorsqu'elles sont dans un gaz ou en état de poudre. Elles peuvent être isolées ou s'associer entre elles pour former des agglomérats nanostructures. Elles peuvent se déposer sur une surface, en suspension dans un gaz ou liquide, ou en état de poudre. Dans ce dernier cas on parle de nano poudres ou poudre nanostructurée [Cours de chimie des colloïdes, 2012].

2.5.4 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

Les propriétés physiques des nanomatériaux diffèrent de loin de celles des matériaux de la même substance possédant une structure à échelle non nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux, dans plusieurs secteurs tels que : l'environnement, l'énergie, la chimie, l'électronique, le verre et les articles en verre, les céramiques et matériaux de construction [Développement et conseil, 2004].

2.5.4.1 Atomes et énergie de surface

Le rapport surface – volume augmente au moment où la taille des particules diminue, ce qui implique une augmentation à l'échelle nanométrique de la fraction d'atomes se trouvant à la surface. A titre d'exemple, la figure 2.32 représente le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface

accroît d'une façon considérable en dessous de 10 nm; ce qui signifie qu'il y a augmentation de l'énergie de surface lorsque la taille des particules diminue (rapport inverse entre énergie de surface et taille des particules)

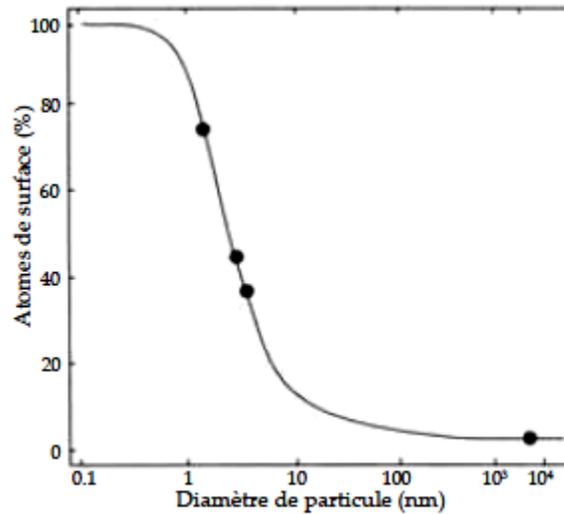


Figure 2.32 Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium [G. Cao, 2004]

Cette énergie de surface élevée mène à une relaxation de surface [G. Cao, 2004] c'est-à-dire que les atomes en surface se déplacent afin de réduire l'énergie globale du système (figure 2.33). Cette relaxation induit une transformation de la structure cristalline, mesurable uniquement pour des particules de petite taille. Pour les particules de titanate de baryum (BaTiO_3) à diamètre inférieure à 5 nm, il a été observé qu'il passe d'une structure tétragonale à une structure orthorhombique [G. Cao, 2004].

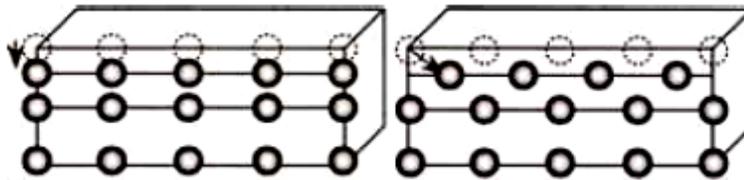


Figure 2.33 Schéma de deux relaxations de surface : déplacement vers l'intérieur (gauche); déplacement latéral (droit) [G.Cao, 2004]

Un autre moyen de réduire cette énergie de surface est la restructuration de surface. Cette dernière, consiste à ce que les atomes en surface ayant plus d'une liaison en défaut par rapport aux atomes de l'intérieur se combinent entre eux, figure 2.34).

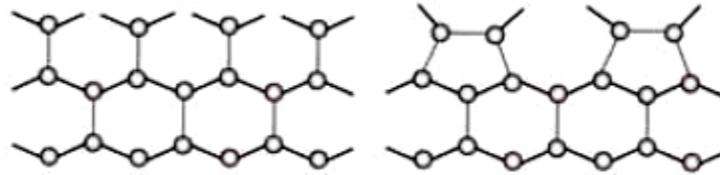


Figure 2.34 Restructuration de surface du plan cristallin $\{1\ 0\ 0\}$ du silicium: surface originale (gauche) ; surface modifiée (droit) [Cao, 2004]

Lorsque plusieurs nanoparticules sont présentes dans le milieu, d'autres phénomènes supplémentaires peuvent se dérouler [G.Cao, 2004] :

- **Le frittage** : c'est un remplacement des interfaces solide – fluide par des interfaces solide-solide (moins énergétiques); et a lieu qu'à des températures élevées, à partir de 70% du point de fusion.
- **Le mûrissement d'Ostwald** : consiste à la croissance des particules les plus grosses au dépend des plus petites, qui vont disparaître en vertu d'une différence de solubilité. La différence de solubilité qui justifie le mûrissement d'Ostwald est expliquée par l'équation de Kelvin. Celle-ci met en évidence l'augmentation de la pression de vapeur (ou de la solubilité) lorsque la taille de la particule diminue. Un corollaire est la diminution du point de fusion pour une pression donnée.
- **L'agglomération** : cette dernière consiste à la création de liaisons physiques ou chimiques entre les particules. L'intensité de ces liaisons dépend fortement de la taille des particules liées; plus elles sont petites, plus leur interaction est forte. Selon la force des interactions, il est possible de différencier entre agrégats et agglomérats [R.J.Aitken et *al.*, 2004] :

Un agglomérat, est une association de particules unies par des forces faibles de diverses natures (Van der Waals, électrostatique, de capillarité).

Un agrégat, est une association de particules où l'intensité des forces est beaucoup plus importante que dans les agglomérats, de sorte qu'il devient difficile de séparer les particules les constituant.

2.5.5 Technologie des nanoparticules

2.5.5.1 Introduction

Durant la seconde moitié du siècle précédent, les termes nanoscience et nanotechnologie n'étaient pas encore familièrement utilisés comme aujourd'hui.

De nos jours, la technologie de nanoparticules, qui couvre la synthèse, le processus, la caractérisation et l'application des nanoparticules, attire une attention considérable en raison d'une grande variété de potentiel et d'application pratique. En cas général, les propriétés distinctives des nanoparticules sont significativement différentes de celles des matériaux en vrac. Dans le domaine du ciment et du béton, l'application de la nanotechnologie est devenue un sujet clé durant la dernière décennie; et par conséquent, la technologie des nanoparticules a commencé à jouer un rôle aussi important.

La performance du béton dépend fortement de la taille des nanomatériaux solides tels que les particules de C-S-H ou bien des vides telles que la porosité du gel dans la matrice cimentaire et la zone de transition à l'interface de la pâte de ciment collée avec le renforcement global. Les propriétés affectées par les nanoparticules sont les résistances, la durabilité et le retrait.

2.5.5.2 Nanoparticules dans l'industrie du béton

Peu d'études ont été réalisées sur les nanotechnologies dans la production du béton. Les études les plus couramment réalisées sur l'incorporation des nanoparticules dans le ciment et béton, ont été sur les nano-oxydes tels que SiO_2 , Fe_2O_3 et CaCO_3 .

Dans leurs étude [S.I. Zaki et K.S. Ragab, 2009] ont montré que la nanosilice est un produit sphérique dont les diamètres varient de 1 à 50nm avec une structure amorphe prévoyant une bonne réactivité de cette poudre lors de son activation. De même, l'ajout de 0.5% des nanosilices s'est avéré significatif sur l'amélioration de l'hydratation de la pâte cimentaire et que les observations au MEB de la microstructure des bétons avec les nano SiO_2 révèlent une formation dense et compacte des produits d'hydratation C-S-H.

Ces mêmes auteurs remarquent que l'incorporation de tels produits a un effet bénéfique sur la performance des résistances en compression des bétons à partir de 28 jours jusqu'à un an d'hydratation, et que le taux optimal de nanosilices est de 0.5% en poids de la teneur en matière à base de ciment. Au final, cette même étude rapporte que l'utilisation du superplastifiant polycarboxylate dans les bétons avec nanosilices donne un niveau de résistance de 43 à 48 % plus élevé que ceux contenant le superplastifiant lignosulfonate, cela est dû à l'amélioration de l'activité de la nanosilice en présence du superplastifiant de type polycarboxylate. Une autre étude sur l'application de superplastifiant avec des nanosilices à dosage de 1.3% en poids des matériaux cimentaires a montré qu'il y a augmentation des résistances en compressions des bétons de 100 à 150% à l'âge de 7 et 28 jours [M.G. Ferrada et *al.*, 2003]. Aussi cette même recherche, démontre que l'utilisation de l'ajout nanométrique de fumée de silice contribue à améliorer dès un âge précoce les performances des résistances en compression jusqu'à deux fois plus que les résistances du béton témoin à 7 et 28 jours de murissement.

Sur la base des données de [K. Sobolev and M.G. Ferrada, 2005; M. Collepardi et *al.*, 2002], l'action bénéfique des nanoparticules sur la microstructure et la performance des matériaux cimentaires peut être expliquée par les facteurs suivants:

La bonne dispersion des nanoparticules augmente la viscosité de la phase liquide, aidant à suspendre les grains de ciment et les agrégats et améliore ainsi la maniabilité, la ségrégation et les performances mécaniques du système;

Les nanoparticules remplissent les vides entre les grains de ciment, ce qui entraîne l'immobilisation de l'eau libre (effet de remplissage);

Les nanoparticules bien dispersées agissent comme des centres de cristallisation de Ca (OH)₂ et de C-S-H (effet de nucléation), accélérant ainsi l'hydratation;

Les nanoparticules participent aux réactions pouzzolaniques, ce qui entraîne la consommation de Ca (OH)₂ et la formation d'un C-S-H supplémentaire;

Les nanoparticules améliorent la structure de la zone de contact des agrégats, entraînant une meilleure liaison entre les agrégats et la pâte de ciment.

Dans une autre étude [J. Byung-Wan et *al.*, 2007], portant sur l'influence des silices à échelle micrométrique et nanométrique des fumées de silice, il a été montré que l'utilisation des nanosilices dans la technologie des mortiers affecte la cinétique et accélère l'hydratation de la pâte cimentaire de façon significative, car l'addition de 10% de nanoparticules augmente la quantité de chaleur dégagée au cours de la prise et du durcissement des mélanges, et il a été noté des quantités de chaleurs de 245.5, 235.7 J/g et 231.1 J/g pour nanosilices, fumées de silice et contrôle respectivement. Ces observations sont le résultat de la grandeur des surfaces spécifiques des nanosilices par rapport aux fumées de silice traditionnelles. La vitesse de la réaction pouzzolanique est proportionnelle à la quantité de surface disponible pour la réaction. Les résultats expérimentaux montrent que les résistances à la compression des mortiers avec des nano-SiO₂ étaient toutes supérieures à celles des mortiers contrôle et même de ceux contenant des fumées de silice à 7 et 28 jours. Il est démontré que les nanoparticules sont plus utiles dans l'amélioration de la résistance que la fumée de silice. La différence dans le développement de la résistance des mortiers peut être attribuée à la réaction pouzzolanique rapide précoce dans le cas des mortiers avec nanosilices et cela a été prouvé par l'analyse quantitative à 7 jours où des teneurs de Ca(OH)₂ restant dans les pâtes étaient de 4.06% pour le mélange avec nanosilices vs 6.09 et 8.89% pour les fumées de silice et le témoin respectivement. De plus, il s'est révélé que l'augmentation de la teneur en nano-SiO₂ accroît les performances des résistances en compressions, toutefois, il convient de noter que l'utilisation d'une teneur élevée des nano-SiO₂ doit être accompagnée par des ajustements du dosage en eau et en superplastifiant dans le mélange afin de veiller à ce que les spécimens ne souffrent pas d'une auto-dessiccation excessive et d'une fissuration. Dans le cas contraire, l'utilisation d'une grande quantité de nano-SiO₂ pourrait en fait abaisser la résistance des composites au lieu de l'améliorer. Tous ces résultats mentionnés ci-dessus sont en accord avec ceux observés par [J.Y. Shih et *al.*, 2006; B.W. Jo et *al.*, 2007; Y. Qing et *al.*, 2007] qu'il est entendu que SiO₂ à l'échelle nanométrique se comporte non seulement en tant que charge pour améliorer la microstructure des mélanges de ciment, qui est dû à la création de nouveaux produits

d'hydratation engendrant une densification de la microstructure, mais aussi en tant que promoteur de la réaction pouzzolanique.

Les propriétés mécaniques des mortiers de ciment avec nano-Fe₂O₃ et nano-SiO₂ ont été étudiées par [H. Li et *al.*, 2007]. Les résultats expérimentaux ont démontré une augmentation des résistances en compression et en flexion des mortiers contenant des nanoparticules. Les micrographies observées avec le MEB, ont dévoilé que les nanoparticules de Fe₂O₃ et SiO₂ remplissent les pores (effet filler) et réduisent la teneur en hydroxyde de calcium dans les produits d'hydratation. Cette réduction induite par la réaction pouzzolanique de ces nanopoudres va contribuer à la densification de la microstructure des mortiers. Ces effets sont responsables de l'amélioration des propriétés mécaniques des mortiers avec des nanoparticules et l'augmentation du dosage des nano-SiO₂ donne des performances en résistances supérieures à celles des mortiers avec la fumée de silice.

Une étude récente des effets combinés de silices colloïdales et des cendres volantes sur les propriétés des matériaux cimentaires a été effectuée par [P. Hou et *al.*, 2001]. Les propriétés à l'état frais et durci de ces mélanges ont été évaluées et les résultats révèlent que les nanosilices accélèrent les systèmes de cendres volantes provoqués par l'accélération de l'hydratation du ciment, tandis que les cendres volantes peuvent compenser la réduction de la fluidité causée par les nanosilices. En effet l'incorporation des cendres volantes dans les mélanges sans ou en présence des nanosilices augmente la viscosité des pâtes de ciment. Cependant, il existe une valeur seuil pour le dosage en silice colloïdale au-dessus de laquelle les viscosités des cendres volantes-ciment deviennent égales ou inférieures à celles des pâtes de ciment sans cendres volantes. D'ailleurs ces mêmes auteurs constatent qu'il y a une diminution de 25% des flux pour les mélanges avec deux classes différentes de cendres volantes (FA1 et FA2), lorsqu'un ajout de 5% en nanosilices est fait. Cela peut être attribué à la demande en eau accrue des nanosilices qui est une conséquence directe de leurs grandes surfaces spécifiques. Aussi, dans cette même étude, il a été démontré que le gain des résistances en compressions à très jeune âge (7 jours) des systèmes cendres volantes-ciment a été perfectionné par les

nanosilices. Toutefois après 28 jours de murissement, les résistances en compressions des mélanges avec nanosilices sont comparables ou plus faibles que celles des mélanges sans nanosilices. Ces résultats ont montré que le manque de portlandite qui résulte de la réactivité pouzzolanique élevée des nanosilices à un âge précoce, et l'effet des nanosilices sur l'encombrement de l'hydratation des grains de ciment à des âges plus avancés peuvent être les raisons essentielles.

D'autant plus, les travaux de recherche montrent que les nanosilices ont un énorme potentiel pour élaborer des mortiers et des bétons avec les cendres volantes, [P. Hou et *al.*, 2012; G. Li, 2004] Sur la base de l'instruction de l'opération d'hydratation, il a été confirmé que l'activité pouzzolanique des cendres volantes peut être considérablement améliorée par l'application d'une nano-SiO₂. L'utilisation de ces dernières conduit à une augmentation des gains des résistances à âge initial des systèmes cendre volante-ciment-nanosilice, qui est probablement due à l'effet d'accélération d'hydratation des nanoSiO₂ d'une part du ciment et d'une autre par des cendres volantes. [G. Li, 2004] indiquent qu'à seulement 3 jours, le béton avec les nano-SiO₂ a développé une force plus élevée jusqu'à 81% par rapport au béton brut. Au même moment, l'ajout de nanosilices peut affecter négativement l'évolution des résistances à âge plus avancé, vu que l'hydratation des cendres volantes est retardée. Ce retard est provoqué par le développement d'un revêtement dense résultant de l'hydratation des nanosilices qui va entourer les particules de cendres volantes. Agissant ainsi comme une barrière qui entrave la pénétration d'ions [P. Hou et *al.*, 2012].

L'utilisation de CaO₃ a d'abord été considérée comme une charge dans le béton pour remplacer le ciment. Cependant, les résultats à partir d'un certain nombre d'études ont montré des effets positifs de l'incorporation du CaCO₃ en termes de résistance et d'accélération du taux d'hydratation. Selon [L.Raki et *al.*, 2005], qui ont réalisé une étude sur l'effet accélérateur du CaCO₃ finement broyé sur l'hydratation de C3S. Cette recherche a montré que plus l'addition de CaCO₃ est élevée, et plus l'effet d'accélération augmente. En effet lors de l'incorporation des micros-CaCO₃ dans le mélange cendres volantes/ciment, il y a une accélération de l'hydratation de la pâte comparativement au

mélange avec 50% de cendres volantes. Cependant, le mélange contenant des nanos CaCO₃-cendres volantes- ciment, présente une accélération de l'hydratation vis-à-vis des autres mélanges avec un plus grand dégagement de chaleur. Les résultats des essais de la dureté des bétons à 1 et 3 jours d'hydratation révèlent une amélioration significative de la résistance. Cette étude prouve que les nanos-CaCO₃ peuvent avoir un impact positif et significatif sur l'hydratation du mélange 50% cendres volantes avec 50% ciment par rapport aux micros-CaCO₃. Aussi, les observations des résultats indiquent clairement l'efficacité des nanos-CaCO₃, par opposition aux micros-CaCO₃, dans l'amélioration du développement de la résistance initiale du mélange ciment contenant un grand volume de cendres volantes.

2.6 Méthode de fabrication des nanoparticules de verre (SGP)

L'incorporation de la poudre de verre finement broyée dans le béton améliore sa durabilité, réduit son coût et son impact environnemental [P.K. Mehta, 2001; V.M. Malhotra, 2010].

Les études menées par des chercheurs montrent que les poudres de verre finement broyées sont 30 à 100 fois plus fines que les grains de ciment Portland, donnant ainsi deux effets au système cimentaire où elles sont incorporées : un effet de remplissage et un effet pouzzolanique [R. Sersale, 1980].

L'effet pouzzolanique est obtenu grâce à la structure amorphe et à la teneur élevée en silice [F. Massazza, 1976]. La poudre de verre réagit avec la portlandite produite par l'hydratation des silicates de calcium du ciment portland pour former un silicate de calcium hydraté [C. Shi et *al.*, 2005].

Cependant, il a été prouvé que c'est la dimension fine des poudres de verre qui génère l'effet filler en comblant les espaces de vides entre les grains de ciment occupés généralement par l'eau et obtenir des gains de résistances élevés [F. Aladdine, 2009; A. Zidol, 2009]. En effet, la réduction de la granulométrie des poudres de verre va augmenter leurs surfaces spécifiques. Cette finesse va accélérer leur réaction avec la portlandite et augmenter le taux de remplissage des vides.

De plus que la poudre de verre, il est connu que l'utilisation de la fumée de silice en tant que substituants du ciment dans le béton est plus bénéfique que ce soit pour le plan des performances mécaniques, que sur le plan de sa durabilité face aux agents agressifs du milieu extérieur [B. Persson, 1992]. La structure amorphe et la grande finesse de la fumée de silice donne une excellente réactivité pouzzolanique, en plus de ce critère, la finesse de ces ajouts va jouer un rôle de filler c'est-à-dire, un effet de remplissage dans les pâtes de ciment en raison de leur grande finesse [R.J. Detwiler et P.K. Mehta, 1986; M. Regourd et *al.*, 1986; D. Harbec et *al.*, 2011]. L'utilisation de fumée de silice est toutefois limitée en raison de sa rareté et de son coût élevé. Cette rareté initie (lance) une initiative de recherche pour le développement d'additifs minéraux alternatifs, comme la poudre de verre sphéroidisée.

Afin de valoriser davantage l'effet pouzzolanique de la poudre de verre et d'augmenter sa finesse d'une part et pour essayer de résoudre le problème de la non disponibilité de la fumée de silice, des chercheurs [D. Harbec et *al.*, 2011] ont mis en place une nouvelle façon de fabriquer des nanoparticules sphériques de silice amorphe. Pour la technologie des bétons, la finesse, la surface spécifique élevée et la forme dispersée des nanoparticules assurent une surface de contact élevée et une réactivité optimum avec la portlandite générée au cours de la réaction d'hydratation du ciment. Plus important encore, ces nanoparticules ont la finesse appropriée pour remplir les pores capillaires de la matrice cimentaire et agit comme nanofiller.

Le choix de la technique pour produire des nanopoudres de verre à partir des déchets de verre mixte est porté sur la technique de la torche de plasma thermique à couplage inductif [J.H. Seo et *al.*, 2007; V. Colombo et *al.*, 2006, D. Harbec et *al.*, 2011] (figure 2.35).

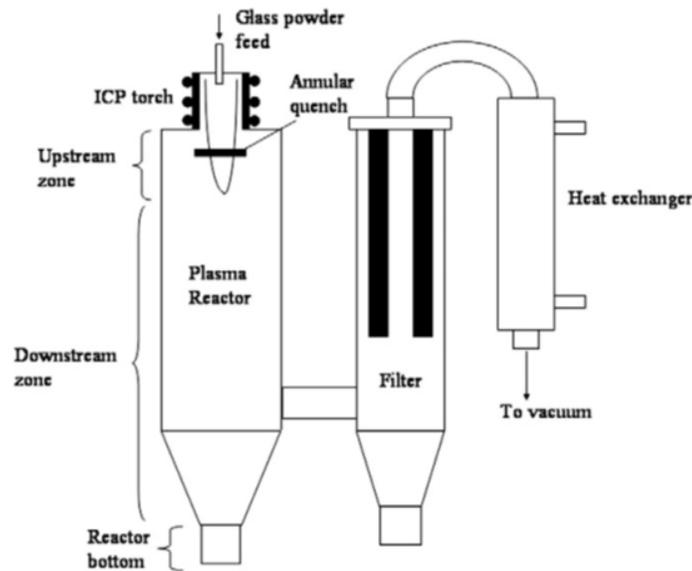


Figure 2.35 Système plasma pour la sphéroïdisation des déchets de verre
[D. Harbec et *al.*, 2001]

La synthèse des nanopoudres de verre sphéroïdiées, est une collaboration entre deux groupes de recherche de l'Université de Sherbrooke, qui sont : le Laboratoire des Matériaux Cimentaires Alternatifs (LMCA) du Centre de Recherche des Infrastructures en Béton (CRIB), dirigé par le Pr. Arezki Tagnit-Hamou, et le Centre de Recherche en Énergie, Plasma et Électrochimie (CREPE), dirigé par le Pr. François Gitzhofer.

Le processus de cette technique est similaire à la production des fumées de silice [P.C. Aïtcin, 2008], qui utilise un arc à plasma graphite. Le dispositif utilisé pour la sphéroïdisation des poudres de verre, se trouve au niveau du CREPE et est semblable à celui du montage de Goortani et *al.* [B.M.Goortani et *al.*, 2006; N.Y.Mendoza-Gonzalez et *al.*, 2007]. Le système consiste en une torche à plasma thermique à induction (Tekna PL-50) fixée à l'extrémité supérieure d'un réacteur cylindrique vertical. Les poudres de verre brutes à morphologie aléatoire se caractérisant et à distribution granulométrique de 10-100 μm [D. Harbec et *al.*, 2001], sont fournies à un broyeur à boulets au moyen d'un alimenteur de poudre (figure 2.36) dans la sonde de la torche. La haute température de la torche à plasma vaporise le verre en gouttelettes.



Figure 2.36 Alimenteur de poudre

Les poudres sont par la suite entraînées dans la torche grâce à un gaz transporteur. À la sortie de la torche, en aval, les particules rentrent en contact avec les gaz de trempe, et subissent un refroidissement rapide et des amas de particules sphéroïdisées se forment (figure 2.37). Cette étape va figer les nanoparticules de verre dans une nouvelle forme amorphe et très réactive qui n'est toutefois qu'un désordre à la structure cristalline des poudres de verre. À la sortie du réacteur, les gaz de sortie sont filtrés au moyen d'un cyclone et d'un filtre. Les nanopoudres de verres sphéroïdisées sont collectées séparément sur les parois du réacteur (reactor : upstream zone et downstream zone), dans le bas du réacteur (reactor bottom) et sur les parois du filtre pour faire un suivi de l'homogénéité des poudres.

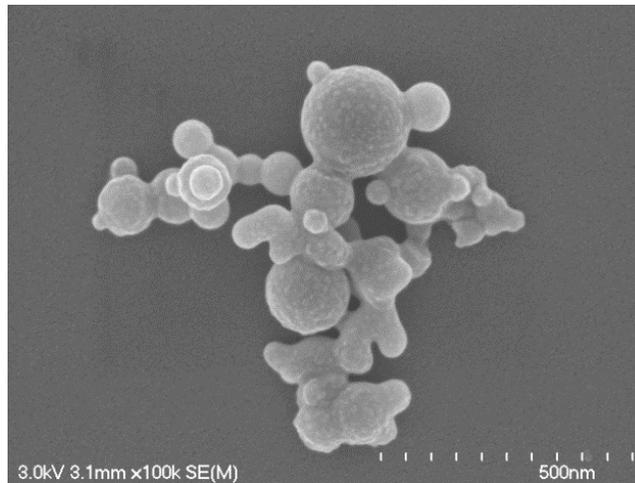


Figure 2.36 Micrographie des nanopoudres de verre observées au MEB

La sphéroïdisation des déchets de verre en nanopoudres engendre deux conséquences ; l'une est bénéfique comme il a été décrit auparavant (effet pouzzolanique et filler) et l'autre qui est un inconvénient de la grande surface spécifique des nanopoudres de verre qui va augmenter leurs charges statiques et induire ces dernières à flocculer pour minimiser leurs énergies de surface ; cette agglomération complique les procédés de mise en œuvre et affecte substantiellement les propriétés (pouzzolanique et filler) des poudres de verre. Afin de contourner ce phénomène d'agglomération des nanopoudres de verre sphéroïdisées et augmenter leurs réactivités et les performances des matrices cimentaires incorporant ce type d'ajouts, le but principal de ce mémoire de maîtrise est d'apporter des traitements de surface sur ces nanoparticules.

2.7 Traitements de surfaces des nanopoudres de verre

La sphéroïdisation des déchets de verre en nanopoudres engendre une agglomération de ces particules dans les suspensions aqueuses et cela complique le procédé de mise en œuvre de leur dispersion dans les matrices cimentaires et affecte substantiellement les propriétés (pouzzolanique et filler) des poudres de verre. Pour détourner ce problème, il a été décidé de fonctionnaliser la surface des nanopoudres de verre en appliquant des traitements physico-chimiques.

Il est bien connu que le traitement de surface d'une charge peut être efficace pour accroître les liaisons entre la charge et la matrice, ce qui améliore les propriétés du composite.

La littérature sur la fonctionnalisation des nanopoudres de verre demeure inexistante car c'est une toute nouvelle technologie et aucun résultat n'a été publié ni retenu dans la recherche bibliographique. Pour nous aider à sélectionner les agents dispersants, nous nous référons aux méthodes de traitement de surface des particules qui sont similaires chimiquement aux nanopoudres de verre, comme celles à base de fumée de silice et de nano-silice. Parmi les techniques de modification on retient : le traitement à l'acide sulfurique et le greffage par le polyéthylène glycol (PEG).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'effet apporter des nanopoudres de verre après traitement c'est-à-dire déterminer s'il y a lieu à de modification (performances) concernant les propriétés mécaniques, la maniabilité et les critères de durabilités des produits cimentaires avec ou sans les nanopoudres traitées.

2.7.1 Traitement de la surface des fumées de silice avec acide sulfurique

Concernant le traitement des nanoparticules, dans cette partie nous allons nous référer aux travaux réalisés par [X. Li et D.D.L. Chung, 1998]. Ils ont réalisé une étude sur le traitement de surface de la fumée de silice avec de l'acide sulfurique avant son incorporation dans la matrice cimentaire et il ont observé que son utilisation comme étant un ajout dans le béton présente des augmentations de résistance à la traction de 12%, un module de traction de 72%, la ductilité à la traction de 57%, et aussi la résistance à la compression a été augmentée par le traitement de surface (tableau 2.3). Le module de compression et la ductilité à la compression n'ont pas été modifiés par le traitement de surface. Les effets les plus importants concernaient le module de traction et la ductilité à la traction.

Tableau 2.3 Effet du traitement de surface de la fumée de silice sur la résistance à la traction et à la compression de mortier

	As-received	Surface treated
Tensile strength (MPa)	2.38 ± 0.08	2.67 ± 0.08
Tensile modulus (GPa)	9.80 ± 0.06	16.9 ± 0.5
Tensile ductility (%)	0.0051 ± 0.0007	0.0080 ± 0.0003
Compressive strength (MPa)	31.3 ± 1.9	35.6 ± 0.9
Compressive modulus (GPa)	20.9 ± 2.5	21.0 ± 2.1
Compressive ductility (%)	0.15 ± 0.02	0.17 ± 0.02

La résistance à l'abrasion a été améliorée par le traitement de surface de la fumée de silice, comme le montre la diminution de la profondeur d'usure, que ce soit pour la face supérieure ou la face inférieure (tableau 2.4) [X. Li et D.D.L. Chung, 1998]. Pour chaque échantillon, l'amélioration était préférable à la face supérieure que la face inférieure, en raison de la légèreté de la fumée de silice dans le mortier.

Tableau 2.4 Effet du traitement de surface de la fumée de silice sur la résistance à l'abrasion de mortier

Sample	Density (g/cm ³)	Wear depth (mm)	
		Top face	Bottom face
As received, #1	2.01	0.147	0.158
As received, #2	2.02	0.146	0.157
As received, #3	2.05	0.134	0.148
As received, #4	2.04	0.140	0.151
As received, #5	2.03	0.144	0.150
As received, #6	2.05	0.139	0.147
As received, average	2.03	0.142	0.152
Treated, #1	2.07	0.111	0.121
Treated, #2	2.06	0.114	0.124
Treated, #3	2.04	0.118	0.127
Treated, #4	2.07	0.113	0.120
Treated, #5	2.05	0.116	0.124
Treated, #6	2.09	0.109	0.118
Treated, average	2.06	0.114	0.122

Tous les effets rapportés dans les travaux de [X. Li et D.D.L. Chung, 1998] en ce qui concerne le traitement de surface des fumées de silice sont souhaitables pour des applications pratiques. Tous ces effets d'augmentation sont attribués à une meilleure liaison entre la matrice cimentaire et la fumée de silice après le traitement de surface. Cette amélioration peut être liée à la variation de groupes fonctionnels de surface. Et

donc accroissement de la zone d'interface entre les grains de ciment et les fumées de silice [X. Li et D.D.L. Chung, 1998]. Le traitement de surface de la fumée de silice a affecté les propriétés de traction beaucoup plus que les propriétés de compression. C'est parce que les propriétés de traction sont plus dépendantes de la densité de remplissage de la matrice cimentaire que les propriétés de compression.

2.7.2 Greffage du polyéthylène glycole sur les nanoparticules de silice

Les particules de silice nanométriques trouvent des applications remarquables dans divers domaines industriels, tels que des substrats électroniques, des isolants électriques, des capteurs d'humidité, matériaux de constructions etc [S.K. Park et *al.*, 2002; C.V. Suci et *al.*, 2003; R.R. Zaky et *al.*, 2008].

Du fait que les nano-silices ont des dimensions réduites et qu'elles sont en perpétuel mouvement, elles s'approchent et se heurtent sans cesse. Leur surface spécifique élevée fait que les collisions sont très fréquentes et que les particules possèdent une haute réactivité, ce qui crée des attractions engendrant une agrégation des particules et formant ainsi des flocons non dispersés.

Pour détourner ce problème [F. Branda et *al.*, 2010] ont utilisé un traitement de revêtement de surface avec le polymère polyéthylène glycol (PEG) qui est un agent stabilisant stérique efficace capable de réduire le taux de coagulation des nanoparticules. Les essais de Branda [F. Branda et *al.*, 2010] ont été faits sur des silices synthétisées par la méthode Stöber modifiée [W. Stöber et A. Fink, 1968]. Plusieurs dosages en PEG ont été utilisés pour préparer des solutions à différentes concentrations qui sont rapportées dans le tableau 2.5. Le système a été conservé à température ambiante sous agitation magnétique ensuite les particules ont été centrifugées à plusieurs reprises pour éliminer les excès de réactifs n'ayant pas réagi et à la fin ils ont été séchés à température ambiante.

Tableau 2.5 Concentration de PEG dans la masse réactionnelle et le contenu de micelle en PEG

Sample	PEG content in the reaction batch (mol l^{-1})	PEG mass/silica mass $\times 100$
(a)	0	0
(b)	3.75×10^{-4}	5.03
(c)	1.5×10^{-3}	6.19
(d)	3.75×10^{-3}	6.87
(e)	1.5×10^{-2}	9.38
(f)	3.75×10^{-2}	11.1
(g)	7.5×10^{-2}	20.0

Il est bien connu que les polymères de greffage peuvent augmenter la stabilité par des effets stériques [C.J. Brinker et W. Sherer, 1990].

D'après [F. Branda et *al.*, 2010], les suspensions colloïdales aqueuses les plus stables, ont été obtenue avec les quantités moyennes de PEG (échantillon e). La figure 2.38 représente l'observation au TEM des particules de l'échantillon (e), six mois après leurs dispersions dans l'eau, ce qui prouve que les nanoparticules inférieures à 125nm étaient observée même après six mois. En accord avec les résultats de TEM, les suspensions colloïdales dans l'eau de l'échantillon (e) pourrait être filtré à 220 nm même après 6 mois sans laisser de dépôt sur le filtre. L'échantillon (g), a floculé dans les 2 jours, formant ainsi des flocons blancs nettement visibles à l'œil nu. Les suspensions colloïdales de l'eau de l'échantillon (b) ont donné, en quatre jours, un gel comme produit avec une couche surnageant de synérèse; le gel produit a été facilement redispersé par secousses, mais facilement réformé.

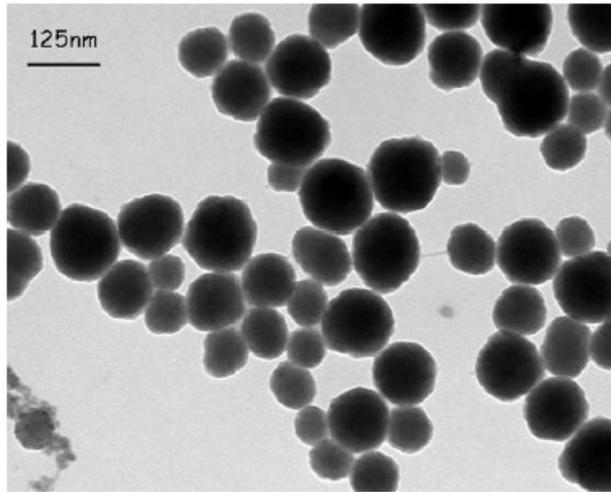


Figure 2.37 Micrographie obtenue avec TEM, de l'échantillon (e) 6 mois après dispersion dans l'eau (250mg/50 ml d'eau)

Les résultats de [F. Branda et *al.*, 2010] montrent la différence frappante entre la taille des nanoparticules (figure 2.39 (a), (b) et (c)) prouvent bien que le PEG fait la promotion encombrement stérique.

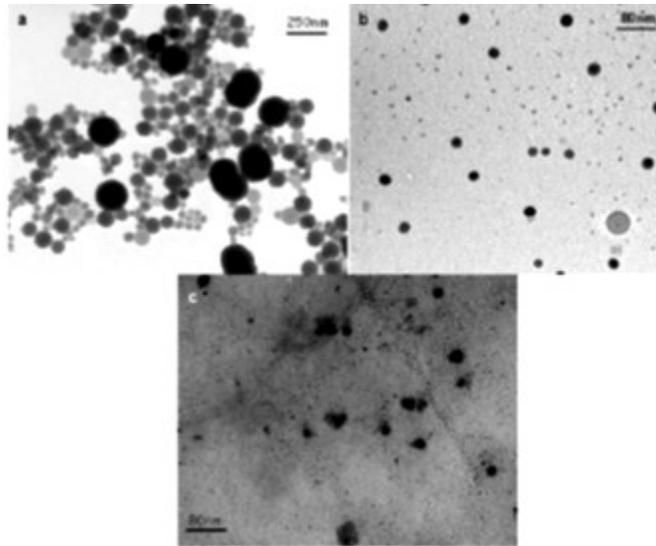


Figure 2.38 Observations au TEM, des échantillons (a), (b) et (c) prises 24 heures après dispersion dans l'eau

La stabilité des suspensions colloïdales dans l'eau dépend du rapport massique PEG / silice, qui, à son tour, varie avec la concentration de PEG dans le mélange réactionnel. En sélectionnant correctement la concentration du PEG, des nanoparticules inférieure à 150 nm ont été obtenus, stable à l'agrégation en milieu aqueux allant jusqu'à 6 mois. La nécessité d'avoir la concentration de PEG optimal est nécessaire pour la stabilisation à long terme des suspensions colloïdales, et cette stabilité peut être expliquée sur la base des structures des particules qui ont été montrées sur les micrographies du TEM. En effet, les nanoparticules sont fonctionnalisées et dispersées dans une matrice de PEG. La dispersion est produite par l'enchevêtrement des molécules de PEG.

Les changements surprenants observés dans la stabilité des particules avec un contenu en PEG pourraient s'expliquer comme suit [F. Branda et *al.*, 2010]:

- * Les nanoparticules sont constituées de silices fonctionnalisées dispersées qui sont produites par l'enchevêtrement des molécules de PEG sur la surface des particules,

- * La stabilisation est due à deux effets stériques et électrostatiques. Comme déjà observé, la figure 2.39 c) soutient ainsi l'hypothèse 1 [F. Branda et *al.*, 2010]. Toutefois, aussi longtemps que détient également l'hypothèse 2, le PEG est appelé à jouer un rôle clé à la fois dans la formation de grappes et dans leur agrégation successives.

L'augmentation de la teneur en PEG a augmenté l'encombrement stérique, améliorant ainsi la stabilité [F. Branda et *al.*, 2010]. Cependant, juste pour la même raison, le nombre de particules de silice par unité de volume dans le cluster devrait diminuer avec l'augmentation de PEG, comme illustré dans la figure 2.40, ce qui réduit l'encombrement électrostatique entre les clusters et l'amélioration de la tendance à l'agrégation cluster. Par conséquent, un ratio optimal de masse PEG / silice est prévu pour assurer la stabilisation [F. Branda et *al.*, 2010]. En choisissant convenablement la concentration de PEG, les nanoparticules d'agrégation inférieure à 150 nm ont été obtenues qui sont stables par rapport à l'eau dans les milieux jusqu'à 6 mois [F. Branda et *al.*, 2010].

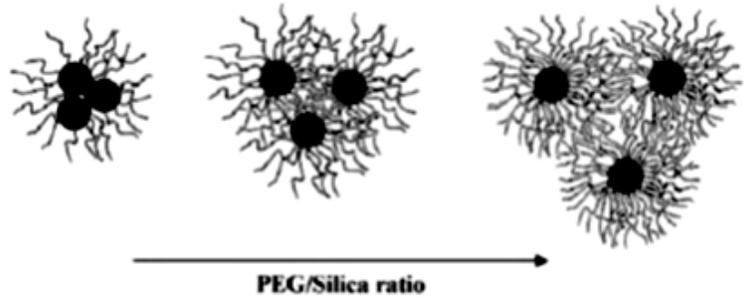


Figure 2.39 Changement de la structure en forme de grappe de silice pégylée sous l'effet du rapport PEG / silice [F. Branda et *al.*, 2010]

La présence de nanoparticules de silice fonctionnalisées, de surface spécifique très élevée, promet d'avoir de nouvelles fonctionnalités et d'ouvrir la perspective d'applications innovantes, en particulier dans le domaine du béton à très grande durabilité.

2.7.3 Traitement de la surface des fumées de silice avec un agent silane

Le ciment à la fumée de silice a été amélioré par l'utilisation de silane, qui a été introduite soit par revêtement des particules de fumée de silice avec le silane ou en utilisant le silane comme adjuvant. Les deux méthodes d'introduction de silane similaire ont amélioré la maniabilité, la résistance à la traction et à la compression, mais la dernière méthode conduit à une ductilité inférieure à la compression, capacité d'amortissement plus faible, plus de retrait au séchage, faible teneur en vides d'air, une densité plus élevée, une chaleur spécifique plus élevée et une plus grande conductivité thermique, principalement en raison du réseau de couplage covalent parmi les particules de fumée de silice.

Le traitement de surface des fumées de silice par des agents de couplage au silane est connu pour l'amélioration de la liaison entre une charge céramique (matière de remplissage céramique) et une matrice de polymère [Y. Xu et D. D. L. Chung, 1999].

En dépit de la différence de structure chimique entre le ciment et les polymères, les agents de couplage au silane sont efficaces pour les deux types de matrices. L'efficacité du silane pour le ciment est due à la réactivité de ses extrémités moléculaires avec des groupes $-OH$ et la présence de groupes $-OH$ sur la surface à la fois de la silice et du ciment. En outre, la nature hydrophile du silane est prévue pour améliorer la maniabilité

du mélange (les caractéristiques rhéologiques) et d'améliorer la dispersion des fumées de silice dans le mélange. Selon les travaux de [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000], l'agent de couplage peut être introduit dans le ciment à la fumée de silice de deux façons:

- sous forme de revêtement de la surface de la fumée de silice avant son utilisation comme ajout.
- en tant que mélange, en ajoutant l'agent de couplage (silane) directement dans le mélange de ciment.

[Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000], ont observé que l'utilisation des fumées de silices avec un agent de couplage selon les deux méthodes provoque une augmentation de la maniabilité du mélange (affaissement) (tableau 2.6).

Avec le traitement à base de silane (soit par la méthode d'introduction ou par le revêtement de surface) et en absence d'agent réducteur d'eau, la maniabilité est meilleure que le mélange avec de la fumée de silice telle que reçue et en présence d'agent réducteur d'eau pour une quantité de 1% en poids de ciment [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000]. Avec l'introduction de silane dans le mélange et en ajoutant un agent réducteur d'eau (0,2%) en poids de ciment, la maniabilité est presque aussi bonne que le mélange avec de la fumée de silice comme reçue (non traitée) et l'agent réducteur d'eau pour une quantité de 2% en poids de ciment [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000]. Le traitement des fumées de silice améliore la mouillabilité de ces particules par de l'eau ainsi la maniabilité du mélange de mortier a été augmentée.

Tableau 2.6 Maniabilité des mortiers [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000]

Workability of mortar mix		
Silica fume	Water-reducing agent /cement (%)	Slump (mm)
Plain	0	a
With untreated silica fume	0	150
With untreated silica fume	1	186
With untreated silica fume	2	220
With treated silica fume	0	194
With treated silica fume	0.2	215
With silane and untreated silica fume	0	197
With silane and untreated silica fume	0.2	218

Comme le montre le tableau 2.7 pour les pâtes de ciment à 28 jours de durcissement, la résistance à la traction, la ductilité à la traction, la résistance à la compression et le module à la compression, sont augmentés et la ductilité de compression est diminuée par l'addition de fumée de silice (15% en poids de ciment) qui n'a pas été traitée [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000].

Tableau 2.7 Propriétés mécaniques des pâtes de ciment à 28 jours de durcissement
[Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000]

	Plain	With untreated silica fume ^a	With treated silica fume ^a	With silane ^b and untreated silica fume ^a
Tensile strength (MPa)	0.91 ± 0.02	1.53 ± 0.06	2.04 ± 0.06	2.07 ± 0.05
Tensile modulus (GPa)	11.2 ± 0.24	10.2 ± 0.7	11.5 ± 0.6	10.9 ± 0.5
Tensile ductility (%)	0.0041 ± 0.00008	0.020 ± 0.0004	0.020 ± 0.0004	0.021 ± 0.0004
Compressive strength (MPa)	57.9 ± 1.8	65.0 ± 2.6	77.3 ± 4.1	77.4 ± 3.7
Compressive modulus (GPa)	2.92 ± 0.07	13.6 ± 1.4	10.9 ± 1.8	15.8 ± 1.6
Compressive ductility (%)	1.72 ± 0.04	0.614 ± 0.023	0.503 ± 0.021	0.474 ± 0.015

Avec 15% en poids de ciment, (b) avec 0.2% en poids de ciment.

D'après les mêmes chercheurs [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000], la résistance à la traction et la résistance à la compression ont encore augmenté et la ductilité à la compression est en outre diminuée lorsque la fumée de silice traitée par un silane (méthode de revêtement de surface) est utilisée. D'autre part, la ductilité à la traction est essentiellement non affectée par l'addition de fumée de silice traitée.

Aussi, [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000] ont démontré que l'utilisation d'un mélange de silane (0,2% en poids du ciment) et la fumée de silice non traitée (dernière colonne du tableau 2.7) améliore la résistance à la traction, la résistance à la compression et le module de compression mais diminue la ductilité en compression, par rapport à la pâte avec des fumées de silice non traitées et sans silane.

Les effets de l'utilisation de la fumée de silice par les deux méthodes sont tout à fait semblables, sauf que le module de compression est plus élevé et la ductilité à la compression est inférieure dans le dernier cas en raison du réseau de couplage de silane covalent entre les particules de fumée silice L'utilisation de silane comme additif qui est ajouté directement dans le mélange de ciment implique un peu plus de matériau de silane, mais un coût de traitement inférieur à l'utilisation de silane sous la forme d'un revêtement

sur la fumée de silice. Les deux méthodes de l'introduction de silane entraînent des augmentations des résistances à la traction et à la compression.

Selon [Y. Xu et D.D.L. Chung, 2000], le réseau obtenu par la méthode de mélange de l'introduction de silane ne résulte pas du procédé de revêtement de silane, dû à la localisation de silane dans le revêtement, qui fournit néanmoins un couplage chimique entre la fumée de silice et le ciment. Le réseau, qui est formé à partir de l'hydrolyse (condensation) et la réaction de polymérisation du silane lors de l'hydratation de ciment, provoque également la diminution de ductilité.

CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE

3.1 Problématique

Les ajouts cimentaires prennent de plus en plus de place dans l'industrie du béton. Les coûts économiques et sociaux, associés à la mise en œuvre de nouveaux ouvrages et le remplacement des ouvrages existants imposent une amélioration constante de la performance des bétons utilisés.

Les efforts visés dans notre recherche est l'optimisation, à une échelle nanométrique, de la finesse de la poudre de verre employée comme ajout cimentaire dans le béton; ceci afin de pallier, non seulement à la contribution au développement durable du béton mais aussi et surtout, d'un point de vue environnemental, c'est de substituer l'un des ajouts cimentaires qui est la fumée de silice par un autre beaucoup plus performant et plus fin qui n'est autre que la nano-poudre de verre.

Sachant que la fumée de silice est un sous-produit du silicium de forme sphérique se caractérisant d'une finesse micrométrique voire même nanométrique. De nos jours l'industrie de la construction souffre d'une limitation des quantités de fumée de silice dans leurs activités qui est toutefois une conséquence d'une part de sa pénurie sur le marché et d'autre part par le cout d'achat exorbitant (350-500\$/Tonne au Canada, >1000\$/ Tonne au Japon), De ce fait il est impérativement urgent de remplacer cette particule par une autre.

Pour répondre à ce défi économique, le laboratoire de recherche sur les matériaux cimentaires alternatifs de l'Université de Sherbrooke, a entrepris, depuis une dizaine d'années, des études qui ont permis la mise au point d'une poudre de verre micrométrique qui est actuellement valorisé comme ajout cimentaire alternatif dans le béton.

Pour optimiser la réactivité du verre et son effet «filler», dans les nano-micropores des matrices cimentaires, un nouveau procédé de transformation du verre micrométrique à de fines poudres de verre nanométriques, cette technologie a démontré sa capacité à

vaporiser rapidement et sphéroïdiser différents types de poudres. Le processus de cette technique est similaire à la production des fumées de silice, qui consiste à vaporiser le verre en gouttelettes nanométriques par la technique de la torche de plasma thermique à couplage inductif. Les nanoparticules de verre sont le résultat d'une trempe rapide des particules qui vont se solidifier et se figer dans une nouvelle structure qui est amorphe et très réactive.

La synthèse de nanoparticules de silice employées dans les matériaux cimentaires est maintenant bien décrite dans la littérature. Cependant leur dispersion dans le béton reste un défi. Les adjuvants chimiques actuellement utilisés pour disperser les grains de ciment ne sont pas assez efficaces pour disperser ces nanoparticules.

Le défi est donc, de pouvoir réaliser un substituant réactif et dispersif dans le béton qui serait une excellente alternative à la fumée de silice.

Pour pallier à ce problème, une démarche d'investigations a été entreprise ; elle s'appuie principalement sur les modifications physico-chimiques de la surface des particules, afin de créer des forces de répulsions entre les fines particules qui les maintiendront en suspension à et ainsi retrouver les effets bénéfiques de ces poudres (effet filer et pouzzolanique).

Dans cette perspective, il est nécessaire de répondre à une seule question, à savoir :

Comment fonctionnaliser une charge minérale sous forme de nanopoudres de verre pour obtenir une dispersion parfaite dans les matériaux cimentaires en vue d'un développement écologiquement durable pour le béton?

3.2 Objectifs

L'utilisation, dans ce projet de recherche, des nanopoudres de verre comme produit cimentaire alternatif nous pousse à modifier la surface des particules en les fonctionnalisant par des approches physicochimiques.

Le but de notre recherche est de pouvoir assurer une bonne dispersion de ces fines particules dans la matrice cimentaire, pour cela des objectifs d'ordre scientifique sont à accomplir dans le cadre de ce projet de recherche :

* Réaliser des traitements de surfaces des SGP selon des méthodes de fonctionnalisation (attaque à l'acide sulfurique, une pégylinisation)

* Varier les conditions expérimentales de ces traitements en fonction de trois paramètres :

pH du milieu, concentration des précurseurs et taux d'eau dans les mélanges réactionnels, afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur les poudres qui en résultent.

* Caractériser les SGP après chaque traitement par diverses techniques, dans le but de déterminer le ou les meilleur (s) résultat (s) de traitement de surfaces et de préciser la nature des espèces formées au cours des réactions de traitement des SGP.

* Comprendre la fonctionnalisation des particules en vue d'expliquer les mécanismes d'actions des agents de traitement sur les surfaces des SGP.

Les connaissances acquises par l'accomplissement de ces objectifs scientifiques serviront à atteindre l'objectif technologique de ce projet de recherches. Il s'agit de développer une nouvelle génération d'ajouts cimentaires qui contribueront à la valorisation du verre mixte dans les matériaux de construction afin de pallier non seulement au problème d'entreposage du verre, la réduction de l'émission du CO₂ et une préservation des ressources naturelles.

Mais aussi et surtout d'adhérer au marché de l'industrie de construction par l'apport d'un alternatif de la fumée de silice et contribuer au développement durable par une valorisation du verre mixte et par une amélioration significative des propriétés du béton.

CHAPITRE 4. PROGRAMME EXPÉRIMENTAL

4.1 Plan expérimental

Ce travail s'inscrit dans une collaboration entre les deux laboratoires de l'Université de Sherbrooke (Laboratoire de chimie colloïdale et produits du béton du département de Chimie - Science- et Laboratoire de Matériaux Cimentaires Alternatifs du département de Génie Civil - Génie-). De ce fait certaines analyses ont été effectuées avec différents appareillages, en fonction de l'endroit où les essais ont été effectués.

Cette section présente une récapitulation de notre programme expérimental qui se compose de trois différentes phases :

La phase I consiste à la caractérisation des différentes matières premières utilisées avant et après qu'elles aient subi les traitements de leurs surfaces. La phase II traite les essais physico-chimiques sur les différents mélanges de pâtes étudiées et la phase III repose sur l'étude des comportements à l'état frais et durci des mortiers et bétons ainsi que la durabilité des bétons. Le programme expérimental est résumé dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 Récapitulation des essais effectués et les normes correspondantes à ces essais

Phases	Essais		Normes	
Caractérisation des matériaux utilisés	<ul style="list-style-type: none"> - Composition chimique - Propriétés physique et minéralogique 		<ul style="list-style-type: none"> *Diffraction des rayons X (DRX) *Spectrométrie de fluorescence X * Spectromètre par dispersion d'énergie (EDS) *Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière (DLS) *Potentiel Zêta, conductivité et pH *Microscopie électronique à transmission (MET) *Field emission gun scanning electron microscopy (FEG) 	/
Essais sur pâtes	Pâtes		*Mini-slump	/
			*Calorimétrie	
			*Analyse thermogravimétrique (ATG)	
Essais sur mortiers et bétons	Mortiers	État frais	*Étalement (mm)	ASTM C 778
		État durci	*Résistance à la compression (MPa)	ASTM C 109
			*Résistivité électrique (KΩ.cm)	/
	Bétons	État frais	<ul style="list-style-type: none"> *Affaissement (mm) *Masse volumique (kg/m³) *Teneur en air *Température (°C) 	ASTM C 143 ASTM C138 ASTM C 231 /
		État durci	<ul style="list-style-type: none"> *Résistance à la compression (MPa) *Pénétrabilité des ions chlore (Coulomb) *Résistivité électrique (KΩ.cm) 	ASTM C 39 ASTM C 1202 /

4.2 Matériaux utilisés

4.2.1 Ciment

Le ciment utilisé dans ce projet est un ciment hydraulique de type GU, à usage général et couramment employé dans les essais de laboratoire. Il provient de la compagnie Holcim. Le ciment GU se caractérise par une densité de 3,15 et d'une finesse Blaine d'environ $400 \pm 1 \text{ m}^2/\text{Kg}$.

4.2.2 Fumée de silice

La fumée de silice est un sous-produit de la fabrication du silicium, de différents alliages de ferrosilicium ou de zircone. Durant la réduction de la silice dans l'arc électrique, un composé gazeux, SiO se forme [P.C. Aitcin *et al.*, 1994] et s'échappe vers la partie supérieure du four, il se refroidit, se condense et s'oxyde sous forme de particules ultrafines de silice SiO₂. Ces particules sont récupérées dans un système de dépoussiérage. D'un point de vue chimique, la fumée de silice est essentiellement composée de silice (Tableau 4.2). Les fumées de silice produites durant la fabrication de silicium contiennent en général plus de 90% de SiO₂.

Tableau 4.2 Composition chimique type de la fumée de silice [P.C. Aitcin *et al.*, 1994]

Composés	Fumée de silice
SiO ₂	93.7
Al ₂ O ₃	0.6
CaO	0.2
Fe ₂ O ₃	0.3
MgO	0.2
Na ₂ O	0.2
K ₂ O	0.5
Perte au feu	2.9

Du point de vue structural, la fumée de silice est essentiellement composée de silice vitreuse. Le résultat de l'analyse des fumées de silice par la diffraction des rayons X s'exprime par un diagramme ayant la forme d'une bosse autour de 25°, qui affirme que la poudre de verre est complètement amorphe (figure 4.1).

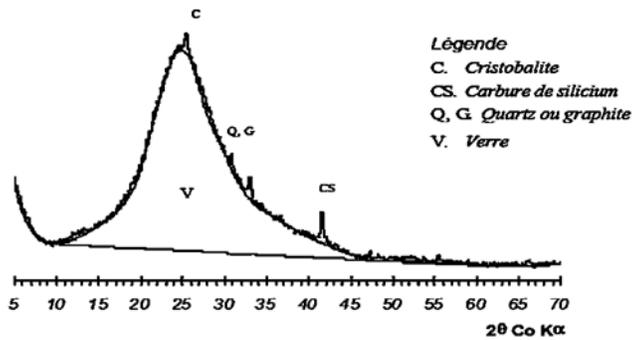


Figure 4.1 Diffraction aux rayons X la structure de la fumée de silice [M. Cyr, 1999]

Du point de vue morphologique, les particules de fumée de silice se présentent sous forme de sphères ayant des diamètres compris entre $0.03\mu\text{m}$ et $0.3\mu\text{m}$ (le diamètre moyen habituel se situant en dessous de $0.1\mu\text{m}$) (figure 4.2), de telle sorte que la dimension moyenne des sphères de fumée de silice est 100 fois plus faible que celle d'une particule de ciment avec un diamètre moyen de l'ordre de $1/10$ de micron.

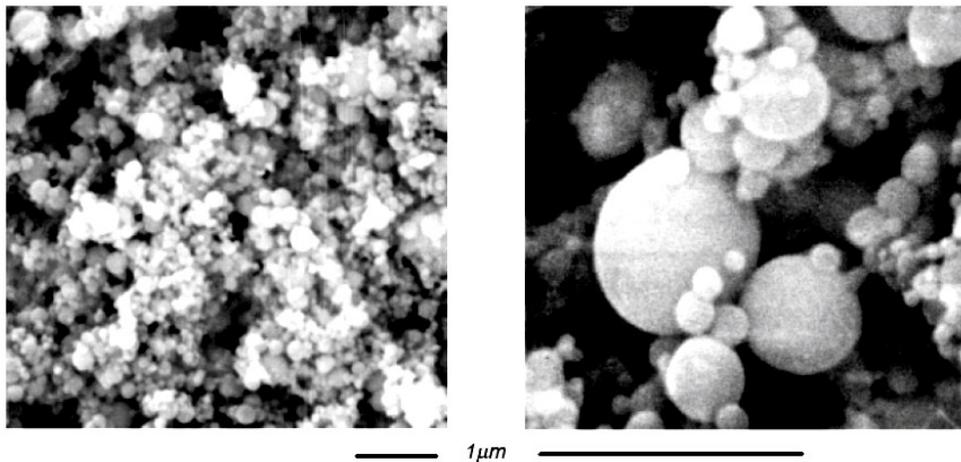


Figure 4.2 Photographie des fumées de silice au microscope électronique à balayage [M. Cyr, 1999]

La finesse des particules leur confère une densité voisine de 2,20 avec une très faible masse volumique en vrac (de 200 à 300 kg/m^3) (tableau 4.3).

Tableau 4.3 Caractéristiques physiques des fumées de silice [M. Cyr, 1999]

Couleur	Gris-bleu
Masse volumique	2400Kg/m ³
Surface spécifique (BET)	20m ² /g
Granularité approximative	d50 ≈0.3µm, dmax<10µm
Morphologie	Particules sphériques

Les caractéristiques très particulières de la fumée de silice en font une pouzzolane très réactive à cause de sa très forte teneur en silice, de son état amorphe et de son extrême finesse. Les effets bénéfiques de la fumée de silice sur la microstructure et les propriétés mécaniques du béton sont dus essentiellement à la rapidité à laquelle la réaction pouzzolanique se développe et à l'effet physique particulier aux particules de fumée de silice qui est connu sous le nom d'effet filler. Ces deux effets entraînent à la fois une forte augmentation de la compacité et une amélioration des résistances mécaniques du fait de la réaction pouzzolanique des fumées de silice. Cependant, plusieurs auteurs [M.I. Sanchez et *al.*, 1999; D.R.G. Mitchell et *al.*, 1998] soulignent que la fumée de silice ne possède une réactivité pouzzolanique élevée que si elle est correctement dispersée dans le liant. Sous forme d'agglomérats, sa réaction est beaucoup plus lente et une fraction importante peut rester non consommée.

4.2.3 Nanopoudres de verre

Les nanopoudres de verre utilisées dans cette étude sont obtenues à l'issue du broyage de verre de bouteille mixte (verre de différentes couleurs) recyclé fournie par un centre de tri Tricentris du Québec et qui au final sera sphéroïdisé par la technique de la torche de plasma thermique à couplage inductif [J.H. Seo et *al.*, 2007; V. Colombo et *al.*, 2006]

Les poudres utilisées dans notre étude présentent une teneur de 97 à 99% de poudres nanométrique en masse. Le diamètre des nano- et des micro-poudres de verre se situe respectivement dans les plages 30-200 nm et 1-10 µm. Elles sont de très petites particules qui peuvent être de 30 à 100 fois plus fines que les grains de ciment Portland. Cette caractéristique leur confère deux effets dans les systèmes cimentaires ou elles sont incorporées : un effet de remplissage comblant ainsi les espaces vides entre les grains de

ciment occupés généralement par l'eau, ce qui améliore le remplissage des vides et un effet pouzzolanique. Ce dernier effet est obtenu grâce à la structure amorphe, à la très haute teneur en silice et à la grande surface spécifique des nanopoudres de verre. Les nanopoudres de verre sont un sous-produit des poudres de verre sous forme amorphe, très réactives et la petitesse des particules accélère leurs réactions avec la portlandite.

4.2.4 Nanopoudres de verre acidifiées

Les nanopoudres de verre acidifiées sont obtenues après traitement des nanopoudres ordinaires avec l'acide sulfurique, les étapes de ce traitement sont bien décrites dans la partie 4.3 de ce mémoire. Elles ont une couleur blanche. La nanopoudres de verre acidifiée est, elle aussi, une pouzzolane très réactive comme la fumée de silice qui peut jouer un rôle très important de filler à cause de son très faible diamètre [P.C. Aitcin, 2000]. La caractérisation de ce type de poudre fera l'objet de l'étude dans le chapitre 5.

4.2.5 Nanopoudres de verre pégylinisées

Ce matériau est le produit de la fonctionnalisation de la surface des nanopoudres de verre avec le polyéthylène glycol; le protocole de cette technique est mentionné dans la partie 4.3. Ces particules sont aussi considérées comme un ajout pouzzolanique à effet filler car elles sont sous forme de poudres fines (nanométriques), ce qui donnera un meilleur rendement de l'utilisation du verre dans le béton. L'étude plus détaillée sur les caractéristiques chimique, physique et minéralogique des nanopoudres de verre sera présentée dans le chapitre 6.

4.2.6 Adjuvants chimiques

L'utilisation des agents réducteurs d'eau et des superplastifiants est indispensable pour compenser la perte de fluidité des bétons qui est causée par la réduction du rapport E/L et l'utilisation d'ajouts cimentaires qui affectent la maniabilité du béton. Pour notre projet deux types d'adjuvants chimiques ont été retenus, le superplastifiant Disal de type polynaphtalène-sulfonate de sodium (PNS) et Plastol 6400 qui est un polycarboxylate (PC) réduisant l'eau jusqu'à 45%, ces deux superplastifiants sont des agents réducteurs d'eau et satisfont la norme ASTM C 1070. Concernant l'agent entraîneur d'air, on a utilisé Airex-L, qui est un composé de sels sulfatés d'hydrocarbures sans chlorure. Les

superplastifiants ont des densités de 1.21 et 1.09 respectives, leur teneur en extrait sec est 42% (Disal) et celle du Plastol 6400 est 40%.

4.2.7 Sable d'Ottawa

Pour l'élaboration des différents spécimens, on utilise le sable d'Ottawa (U.S Silica Company) qui est un sable normalisé suivant la norme ASTM C 778.

4.2.8 Granulas fins

Le sable proposé dans cette étude est un sable siliceux, il a une densité à l'état SSS (saturé superficiellement sec) de 2.65, ayant un taux d'absorption de 1.265% et un module de finesse de 2.54.

4.2.9 Gros granulats

Deux types de gros granulats concassés (pierres calcaires métamorphiques) de différentes tailles ont été utilisés dans ce projet:

- Granulats ayant une taille de 5-14 mm, une densité à l'état SSS de 2.71 et un taux d'absorption de 0.63%.
- Granulats de l'ordre de 20 mm de diamètre, une densité à l'état SSS de 2.73 et un taux d'absorption de 0.49%.

4.2.10 Eau de gâchage

L'eau de gâchage est une eau potable de robinet exempte de toute impureté pouvant compromettre les propriétés du béton

4.3 Protocole de traitement des nanopoudres de verre

La sphéroïdisation des déchets de verre en nanopoudres engendre une agglomération de ces particules dans les suspensions aqueuses et cela complique le procédé de mise en œuvre de leur dispersion dans les matrices cimentaires et affecte substantiellement les propriétés (pouzzolanique et filler) des nanopoudres de verre. Pour détourner ce problème, il a été décidé de fonctionnaliser la surface des nanopoudres de verre en appliquant des traitements physico-chimiques.

Il est bien connu que le traitement de surface d'une charge peut être efficace pour accroître les liaisons entre la charge et la matrice, ce qui améliore les propriétés du composite.

La littérature sur la fonctionnalisation des nanopoudres de verre demeure inexistante car c'est une toute nouvelle technologie et aucun résultat n'a été publié ni retenu dans la recherche bibliographique. Pour nous aider à sélectionner les agents dispersants, nous nous référons aux méthodes de traitement de surface des particules qui sont similaires chimiquement aux nanopoudres de verre. Parmi les techniques de modification on retient deux méthodes, la première consiste à l'attaque des particules par l'acide sulfurique dans un milieu aqueux et le second traitement de surfaces des particules se résume à l'utilisation d'un polymère en présence d'eau.

4.3.1 Attaque de surfaces des Nanopoudres de verre par l'Acide sulfurique

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé des nanopoudres de verre, de l'acide sulfurique pur et de l'eau distillée.

4.3.1.1 Mode opératoire

Dans un Bécher contenant une solution de 100 ml d'eau distillée et de 10ml d'acide sulfurique pur, on ajoute 15g de nanopoudres de verre dans cette solution. Le mélange réactionnel est soumis pendant 2 heures à une agitation magnétique, à vitesses de rotation rapides et continues. On utilise des barreaux magnétiques pour homogénéiser notre mélange. Cette étape se fait sous une hôte à température ambiante.

4.3.1.2 Récupération du résidu, rinçage et séchage

Après deux heures d'agitation, le mélange est filtré à l'aide d'un papier filtre (Glass fiber filter) avec une porosité de 90 mm. Le résidu de poudre est récupéré et mis une deuxième fois dans une solution aqueuse de 100 ml. Ce mélange est à nouveau agité durant 1 heure de temps. Par la suite ce dernier sera filtré à nouveau ce qui nous permettra de récupérer nos nanopoudres acidifiées. Le séchage des matériaux se fait en atmosphère ambiante.

4.3.1.3 Broyage des nanopoudres de verre

Le séchage agglomère les mélanges ce qui nous pousse à les broyer. Un Attriteur (figure 4.3) est utilisé afin d'obtenir les mélanges sous une forme poudreuse.



Figure 4.3 Photo de l'Attriteur

4.3.1.4 Procédure Attriteur

La hauteur de l'Attriteur est réglée à environ 7/8 pouce, comme sur la figure 4.4a. L'échantillon de 400g de poudre est introduit dans un grand pot Mason, suivi par les billes afin d'homogénéiser le mélange billes/poudres (figure 4.4b). Par la suite le mélange est placé dans l'Attriteur. On utilise une relation de rapport entre la masse des poudres et celle des billes pour ne pas avoir un sous ou un sur broyage des poudres. Ces proportions seront calculées à l'aide du rapport optimal entre la masse de ciment et la masse des billes d'acier qui est de 0.36, soit, 400g de ciment, 1088g de billes.



Figure 4.4 Réglage de la hauteur de l'Attriteur (a), mélange des nanopoudres de verre avec les billes (b)

Une fois le mélange dans l'Attriteur, on ajuste la surface des poudres dans l'appareil en faisant quelques tours de pales (mettre l'appareil en marche et en l'éteignant instantanément). On ferme l'Attriteur avec le couvercle pour éviter d'échapper les poussières. On laisse tourner l'appareil pendant 5 minutes à 300rpm. Une fois le temps écoulé, on vide le contenu de la chambre sur le tamis grossier afin de séparer l'échantillon des billes contenant le mélange est retirée du support (figure 4.5). Avec la brosse, on récupère toutes la nanopoudres de verre qui sont restées collées aux parois de la chambre et sur les billes.



Figure 4.5 Tamisage pour récupérer les billes

4.3.2 Traitement de surfaces des Nanopoudres de verre avec le Polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère synthétique résultant de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène dans l'eau, éthylène glycol. La réaction est catalysée par des catalyseurs acides ou basiques, la réaction se fait comme suite :



Le PEG 400, se caractérise par une masse moléculaire de 400 g/mol, ce qui le classe parmi les plus petits de sa catégorie. Il a une densité de 1.13 g/cm³ (à température=20°C) et on le retrouve sous forme liquide. C'est un polymère soluble dans les solvants polaires tels que l'eau et aussi dans les solvants non polaires.

Pour notre étude, le choix de polymère s'est porté sur le PEG 400 d'une part pour une raison d'ordre scientifique qui est sa petite masse moléculaire et cela est nécessaire pour le bon déroulement du traitement de surface de nos poudres vu qu'elles sont de l'ordre du nanomètre. De l'autre part, du point de vue pratique, ce produit est disponible au niveau de notre laboratoire de recherche.

Le protocole de préparation des particules fonctionnalisées en présence de PEG est le suivant:

10 g de particules sont dispersées à température ambiante sous agitation magnétique dans le mélange eau distillée/ Polyéthylène glycol (eau 100 ml avec 1g PEG). Le système est maintenu sous agitation pendant 2 heures. Les poudres ainsi modifiées sont filtrées (Glass fiber filter) puis récupérées et agitées de nouveau dans une solution aqueuse de 100 ml durant 1heure. Après ce temps d'agitation on filtre, sèche les poudres durant 24h à l'air libre (figure 4.6). Les poudres seront agglomérées donc il faut les broyer avec l'Attriteur de la même façon qu'on a procédé avec les particules traitées à l'acide sulfurique.

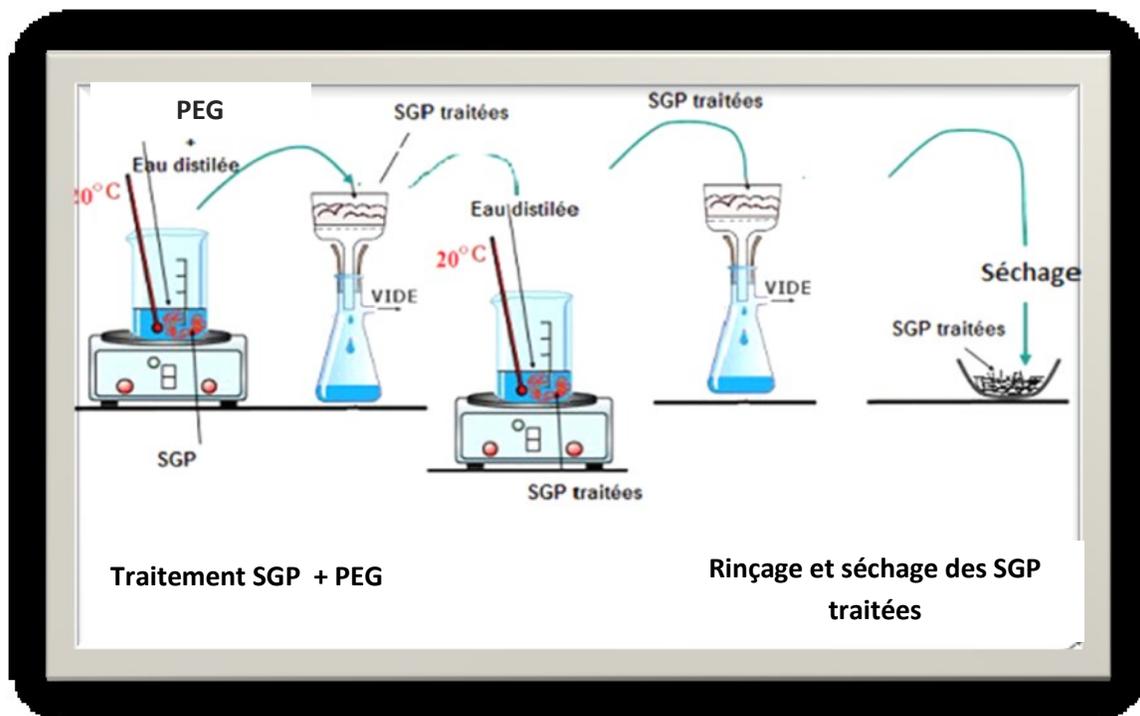


Figure 4.6 Procédé de fonctionnalisation des SGP en présence de PEG

4.3.3 Impacts des résidus chimiques sur l'environnement

Malgré que notre projet de recherche vise à apporter un développement durable sur l'environnement, nous restons conscients de l'existence de quelques failles pouvant avoir un impact plus négatif. En effet, au cours des traitements de fonctionnalisation des nanopoudres de verre, nous utilisons de l'acide sulfurique ainsi que du polyéthylène glycol.

Pour ce qui est de l'acide sulfurique, un rejet direct dans la canalisation aurait évidemment comme impact une modification du pH du milieu (aqueux, sol). Pour contrer cette problématique environnementale, notre laboratoire, qui adhère à la politique de santé et sécurité au travail, délègue la compagnie CRI environnement pour la collecte, le transport et le traitement de nos produits chimiques. Ces produits sont ainsi placés dans des contenants identifiés et réservés uniquement à cet usage. Les résidus acides ne sont donc pas rejetés dans la canalisation mais récupérés puis neutralisés. Le produit traité est ainsi enfuit dans des sites d'enfouissements spécialisés à cet effet.

Concernant le polyéthylène glycol, il est connu que la source principale de contamination environnementale vient du domaine aéronautique avec l'utilisation de ce produit comme antigel de dégivrage. Or, les recherches reliées à cette source de contamination montrent peu d'impact vu ses propriétés physicochimiques qui le rendent solubles dans l'eau et ainsi dégradés très rapidement dans tous les écosystèmes (eau, air et sol). De notre côté, au laboratoire, nous suivons encore une fois la politique de santé et sécurité au travail en entreposant ce déchet dans des contenants à cet effet puis, la compagnie CRI environnement s'occupe de la collecte, du transport et du traitement. Celle-ci nous certifie que ce genre de résidu est envoyé vers un incinérateur visant avant tout à traiter les déchets. Cette technique d'élimination, consiste à les détruire en les brûlant de manière contrôlée à une température élevée. L'incinérateur permet ainsi une maîtrise des processus de combustion et de ventilation.

Comme expliqué ci-dessus, nous réussissons à faire traiter nos déchets mais les quantités utilisées, le transport, le traitement en soi sont reliés à des coûts environnementaux et économiques qui pourraient être davantage minimiser. Notre projet reste à améliorer et nous sommes donc conscients de cette faiblesse.

4.4 Essais de caractérisation des matériaux utilisés

Cette section fait l'objet de la phase I de notre projet de recherche, elle consiste à la caractérisation des matières premières utilisées.

La cohérence de notre démarche impose de commencer, avant l'étude des mécanismes d'action des additions minérales dans les matrices cimentaires, par s'assurer des résultats des essais de caractérisation après fonctionnalisation des nanopoudres de verre, puisque la compréhension de ces mécanismes s'appuiera nécessairement sur les caractéristiques de ces matériaux (composition, structure, solubilité et finesse). Elle est également reliée à la teneur en phase vitreuse, le verre ayant une plus grande facilité à se dissoudre en milieu basique et en présence de chaux que la phase cristallisée de même composition chimique.

4.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est la technique de base de la caractérisation des matériaux tels que les ciments non hydratés et hydratés, les bétons. La diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux, néanmoins l'identification des phases cristallines est bien déterminée par cette technique. Cette analyse est fondée sur la diffraction des rayons X par la matière sous forme de poudre. Bien que cette analyse soit qualitative, la composition quantitative des différentes phases peut être déterminée à l'aide du logiciel Rietveld. Un matériau amorphe est caractérisé par l'absence de pics DRX et par la présence d'un dôme ou halo. Le diffractomètre utilisé dans cette étude est le X'pert Pro MRD de la compagnie PANalytical muni d'une anticathode en cuivre et d'un monochromateur arrière (figure 4.7). Les données sont traitées à l'aide du logiciel JADE 2010 pour l'identification des pics.



Figure 4.7 Diffractomètre à rayons X

4.4.2 Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une méthode d'analyse chimique qui détermine et dose les espèces chimiques contenues dans un échantillon à partir de l'analyse des raies d'émission X caractéristiques de ces éléments.

Lorsque la matière est bombardée avec des rayons X, elle réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire les concentrations massiques en éléments. L'appareil utilisé dans le cas de cette étude est de type Axios-Advanced fourni par PANalytical.

4.4.3 Spectromètre par dispersion d'énergie (EDS)

La microscopie électronique à balayage (Hitachi S-3400N) est couplée à un spectromètre par dispersion d'énergie (EDS) (Oxford Inca Energy 250) (figure 4.8). Dans notre étude la microanalyse EDS a été effectuée sur les différentes poudres utilisées. La fonction de l'EDS est d'analyser le spectre caractéristique des rayons X générés par un faisceau d'électrons finement focalisé. Cette technique d'analyse donne des informations concernant la composition chimique de l'échantillon à un niveau microscopique. Les échantillons ont été observés sous leurs formes poudreuses. Les données sont traitées à l'aide du logiciel INCA.



Figure 4.8 Microscope électronique à balayage Hitachi S-3400N

4.4.4 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering) est largement employée comme technique de mesurer la distribution granulométrique (volume et nombre) des particules dans le domaine submicronique. Les mesures reposant sur la DLS concernent les effets résultants de la diffusion de la lumière incidente à partir du mouvement brownien des particules, ce mouvement est aléatoire et provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule. Cette technique de mesure est adaptée à tous les milieux colloïdaux c'est-à-dire constitués de particules en suspension dans un liquide ou dans un gaz et suffisamment petites pour que l'effet de l'agitation thermique y soit important voire prépondérant. Toutes particules soumises à des mouvements autres que cette agitation thermique ne peuvent être analysées afin d'en déterminer leur taille. Le granulomètre laser par DLS fonctionne sur le principe général suivant : une source de lumière éclaire une solution contenant des particules, la lumière diffusée est collectée puis transmise grâce à un détecteur optique à un système d'acquisition électronique. Le signal obtenu est traité par un logiciel de calcul pour afficher la taille des particules. Dans notre étude, l'appareil qui est utilisé est le granulomètre de type Zetasizer Nano ZS de la compagnie Malvern (figure 4.9).



Figure 4.9 Granulomètre laser (Mattersizer Nano ZS)

4.4.5 Potentiel zêta, Conductivité et pH

Le potentiel zêta est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité des suspensions colloïdales. Le potentiel zêta est la mesure de l'intensité de la répulsion ou de l'attraction électrostatique ou électrique entre particules. Il donne une mesure de la stabilité des systèmes colloïdaux.

Sa mesure apporte un aperçu détaillé des causes du mécanisme de dispersion, d'agrégation ou de floculation. Le potentiel zêta est la clé du contrôle des dispersions électrostatiques qui peut être appliquée pour améliorer la formulation d'émulsions, de dispersions ou de suspensions, réduisant le nombre de formulations candidates, réduisant ainsi le temps et le coût des tests.

Dans notre projet de recherche on, a utilisé le Zeta-probe (figure 4.10) qui est un équipement pour mesurer le potentiel zêta des ajouts cimentaires (FS, SGP, SGP-A et SGP-P) dans des solutions aqueuses ou des solutions de chaux saturées avec ou sans superplastifiants car c'est un paramètre extrêmement important pour connaître si nos particules peuvent être stables dans les conditions de la matrice cimentaire. Les échantillons peuvent être mesurés sans dilution ou dans des échantillons à des concentrations allant jusqu'à 60% en volume. Même les mesures directes des pâtes, des gels, des ciments et autres matériaux difficiles sont possibles avec le Zeta-probe. Il dispose d'un design compact avec des assistants de titrage intégrés, des capteurs polyvalents de la sonde d'immersion, et de logiciels.

Le titrage se fait automatiquement sans surveillance avec détermination rapide, cet automatisme de la titration facilite la détermination du point isoélectrique. Le Zeta-probe offre de nombreuses avancées qui ne se trouvent pas dans d'autres analyseurs y compris la correction automatique de la taille des particules et la distorsion de la double couche.

Les données des mesures peuvent être mises à disposition dans le format Excel, qui contient les valeurs du potentiel zêta, la mobilité dynamique, la conductivité le pH et la température du milieu de l'essai.

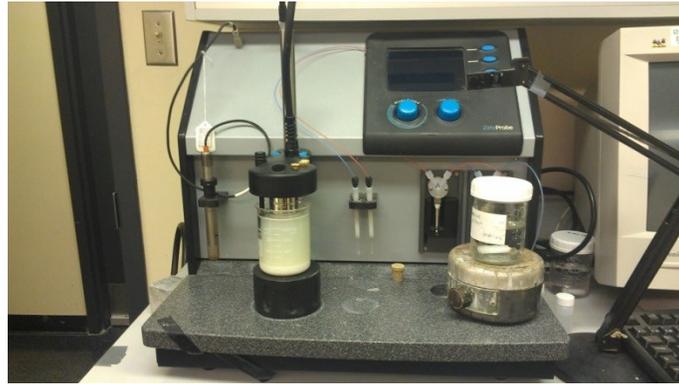


Figure 4.10 Zeta-probe Analyzer

4.4.6 Microscopie électronique à transmission (MET)

La caractérisation fine des matériaux est essentielle à la compréhension de leur comportement chimique, physique et mécanique. La microscopie électronique à transmission est un outil puissant qui permet de caractériser à la fois les particularités morphologiques et chimiques/cristallographiques de fins constituants microstructuraux. Le microscope peut se décomposer grossièrement en neuf groupes fonctionnels (figure 4.11).

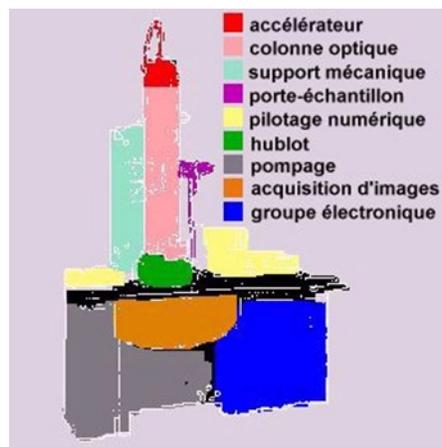


Figure 4.11 Différents compartiment du MET

Il existe une certaine analogie entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe.

C'est le rayonnement utilisé qui diffère principalement dans les deux cas :

-Le microscope optique utilise comme rayonnement des photons (lumière extérieure). Un système de lentilles optiques permet de dévier ou focaliser le rayon lumineux qui traverse un échantillon "relativement fin". L'image obtenue se forme directement sur la rétine de l'observateur. Le microscope électronique en transmission utilise, lui, comme rayonnement des électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le rayon d'électrons sur un échantillon "extrêmement fin". L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être vue sur un écran fluorescent, enregistrée sur un film photographique ou bien détectée par un capteur CCD.

4.4.7 Field emission gun scanning electron microscopy (FEG)

Le FEG est un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM) à haute résolution avec un canon à émission de champ (FEG) à cathode froide (CFE).

Ce microscope permet d'obtenir des images de très haute résolution de la surface d'un échantillon (films minces, nanopoudres, nanotubes, matériaux semi-conducteurs...) en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Il est configuré pour détecter les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés ainsi que les rayons X.

Dans le cas présent, le microscope utilisé est le modèle S-4700 de la compagnie Hitachi (figure 4.12) se caractérisant par des grossissements allant jusqu'à 500 000 X avec une résolution allant jusqu'à 5 nm, aussi l'imagerie peut s'obtenir à faible distance de travail 2.5 mm ainsi qu'à grande distance de travail 12 mm. La tension d'accélération de ce microscope varie de 1 kV à 30 kV. Cet appareil génère les électrons du faisceau primaire à l'aide d'un canon à effet de champ. Un sas d'entrée permet l'insertion rapide des échantillons sans briser le vide de la chambre où se situe l'échantillon lors de la prise d'images. Dans ce microscope, deux détecteurs sont utilisés pour imager l'échantillon. Un premier est situé dans le bas de la chambre à vide et le deuxième est situé dans le haut.

Les échantillons qui ont été imagés à l'aide du FEG dans le cadre de ce projet étaient tous des nanopoudres.



Figure 4.12 Microscope électronique à balayage FEG-SEM Hitachi S-470

4.5 Essais de caractérisation des matériaux hydratés

4.5.1 Caractérisation physico-chimique des pâtes

Cette partie représente la phase II de notre projet de recherche, qui traite les essais effectués sur pâtes et coulis.

4.5.1.1 Mini-slump

L'essai Mini-slump sert à caractériser des coulis à l'état frais. Il nous aide à suivre l'évolution de l'ouvrabilité des coulis en fonction du temps, de 5 à 60 min après le contact eau/liant, permettant ainsi de prédire le comportement des échantillons durant l'injection. Cet essai est réalisé au moyen d'un mini cône d'affaissement disposant d'un diamètre inférieur de 38.1 mm, un diamètre supérieur de 19 mm et d'une hauteur de 57.2 mm (figure 4.13). L'essai Mini-slump est apparenté à celui de l'affaissement du béton et est adapté aux coulis. La préparation des échantillons (malaxage des matériaux) dure 5 minutes depuis l'incorporation du liant dans l'eau et se fait comme suite :

- Remplir le béccher de 500 ml d'eau du robinet.
- Ajouter ensuite le superplastifiant et mélanger mécaniquement avec une mixette durant 1minute.
- Par la suite, incorporer les ajouts en mélangeant 1 minute de plus.

- Mettre à zéro le chronomètre, puis insérer le liant dans le mélange précédant tout en remuant avec une spatule métallique jusqu'à 1 minute.
- Poursuivre le malaxage jusqu'à 3 minutes à l'aide de mixette.
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et cela jusqu'au début de l'essai de Mini-slump.

Les étapes de réalisation de l'essai Mini-slump sont les suivantes :

- Mettre une plaque de plexiglas bien mise à niveau sur une paillasse de laboratoire.
- Verser le coulis dans le mini-cône, qui est placé sur une plaque de plexiglas.
- Donner 10 coups de spatule sur le mini-cône afin d'homogénéiser le coulis et raser l'excès du mélange avec une règle.
- Soulever le cône verticalement et délicatement (sans vibrations)
- Prendre deux mesures de diamètres perpendiculaires après l'étalement du coulis sous son propre poids.

Les mesures d'étalement des coulis sont prises à 5, 30 60 et 90 minutes depuis le contacte eau-liant.

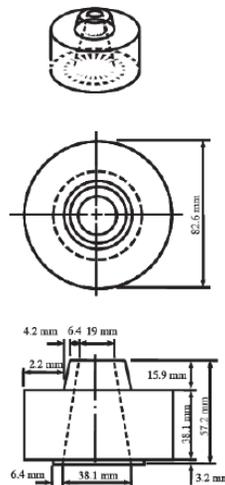


Figure 4.13 Schéma du mini-cône

4.5.1.2 Calorimétrie isotherme

La détermination de la chaleur d'hydratation des pâtes cimentaires se fait traditionnellement avec un calorimètre. Ce test a pour objet de mesurer les quantités de

chaleur dégagées au cours de l'hydratation des pâtes ainsi que la vitesse de la chaleur à très jeune âge.

Pour nos mesures, nous avons utilisé le calorimètre isotherme TAM Air (figure 4.14), il dispose de 8 canaux de mesure permettant de travailler à différentes températures.

Cet appareil mesure avec précision et fiabilité la chaleur et la vitesse d'hydratation des pâtes où le processus d'hydratation du ciment peut être suivi en permanence au fil du temps. La forme de la courbe de flux de chaleur reflètera le processus d'hydratation du ciment et les différentes phases du processus complexe peuvent être déterminées. L'ajout d'adjuvants va changer la forme de la courbe du flux de chaleur, et l'effet de mélange peut être quantifié. Le flux de chaleur intégré dans le temps donnera la mesure de l'hydratation. La chaleur d'hydratation est mesurée avec TAM Air en surveillant le débit de chaleur de l'échantillon tout à la fois le modèle et le milieu environnant sont maintenus à la même température.

Pour les mesures de calorimétrie, des pâtes cimentaires ont été utilisées et la méthode de préparation de ces échantillons est comme telle :

- Remplir un tube avec du sable de verre comme matière de référence. La quantité de sable de verre est pesée pour avoir la même capacité calorifique que dans le tube-test dans lequel se trouve la pâte cimentaire. Insérer ce tube dans le calorimètre.
- Mettre le ciment dans le tube-test.
- Incorporer s'il y a lieu, les autres ajouts cimentaires dans le tube-.
- Fermer le tube test, agiter très bien le flacon durant 1 minute afin de bien mélanger ensemble les matériaux secs utilisés (ciment-ajouts cimentaires).
- Ouvrir le tube-test et incorporer la quantité d'eau à l'aide d'une seringue.
- Brasser le mélange liant- eau à l'aide d'une spatule métallique durant 2 minutes depuis le contact matériaux-eau.
- Placer le tube-test dans le calorimètre (figure 4.14).

Les flux thermiques de nos pâtes ont été mesurés pour une période d'hydratation de 48 heures.



Figure 4.14 Calorimètre TAM AIR

4.5.1.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre, au cours d'une montée en température, l'évolution de la masse et de la température d'un échantillon comparativement à une référence inerte. Elle permet de quantifier dans un matériau cimentaire l'eau d'hydratation, la portlandite et les carbonates de calcium issus de la carbonatation ou contenus initialement dans les granulats. Chaque réaction ou changement de phase se produisant à une température spécifique, le suivi de la masse et de la température tout au long de l'essai permet de caractériser qualitativement et quantitativement les réactions. La décomposition des produits d'hydratation du ciment à hautes températures, se traduit par la libération d'eau ou de dioxyde de carbone sous forme gazeuse, impliquant des pertes de masse de la pâte. Un éventuel couplage à un spectromètre de masse permet de caractériser les gaz produits par les réactions.

La figure 4.15 présente un exemple de courbes thermogravimétriques ATG et ATD (analyse thermique différentielle) d'une pâte de ciment [V. Cokaba, 2009]. La perte de masse se produit pendant les phases de températures suivantes :

- De 25 à 105°C : l'eau libre du mélange s'évapore
- De 105 à 415°C : une partie d'eau combinée dans les CSH s'évapore et il y a aussi une décomposition du sulfate de calcium entre 180-300°C.

D'après la courbe ATG, la perte de masse est due à la déshydratation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui se déroule dans la région $420\text{-}550^\circ\text{C}$ dont la réaction chimique est :



S'il y a lieu d'une carbonatation, qui se déroule dans la tranche de température de 600 à 780°C , la quantité ainsi détectée par l'ATG doit être prise en considération.

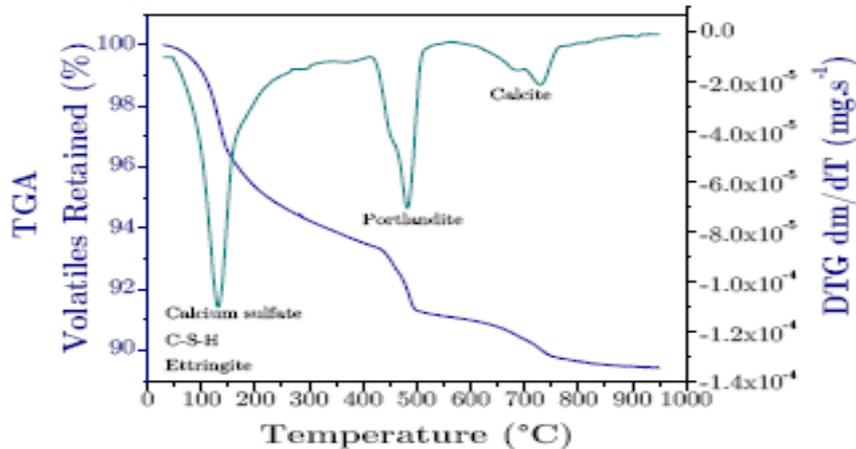


Figure 4.15 Courbes ATG et ATD d'un ciment portland hydraté pendant 12 heures

Les mesures ont été effectuées avec un analyseur thermogravimétrique SDT Q600 de TA instrument, avec des creusets en alumine (figure 4.16). Les échantillons de 2 milligrammes de masse ont été chauffés à raison de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en continu de 50°C à 1000°C qui est un état de sous combustion sous un flux d'azote de $120\text{ mL}/\text{min}$. Les données sont traitées à l'aide du logiciel TA Universal Analyses 2000.



Figure 4.16 Analyseur gravimétrique SDT Q600

L'analyse se fait sur des pâtes durcies préalablement durant 7, 14 et 28 jours puis réduites en poudre par broyage. Les pâtes ont été confectionnées comme suit :

- Remplir un bécher de 500 ml avec de l'eau du robinet.
- Ajouter les ajouts cimentaires et malaxer le tout mécaniquement avec une mixette durant 2 minutes.
- Incorporer par la suite le ciment et mélanger à nouveau pendant 2 minutes.
- s'il y a lieu, les autres ajouts cimentaires dans le flacon précédant.
- Remplir des tubes à essais (un tube par durée de durcissement) avec les pâtes et bien les fermer.

4.5.2 Essais de résistance mécanique et de durabilité

Cette section est la phase III de notre projet de recherche, qui consiste à la détermination du comportement des mortiers et bétons à l'état frais et durci.

4.5.2.1 Mortiers

Les essais effectués sur mortiers sont la caractérisation de l'état frais (étalement) et l'état durci (résistances en compression et résistivité électrique) de nos mélanges.

- Étalement

L'essai a été réalisé afin de déterminer le comportement des mortiers à l'état frais. Différents mélanges ont été confectionnés avec ou sans utilisation des ajouts minéraux (5% de remplacement ou d'addition) selon les recommandations de la norme ASTM C309. La maniabilité des mortiers est évaluée par la mesure de l'étalement. On place le mini-cône d'affaissement sur une table à chocs puis vient la mise en place des mortiers qui se fait en deux couches pilonnées chacune de 20 coups. Le cône est soulevé verticalement et sans aucune vibration après avoir bien arasé la dernière couche. Les échantillons sont soumis à une vibration de 25 secousses au moyen de la table à choc puis on mesure l'étalement à l'aide d'une règle graduée vernier. Le dosage en eau et en superplastifiants est ajusté pour avoir un étalement proche de celui du témoin à $\pm 5\%$.

- Résistance en compression

L'essai consiste à la détermination des résistances en compression des mortiers avec une presse (figure 4.17) selon la norme ASTM C109. Elle est définie comme étant la

résistance maximale d'une éprouvette de mortier à une charge axiale et est en mégapascal (MPa). Il s'agit dans cet essai de caractériser les performances mécaniques des mortiers. Les mortiers préparés servent à la confection des cubes de dimensions 50 x 50 x 50 mm, dont les mesures de résistances se font à un échéancier de 28, 91 et 180 jours de murissement.



Figure 4.17 Appareil d'essai de résistance à la compression de cube de mortier

4.5.2.2 Béton

Cette partie du travail porte sur le comportement à l'état frais et durci de notre catégorie de béton qui est un béton à haute performances. Deux étapes ont été effectuées durant cette partie du travail; optimisation et échantillonnage.

L'optimisation des mélanges comprend l'ajustement des paramètres à l'état frais afin d'obtenir un affaissement de $200 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$ et une teneur en air comprise entre 5 et 8% à 10 minutes après le contact eau-liant. Cet ajustement se fait par la détermination des dosages en adjuvants chimiques utilisés sur les différents mélanges.

La réalisation des bétons a été effectuée avec des gâchées de 25 litres pour les bétons témoins ainsi que pour les bétons contenant 5% d'addition des ajouts cimentaires avec $E/C=0.35$. Pour l'évaluation des résistances en compression et la durabilité des bétons, des moules cylindriques de 100x 200 mm ont été coulés.

La séquence de malaxage des gâchées adoptée pour la confection de nos bétons est la suivante :

- Calculer l'humidité du sable et apporter les corrections nécessaires sur le sable et l'eau.
- Mouiller le malaxeur et laisser égoutter
- Mettre le sable dans le malaxeur et malaxer pendant 30 secondes
- Introduire les gros granulats et malaxer pendant 1 minute pour homogénéisation
- Incorporer la moitié de l'eau de gâchage et malaxer pendant 45 secondes.
- Sans arrêter le malaxeur, introduire l'agent entraîneur d'air et malaxer pendant encore 35 secondes.
- Arrêter le malaxeur, introduire les liants, remettre le chronomètre à zéro puis malaxer pendant 30 secondes.
- Sans arrêter le malaxeur, introduire le reste de l'eau+ superplastifiant et poursuivre le malaxage pendant 3 minutes.
- Laisser reposer le béton dans le malaxeur pendant 2 minutes.
- Reprendre le malaxage pour 3 minutes additionnelles soit une durée totale de 8 minutes à compter du premier contact entre le liant et l'eau.

L'affaissement, la masse volumique et la teneur en air ont été mesurés afin de déterminer les propriétés du béton à l'état frais.

➤ **Propriétés des bétons à l'état frais**

- **Affaissement**

L'essai d'affaissement est utilisé pour déterminer la consistance du béton à l'état frais selon la norme ASTM C 143. Cette mesure est prise à 10 minutes et à 30 minutes après le contact eau - liant. L'équipement utilisé consiste en un cône métallique (cône d'Abrams) de 300 mm de hauteur, de 200 mm de diamètre de base et de 100 mm de diamètre au sommet, puis d'une tige d'acier de 16 mm de diamètre et d'une longueur comprise entre 450 mm et 600 mm avec une extrémité hémisphérique.

Le cône humidifié est placé verticalement sur une surface solide, plane et non absorbante. On remplit le cône en trois couches de même volume approximativement et pilonnées à 25 coups chacune. Après le pilonnage et l'arasement de la dernière couche, le cône est soulevé lentement et le béton s'affaisse. Le cône vide est placé à proximité du béton et la

différence entre la hauteur du cône et celle de l'échantillon affaissé, à partir du centre de la surface supérieur du béton représente l'affaissement (figure 4.18)

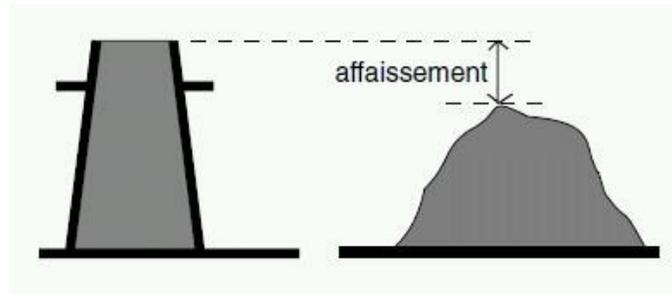


Figure 4.18 Mesure de l'affaissement du béton avec le cône d'Abrams

- Masse volumique

La masse volumique du béton varie en fonction de la quantité et de la densité des granulats, des quantités d'air emprisonné ou entraîné, des dosages en eau et en liant. La masse volumique est déterminée selon les normes ASTM C138. L'appareil à mesure est le contenant de l'air-mètre, ayant un volume de 7.02 litres (même contenant que celui utilisé pour la mesure de la teneur en air). Le principe de l'essai consiste tout d'abord à tarer le récipient, le remplir avec du béton sur 3 couches de même volume et pilonner chacune à 25 coups à l'aide d'une tige en acier avec une extrémité hémisphérique. La dernière couche est bien arasée et l'ensemble est pesé sur une balance calibrée ± 0.10 g comme représenté sur la figure 4.19. La masse volumique du béton est le rapport entre la masse du béton pesée sur la balance et le volume de contenant. Elle est toujours donnée par kg/m^3 .



Figure 4.19 Mesure de la masse volumique du béton à l'état frais

- **Teneur en air**

Le volume d'air entrainé dans le béton frais peut être mesuré par trois méthodes différentes notamment la méthode gravimétrique, la méthode volumétrique et la méthode pressiométrique. Pour notre étude, nous avons retenu la méthode pressiométrique compte tenu de la fiabilité de ses résultats et de sa meilleure adaptation aux usages de chantier. Elle est réalisée selon les normes ASTM C231. La détermination de la teneur d'air dans le béton repose sur la relation entre le volume d'air et la pression appliquée donnée par la loi de Boyle Mariotte en utilisant l'air- mètre comme appareil de mesure (figure 4.20).

Le principe de cet essai est l'application d'une pression d'air sur un mélange de béton à l'aide d'une pompe. La pression appliquée comprime l'air dans le béton et le volume de l'air comprimé représente la teneur en air du béton, exprimé en pourcentage (%). La valeur de la teneur en air est lue directement par un opérateur.

Les séquences de l'essai sont comme suite :

- Remplir le contenant de l'air-mètre ayant un volume de 7.02 litres avec le béton.
- Échantillonner le béton en 3 couches ayant un volume approximativement constant.
- Pilonner chacune des couches 25 fois à l'aide d'une tige en acier.

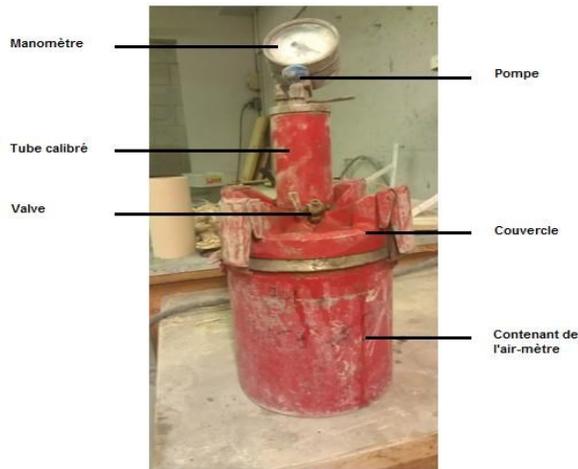


Figure 4.20 Appareil de mesure de la teneur en air du béton à l'état frais

- **Température**

La détermination de la température du béton est importante vu qu'elle a une grande influence sur les propriétés du béton à l'état frais ainsi que durci. Pour cela, la température des mélanges est mesurée avec un thermomètre électrique précis avec affichage numérique (figure 4.21). La procédure de cet essai est d'introduire la partie sensible du thermomètre d'environ 75 mm dans le mélange jusqu'à ce que la lecture se stabilise (environ 2 minutes)



Figure 4.21 Thermomètre numérique

➤ Comportement des bétons à l'état durci

La résistance en compression, la perméabilité aux ions chlorés et la résistivité électrique sont des propriétés du béton l'état durci et sont toujours requises pour qu'un béton soit utilisé en Amérique du Nord.

- Résistances en compression

L'essai de la résistance en compression est effectué sur des cylindres de 100 x 200 mm conformément à la norme ASTM C39. La valeur de la résistance en compression à différents âges représente la moyenne de deux à trois cylindres. Les cylindres sont bien surfacés pour favoriser une distribution uniforme des contraintes sur la surface des cylindres (figure 4.22). La capacité maximale de la presse est de 1779.2 KN. Le taux de chargement appliqué sur les cylindres est de 120 KN/minute.

Les essais de compressions ont été effectués à des échéanciers de murissement de 1, 7, 28 et 91 jours. Dans notre étude la valeur de la résistance en compression à différents âges représente la moyenne de deux cylindres.



Figure 4.22 Appareillage d'essai de résistance à la compression des bétons

- Pénétrabilités aux ions chlore

Cet essai est considéré parmi les essais de durabilité le plus important en Amérique du Nord [P.C. Aitein, 2001]. La pénétrabilité des ions chlorure permet d'évaluer l'interconnectivité des pores dans le béton et si ce dernier est dense et imperméable aux ions chlores, sa performance est élevée et sa durée de vie augmente.

L'essai de la diffusion accélérée des ions chlores est effectué conformément à la norme ASTM C1202 sur des cylindres ayant des dimensions de 100 x 200 mm qui sont coupés en deux dont 50 mm de haut et 50 mm de bas. On met les éprouvettes (100 x 50mm) entre deux cellules, de telle façon que l'une des faces circulaires d'une éprouvette baigne dans une solution de 3 % de chlorure de sodium (NaCl) dans laquelle se trouve la cathode (émettrice d'électrons) et l'autre face circulaire de la même éprouvette baigne dans une solution de soude (0,3N de NaOH) où se trouve l'anode qui boucle le circuit, la procédure de l'essai est présentée dans la figure 4.23. Une différence de potentielle (ddp) de 60 volts est maintenue entre les deux extrémités de l'éprouvette durant 6 heures. La résistance du béton contre la pénétration des ions chlores se fait en mesurant la charge totale exprimée en Coulomb qui passe à travers l'éprouvette du béton durant tout le temps de l'essai.

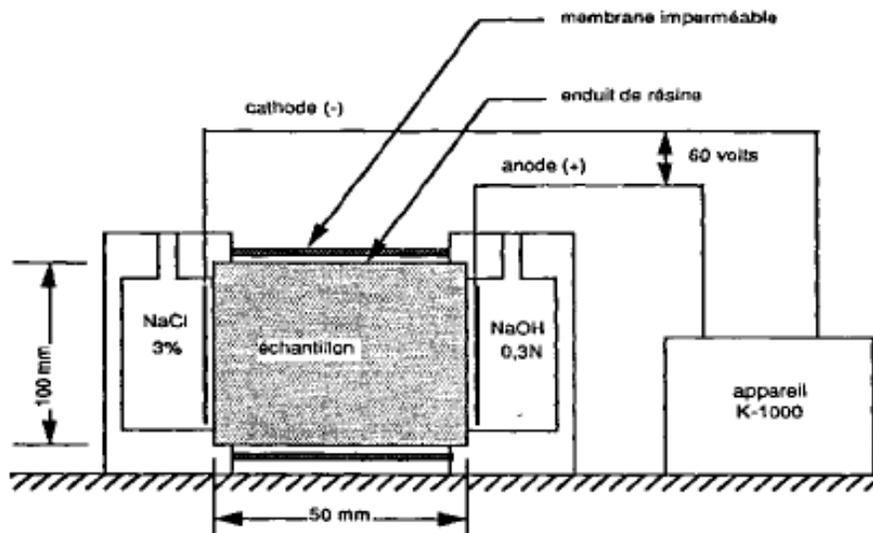


Figure 4.23 Principe de fonctionnement de l'appareil de la diffusion accélérée des ions chlores ASTM C1202

Le niveau de perméabilité peut être estimé en comparant les résultats avec l'échelle de perméabilité proposée par Whiting (tableau 4.4). Nos valeurs s'appliquent à des bétons conservés 28 jours dans l'eau.

Tableau 4.4 Différentes classes de pénétrabilité des ions chlorure [D. Whiting, 1988]

Charge totale après 6 heures (Coulomb)	Classe de pénétrabilité
Supérieure à 4000	Élevée
Entre 2000 et 4000	Modérée
Entre 1000 et 2000	Basse
Entre 100 et 1000	Très basse
Inférieure à 100	Négligeable

- **Résistivité électrique**

L'essai de la résistivité électrique se fait sur des échantillons en béton à l'état durci et c'est un essai non destructif. C'est une méthode qui est bien adéquate aux matériaux cimentaires et de plus elle peut apporter des informations supplémentaires sur la qualité du matériau. La résistivité électrique d'un béton est une grandeur physique qui est régulièrement citée comme un indicateur de durabilité vu qu'il y a une corrélation entre la résistivité et le risque à la corrosion du béton [H. Song et V. Saraswathy, 2007]. En effet, plus la valeur de la résistivité mesurée est élevée plus grande sera la résistance du béton à la corrosion. Ce paramètre dépend effectivement des caractéristiques intrinsèques de la matrice cimentaire (qualité du réseau poreux, degré de saturation du béton).

Le principe de la mesure consiste à faire passer un courant dans le matériau et à mesurer la différence de potentiel qui en résulte. Deux électrodes sont placées sur les deux faces parallèles du cylindre 100 x 200 mm, on applique un gel conducteur sur les deux faces et on fait passer une tension électrique puis on mesure la ddp aux extrémités du cylindre et aux bornes d'une résistance R connue initialement qui est installée dans le circuit (figure 4.24).

La tension aux bornes de la résistance R permet de calculer l'intensité dans le circuit. La résistivité est calculée en appliquant la loi d'Ohm:

$$\rho = \frac{V \cdot A}{I \cdot L} \quad (4.3)$$

Avec :

ρ : résistivité électrique; V : ddp aux bornes de l'éprouvette d'essai; I : intensité dans le circuit; A : section de l'éprouvette et L : longueur de l'éprouvette.

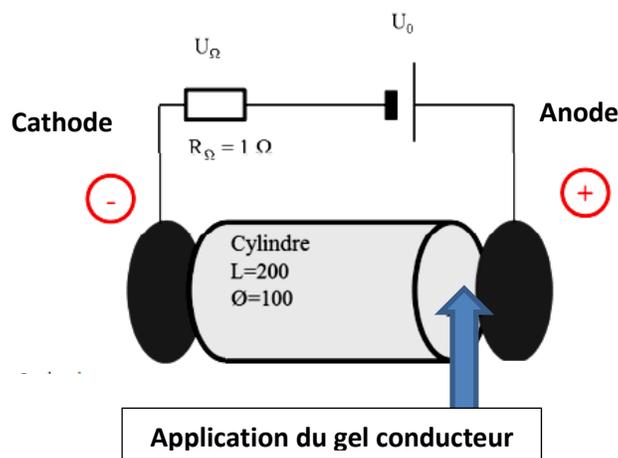


Figure 4.24 Montage du dispositif de mesure de la résistivité électrique [Frohard, 2014]

L'essai de résistivité dans notre projet a été effectué à l'âge 28 jours et les valeurs de la résistivité obtenues ont été comparées avec l'échelle des limites indicatives de la résistivité électrique de AFGC (tableau 4.5).

Tableau 4.5 Classes de durabilité avec les limites indicatives de la résistivité électrique [AFGC, 2004]

Résistivité électrique (K Ω .cm)	Classes de durabilité potentielle
Inférieure à 5.0	Très faible
Entre 5.0 et 10.0	Faible
Entre 10.0 et 25.0	Moyenne
Entre 25.0 et 100.0	Élevée
Supérieure à 100.0	Très élevée

4.6 Formulation des liants en fonction des paramètres de dosage des mélanges

Cette partie consiste à la formulation des différents mélanges de coulis, pâtes, mortiers et bétons. La composition des mélanges est basée essentiellement sur les différents paramètres de dosage tels que le pourcentage de remplacement ou d'addition des ajouts cimentaires (FS, SGP, SGP-A et SGP-P), le rapport eau/liant (E/L) et la teneur en ajout des superplastifiants (Disal et Plastol 6400).

Dans notre projet de recherche, nous avons opté pour l'introduction d'une nouvelle génération de poudres de verre qui sont les nanopoudres de verre classiques SGP, les nanopoudres traitées à l'acide sulfurique SGP-A et avec le PEG 400 SGP-P, afin de répondre à notre but de recherche qui est de voir s'il y a possibilité de remplacer la fumée de silice par des nanopoudres de verre.

En effet, ce type d'ajouts cimentaires n'étant jamais utilisé et n'ayant pas fait l'objet d'aucune étude au préalable dans le domaine de la construction, il était nécessaire de faire des essais de caractérisations physico-chimique et minéralogique de ces matériaux (point 4.4 chapitre 4).

4.6.1 Préparation des échantillons pour la caractérisation des matériaux utilisés

4.6.1.1 Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière

L'évolution de l'état de dispersion/agglomération des suspensions des poudres FS, SGP, SGP-A et SGP-P a été caractérisée dans le but de déterminer le comportement de chaque poudre dans les milieux de dispersion. Les distributions granulométriques, ont été réalisées sur deux séries d'échantillons : une première série où la dispersion a été faite dans de l'eau distillée ou dans la solution de chaux saturée sans ajouter une quantité de superplastifiant (PNS/PC); la deuxième série dans de l'eau distillée ou dans la solution de chaux saturée en ajoutant une quantité de PNS/PC. Il est à noter que le choix de l'utilisation d'une solution de chaux saturée est dans le but de réaliser des essais de dispersion dans un environnement basique qui peut être similaire à la solution cimentaire interstitielle.

La première série de suspensions ont été préparées en mélangeant 0.3 g de nanopoudres (SGP, SGP-A et SGP-P) dans 30 ml de solution de chaux saturée ou dans de l'eau distillée, sous agitation manuelle durant 3 minutes.

Par contre pour la deuxième série, dans un premier temps on prélève une quantité de 0.3 ml d'une solution diluée de PNS ou PC (1g de superplastifiant dilué dans 39ml d'eau distillée) qui est rajoutée à 30 ml de solution de chaux saturée ou d'eau distillée. Par la suite, 0.3 g de nanopoudres sont incorporées dans le mélange précédant formant ainsi des suspensions qui sont agitées manuellement durant 3 minutes. Toutes les mesures ont été réalisées sur le surnageant de chaque suspension.

4.6.1.2 Mesures électrochimiques

Des mesures électrochimiques ont été effectuées sur des suspensions concentrées de FS, SGP, SGP-A et SGP-P; l'appareil utilisé est le Zeta-probe (partie 4.4.5). Le potentiel zêta, la conductivité et le pH en fonction du temps et du titrage en superplastifiants (PNS et PC) sont mesurés dans de l'eau distillée ou dans une solution de chaux saturée pour les raisons exposées précédemment.

Les suspensions ont été préparées en dispersant 11 g de poudres (FS, SGP, SGP-A et SGP-P) dans 99 ml d'eau distillée, tout en gardant la suspension sous forte agitation magnétique le long de l'essai. A la fin de chaque essai, une quantité de solution de polymère (1g de PNS/ PC dilué dans 39 ml d'eau distillée) est ajoutée et la suspension est remise sous agitation pendant 30 minutes. Onze ajouts de superplastifiant (PNS/ PC) sont effectués et la quantité ajoutée est de 2 ml chaque 2 minutes.

La procédure de mesure dans la solution de chaux saturée est la même que celle utilisée pour l'eau distillée.

4.6.2 Préparation des échantillons pour la caractérisation des coulis et pâtes hydratées

Pour cette section du travail, des coulis ainsi que des pâtes cimentaires ont été confectionnés. Les paramètres de formulation rapport E/L, manière d'utilisation des ajouts cimentaires en substitution partielle du ciment ou en addition au ciment et le dosage en superplastifiants ont été étudiés pour nous permettre d'évaluer les conséquences des ajouts en présence ou en absence de superplastifiants sur la maniabilité des coulis dans le temps. Aussi, pour déterminer l'effet de chaque paramètre sur la synectique d'hydratation des pâtes en fonction du temps et la consommation de la chaux par le remplacement ou l'addition des ajouts cimentaires. Les formulations des différents coulis et pâtes ainsi que les essais effectués sur ces types de mélanges sont données par la suite.

4.6.2.1 Mini-slump

Pour l'essai du mini-slump, on a réalisé plusieurs coulis à rapport E/L=0.4. D'une part sans dosage en superplastifiant (PC et PNS) et d'autre part avec dosage en superplastifiants.

➤ Mélanges sans utiliser les superplastifiants

Le but de ces manipulations est de voir l'effet apporté par chaque poudre sur la maniabilité des coulis afin de pouvoir comparer les nanopoudres avant et après traitements chimiques de leurs surfaces; de même, déterminer les conséquences de chacun des traitements (acidification et pégylinisation) de surfaces des nanopoudres de

verre et la contribution des différents ajouts cimentaires sur l'étalement des coulis (tableau 4.6).

Les mélanges proposés sont réalisés avec des taux de remplacements partiels du ciment de 5 et 10% en ajouts cimentaires et de 5% en addition.

Tableau 4.6 Mélanges sans superplastifiants

Essai	Taux d'ajout	Mélanges	Rapport
Mini-slump (mm)	Remplacement 5 et 10%	Témoin	E/L=0.4
		FS	E/C=0.4
	SGP		
	Addition 5%	SGP-A	
		SGP-P	

➤ Mélanges en utilisant les superplastifiants

La dispersion des ajouts cimentaires dans le mélange (ciment-eau-ajout) est indispensable pour favoriser la réactivité du ciment par l'effet de nucléation, la réaction pouzzolanique et l'effet filler. Aussi le dosage en superplastifiants a fait l'objet d'étude dans cette partie et cela pour mettre en évidence l'effet de dispersion du superplastifiant (PC) c'est-à-dire est ce que le superplastifiant de type polycarboxylate est favorable à la bonne défloculation des nanopoudres (ordinaires ou traitées) dans des conditions de remplacement ou d'addition. Également voir s'il y a une relation entre le dosage en superplastifiant et la manière dont on utilise nos ajouts cimentaires (remplacement ou addition).

L'incorporation des ajouts cimentaires peut être faite de deux manières différentes selon l'intérêt de leurs utilisations dans le domaine de la construction, soit en remplaçant une partie du ciment, soit en additionnant les ajouts dans le mélange.

Cependant il est important de définir le meilleur moyen d'utiliser les poudres car ces dernières possèdent des comportements différents ce qui implique des problèmes de

maniabilité, d'absorption et de demandes en superplastifiants. Pour cela, des coulis (tableau 4.7) ont été faits comme suite :

- Coulis avec remplacement de 5 % d'ajouts cimentaires + PC (Plastol 6400)
- Coulis en addition de 5% d'ajouts cimentaires + PC (Plastol 6400).

Tableau 4.7 Coulis avec 5% d'ajouts cimentaires en présence de Plastol 6400

Essai	Taux d'ajout	Superplastifiant	Mélanges	Rapport
Mini-slump (mm)	Remplacement 5%	Plastol 6400	Témoin FS SGP	E/L=0.4
	Addition 5%		SGP-A SGP-P	E/C=0.4

4.6.2.2 Calorimétrie isotherme

Cette partie du travail est étudiée pour mettre en évidence le rôle de l'utilisation des ajouts cimentaires en remplacement ou en addition, afin de déterminer quelle est la meilleure façon d'utiliser les nanopoudres de verre dans une matrice cimentaire, tout en favorisant leurs effets de nucléation qui sont dus à leurs tailles nanométriques. Aussi cet essai sur les pâtes contenant des poudres de différentes natures été réalisé dans le but de déterminer si la fonctionnalisation des surfaces des nanopoudres apporte un plus à la réaction d'hydratation en favorisant l'évolution dans le temps du flux thermique.

Pour l'analyse calorimétrique, des pâtes cimentaires ont été préparées en fonction du type d'utilisation des ajouts cimentaires comme remplacement de 10% ou bien au contraire en addition de 10%. Dans le tableau 4.8, nous avons récapitulé les formulations des pâtes, qui ont été analysées avec le calorimètre isotherme TAM-Air décrit dans le chapitre 4.

Tableau 4.8 Formulation des pâtes pour les essais calorimétriques

Essai	Taux d'ajout	Mélanges	Rapport
Calorimétrie	Remplacement 10%	Témoin FS	E/L= 0.4
	Addition 10%	SGP SGP-A SGP-P	E/C= 0.4

4.6.2.3 Analyse thermogravimétrique

Cette analyse permet d'étudier l'effet de la teneur des différentes poudres utilisées en remplacement ou en addition sur le comportement thermique des pâtes cimentaires. L'objectif de cette technique est de quantifier dans nos pâtes la teneur en eau libre et liée, la portlandite et la décomposition des carbonates de calcium issus de la carbonatation ou contenus initialement dans les granulats.

Dans cette étude le seul paramètre qui est pris en compte est la teneur en portlandite dans les pâtes contenant 10% de remplacement d'ajouts cimentaires et à rapport E/L=0.4, afin d'estimer l'effet de la réaction pouzzolanique de chaque ajout cimentaire à partir de la consommation de la chaux. Le tableau 4.9 est la synthèse des compositions des pâtes étudiées.

Tableau 4.9 Formulation des pâtes pour l'analyse thermogravimétrique

Essai	Taux d'ajout	Mélanges	E/L
Analyse thermogravimétrique	Remplacement 10%	Témoin FS SGP SGP-A SGP-P	0.4

4.6.3 Préparation des mortiers

Pour cette partie du projet de recherche, l'étude est essentiellement basée sur le suivi du comportement des mortiers à l'état frais (étalement) et l'état durci (résistance en compression et résistivité mécanique) en fonction du temps et des différents paramètres tels que le rapport eau/liant (E/L), l'influence de l'ajout d'adjuvants pour améliorer la maniabilité ainsi que la teneur à différents ajouts cimentaires en remplacement ou en addition. Le rapport eau/liant a un impact direct sur la qualité du réseau poreux de la pâte cimentaire hydratée, car il gouverne directement l'espacement initial entre les grains de liant en suspension dans l'eau de gâchage. Les rapports E/L utilisés varient de 0,484 à 0,4. Du point de vue de l'influence de l'utilisation de superplastifiant par rapport aux taux de dosage d'une part afin de mieux apprécier l'apport du superplastifiant vis-à-vis de la maniabilité des mortiers et sur la capacité de disperser les poudres qui donnera par la suite les propriétés des mortiers à l'état durci. D'autre part à leurs natures chimiques sur les propriétés des mortiers à l'état frais, il a été décidé d'utiliser deux sortes de superplastifiants (PNS et PC) afin de mettre en évidence la compatibilité ou non entre les superplastifiants, les ajouts cimentaires utilisés surtout que le comportement des SGP, SGP-A et SGP-P n'a jamais été étudié au préalable et les espèces formées après hydratations des mortiers à différents âges de murissement. La mise en place des mortiers est récapitulée dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 Formulation des différents mortiers

Essai	Taux d'ajout	Mélanges	Rapport	Superplastifiants
Mortiers (état frais et durci)	Remplacement 10%	Témoin FS SGP SGP-A SGP-P	E/L=0.484	Disal Plastol 6400
	Addition 1, 5 et 10%		E/C=0.484	
	Addition 1 et 5%		E/C=0.4	

4.6.4 Préparation des bétons

Les bétons ayant fait l'objet d'étude dans cette partie du projet visent à identifier l'effet d'addition de liant ainsi que le taux de dosage en superplastifiants de deux natures chimiques, un poly-naphtalène-sulfonate de sodium (Disal) et un polycarboxylate (Plastol 6400) sur certaines propriétés, telles que l'étalement à l'état frais, la résistance à la compression, la pénétrabilité des ions chlorures et la résistivité électrique des bétons incorporant les nanopoudres de verre ordinaires et traitées. La même étude a été étendue aux bétons témoin et à l'ajout classique de la fumée de silice, pour fin de comparaison. Dans cette partie du programme expérimental, quatre (4) bétons en addition de 5% d'ajouts cimentaires avec chacun des différents adjuvants chimiques qui ont été utilisés donc au total huit (8) bétons ont été confectionnés. Le rapport eau-ciment utilisé dans notre étude est de $E/C=0.35$ et vu que nos ajouts cimentaires sont en addition de 5%, cela implique une baisse du rapport E/L qui est de 0.33.

Les formules des bétons donnant la composition massique des différents constituants en tenant compte de leur densité sont exprimées dans les tableaux 4.11, 4.12 et 4.13.

Tableau 4.11 Formules des bétons ayant E/L = 0,33

Matériaux	Unité	Densité	Composition par m ³ des bétons ayant E/L=0.33			
			Témoin	5% FS	5 % SGP	5 % SGP-A
Ciment GU	Kg	3.15	430	430	430	430
Fumée de silice	Kg	2.22	-	21.5	-	-
SGP	Kg	2.22	-	-	21.5	-
SGP-A	Kg	2.22	-	-	-	21.5
Eau	Kg	1.00	150.5	150.5	150.5	150.5
Sable 0-5 mm	Kg	2.65	686	661	661	661
Granulat 5-14 mm	Kg	2.71	856	856	856	856
Granulat 10-20 mm	Kg	2.74	214	214	214	214
Superplastifiant (Disal)	ml	1.21	140	157	150	150
Superplastifiant (Plastol 6400)	ml	1.09	45	50	70	53

Tableau 4.12 Dosage en agent entraîneur d'air pour les bétons avec PNS

Matériaux	Unité	Béton en présence de PNS			
		Témoin	5% FS	5 %SGP	5%SGP-A
AEA (Airex-L)	ml	19	18	18	18

Tableau 4.13 Dosage en agent entraîneur d'air pour les bétons avec PC

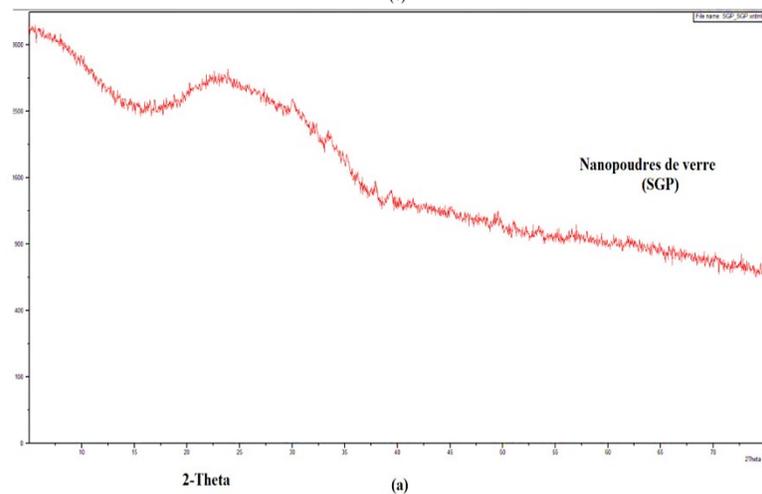
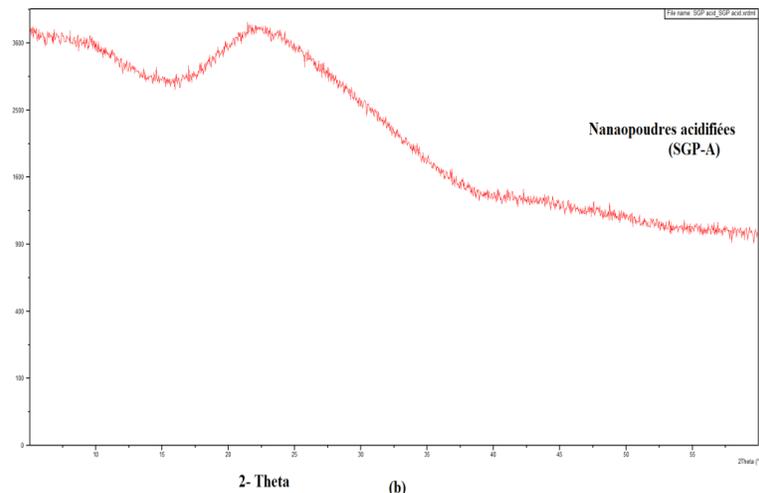
Matériaux	Unité	Béton en présence de PC			
		Témoin	5% FS	5 %SGP	5%SGP-A
AEA (Airex-L)	ml	8	13	16	14

CHAPITRE 5. ANALYSE ET DISCUSSIONS DES RÉSULTATS

5.1 Caractérisation des poudres utilisées

5.1.1 Caractérisation minéralogique

Les spectres de la diffraction aux rayons X des différentes nanopoudres de verre SGP, SGP-A et SGP-P sont illustrés sur la figure 5.1 et montrent un halo de diffusion situé à $2\theta = 25^\circ$ qui est caractéristique de leurs structures amorphes. Ce qui laisse à dire que les nanopoudres de verre présentent une bonne réactivité pouzzolanique.



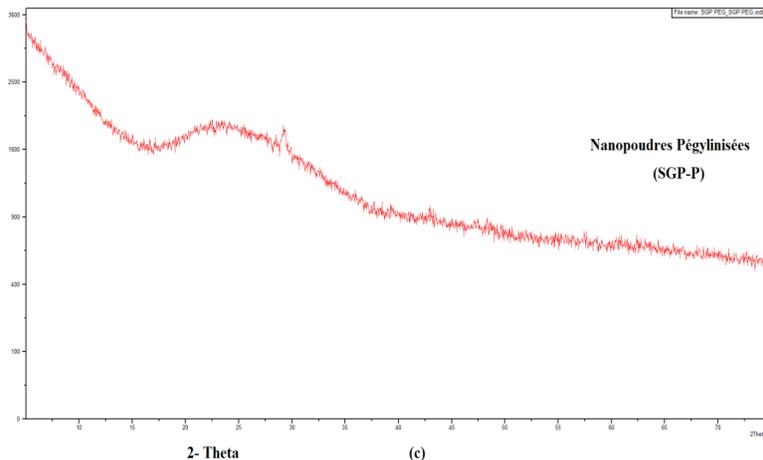


Figure 5.1 Spectres de la DRX : a) SGP, b) SGP-A et c) SGP-P

5.1.2 Caractérisation chimique

5.1.2.1 Fluorescence X

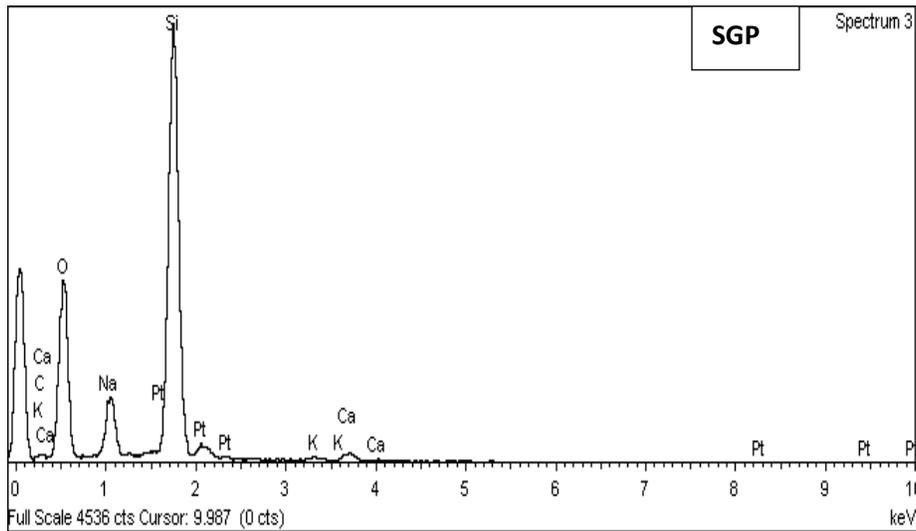
Les analyses de la composition chimique montrent une teneur importante de silice dans les nanopoudres de verre (tableau 5.1). Les teneurs en dioxyde de calcium, dioxyde de sodium et dioxyde d'alumine dans les SGP et SGP-P sont nettement supérieures à celles des SGP-A; cela est dû à la lixiviation de ces oxydes lors du traitement acide des SGP. Bien qu'elles aient été lavées à l'eau distillée après leur traitement, les nanopoudres de verre acidifiées sont les seuls matériaux qui contiennent une teneur très élevée en soufre provenant de l'acide sulfurique utilisé pour l'essai.

Tableau 5.1 Composition chimique des différentes nanopoudres de verre

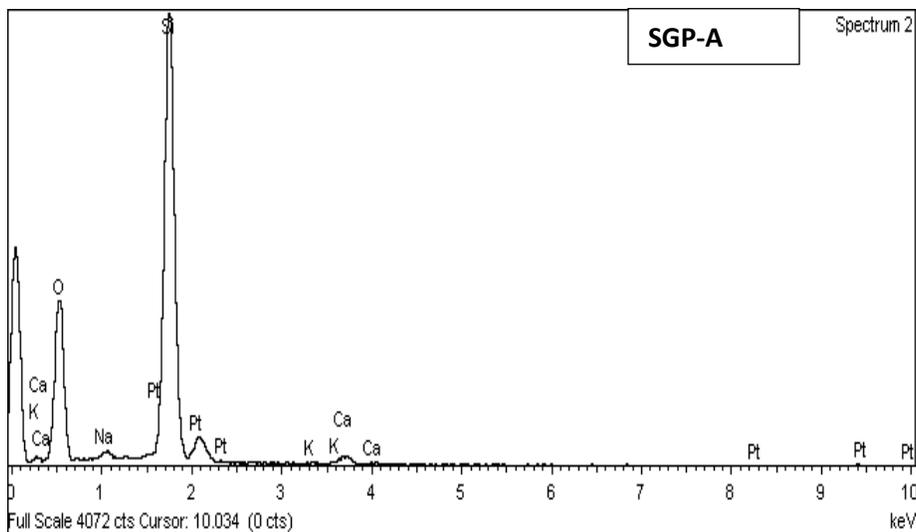
	Composition (% en masse)							
	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	K₂O	Na₂O
SGP	69,78	1,66	0,62	14,34	0,45	0,21	0,76	8,59
SGP-A	67,94	0,99	0,24	8,71	0,47	7,44	0,26	2,59
SGP-P	70,46	1,93	0,60	12,04	0,55	0,05	0,47	8,11

5.1.2.2 Spectroscopie X par dispersion d'énergie (EDS)

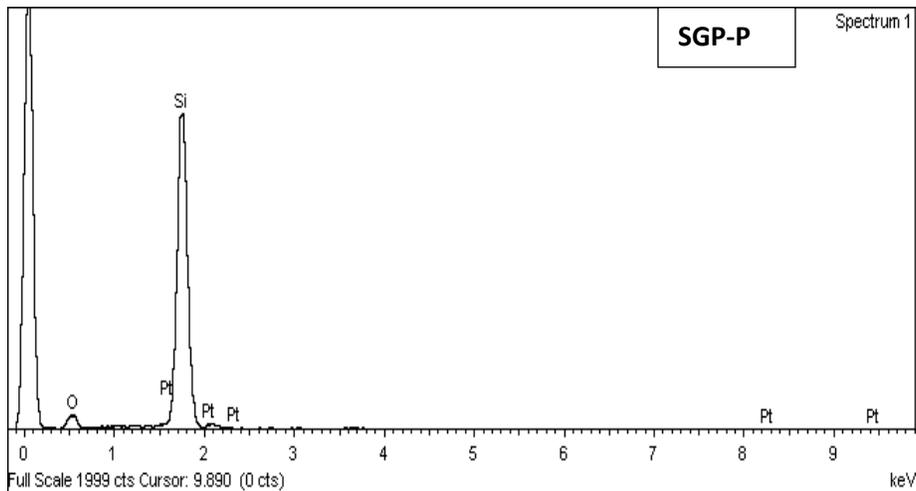
Les graphes des analyses EDS des poudres de verre nanométriques présentés par la figure 5.2, donnent des informations concernant la composition chimique à un niveau microscopique qui indique que les poudres possèdent une teneur plus importante en silice par rapport aux autres oxydes et que les poudres traitées se distinguent par une faible teneur en Na^+ et Ca^{2+} , ceci rejoint les résultats obtenus avec la FRX.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.2 Analyses élémentaire des nanopoudres de verre a) SGP; b) SGP-A et c) SGP-P

5.1.3 Caractérisation physique

5.1.3.1 Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière

Les distributions granulométriques des nanopoudres de verre SGP, SGP-A et SGP-P sont représentées en mode différentiel. La représentation des résultats peut être exprimée en pourcentage de volume ou de nombre. Il est à noter que toutes les particules ne subissent qu'une dispersion partielle dans les solutions, ce qui donne une agglomération résiduelle visible à l'œil nu même en présence de superplastifiants. Ceci rejoint les résultats de [T. Yonezawa et *al.*, 1992] concernant l'analyse au granulomètre Laser de la fumée de silice qui présentait des agglomérations même lorsqu'elle était soumise à l'action d'un dispersant et d'ultrasons. C'est dans cet esprit, que tous les essais ont été effectués sur le surnageant des suspensions des nanopoudres de verre traitées et non traitées, après 6 minutes de repos.

Les distributions granulométriques, représentées dans le tableau 5.2 et annexe A, ont été réalisées dans de l'eau de chaux saturée pour simuler un milieu cimentaire.

Tableau 5.2 Distribution granulométrique en pourcentage de nombre et de volume pour les différentes nanopoudres de verre

	SGP			SGP-A			SGP-P		
	Taille (nm)	% Nombre	% Volume	Taille (nm)	% Nombre	% Volume	Taille (nm)	% Nombre	% Volume
Chaux	2400	100	100	2317	100	100	2683	100	100
Chaux + PNS	1743	1,2	59,6	1238	0,6	43,2	1453	1,2	72,5
	364,2	98,8	40,4	264,1	99,4	56,8	247	98,8	27,5
Chaux + PC	335,9	100	100	557,5	100	100	1494	100	100

Dans un premier temps, la comparaison des distributions granulométriques dans différents milieux sans présence de superplastifiants permet de caractériser l'état de dispersion des nanopoudres. Ces distributions révèlent que dans l'ensemble, les systèmes dans l'eau de chaux saturée sont monomodaux et leur plage granulaire s'étend de 2300 nm pour les poudres SGP et SGP-A, à une dimension maximum d'environ 2700 nm pour les SGP-P. L'origine de ces distributions granulométriques en solution basique semble provenir plus probablement d'un phénomène d'agrégation des nanoparticules due au pontage par des ions Ca^{2+} de la solution de chaux saturée. Aussi, on note que la taille moyenne des particules SGP-P demeure très élevée, n'indiquant pas une meilleure dispersion de ces dernières (SGP-P) comparativement aux particules non traitées (SGP).

Dans cette partie, l'influence des PNS et PC sur l'état de dispersion des nanoparticules de verre a été abordée. Comme il a été décrit dans la partie 2.4.2, la présence de superplastifiant a un effet sur la dispersion des nanoparticules par des phénomènes de répulsions interparticulaires, ce qui impacte également l'allure des distributions granulométriques de ces systèmes.

Comme représenté dans le tableau 5.2, l'ajout de PNS provoque une transposition, significative, de la distribution granulométrique vers de plus faibles diamètres, le mode évolue de 1743 nm à 260 nm environ. Cette distribution est bimodale avec l'apparition de

familles de tailles inférieures que celles obtenues sans PNS pour les trois types de nanopoudres de verre. La comparaison entre les suspensions des nanopoudres traitées et non traitées met en évidence l'effet dispersant des PNS sur les SGP-A et SGP-P ce qui se confirme par une valeur de mode plus faible 250 nm vs 360 nm pour les nanopoudres SGP. Dans le cas des SGP-P on note que le mode principal est à 1453 nm avec un pourcentage de volume élevé (72,5%) et le mode secondaire est de 247 nm pour un pourcentage en volume faible (27,5%); par contre pour les SGP-A le mode principal est décalé vers de plus petites dimensions dont 1238 nm représenté par un faible pourcentage en volume (43,2%). Ceci prévoit un effet de dispersion des PNS beaucoup plus prononcé avec SGP-A que pour les SGP-P. L'évolution de l'état de dispersion/agglomération des nanopoudres de verre en présence des PC en milieu basique, a révélé que les systèmes globalement sont monomodaux dont les modes sont : 335.9, 557.5 et 1494 nm pour les SGP, SGP-A et SGP-P respectivement. La comparaison des distributions des nanopoudres avec et sans PC révèle l'apparition de nouvelles gammes de tailles plus petites dont le rapport de réduction varie de 7, 4 et 2 respectivement. On remarque que l'association des nanopoudres avec le PC engendre une moins bonne dispersion des SGP traitées par rapport à la dispersion des SGP non traitées. L'effet de PC sur les SGP-A et SGP-P est moins efficace que celui des PNS pour les mêmes nanopoudres donnant une distribution de 557.5 nm vs 264 nm pour SGP-A et 1494 nm vs 247 nm pour les SGP-P respectivement.

5.1.3.2 Potentiel zêta, conductivité et pH

- **Caractérisations physico-chimiques des suspensions par Zêtasizer**

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées sur des suspensions de nanopoudres de verre traitées et non traitées, afin d'estimer le comportement des nanoparticules dans une solution de chaux saturée. Cette dernière peut être similaire à un environnement cimentaire de pH= 13 avec une force ionique élevée. Les résultats de la conductivité et du pH sont donnés aux figures 5.3 et 5.4.

Pour les suspensions à base de SGP, la conductivité augmente en fonction du temps jusqu'à un plateau dont la valeur est d'environ 9 ms/cm. Cette augmentation significative

peut s'expliquer par la mise en solution des Ca^{2+} et Na^+ présents à la surface des nanopoudres non traitées et l'analyse élémentaire des SGP confirme la haute teneur de ces oxydes avec 8.59% CaO et 14.34% Na_2O .

Aussi, on observe que la conductivité des SGP est deux fois plus élevée que pour les suspensions de SGP-P et encore plus que celles des SGP-A. Pour ces dernières on rapporte que l'analyse par fluorescence X a révélé qu'il y a une réduction importante de sodium (2,59% Na_2O) et de calcium (8.71% CaO), ce qui fait en sorte qu'il y a moins d'ions qui vont rentrer en solution.

Cette tendance de baisse des valeurs de la conductivité ne s'enregistre pas autant pour les suspensions des SGP-P, on peut donc présumer que leurs traitement de surface n'a pas dissout en totalité les ions se trouvant à la surface. Les valeurs de la conductivité de la fumée de silice sont faibles et présentent une faible évolution dans le temps ce qui présume qu'il n'y a pas beaucoup d'ions qui soient faciles à se dissoudre. Pour les FS et SGP-A on suppose qu'il y a précipitation des Ca^{2+} de la solution de chaux saturée sur les surfaces des particules car il y a formation de nouveaux groupements SO_4^{2-} lors du traitement des SGP avec l'acide sulfurique.

L'évolution du pH des suspensions des différentes poudres dans la chaux saturée sont illustrées à la figure 5.4. À cause de la basicité des suspensions qui résulte de la solution de chaux, les mesures pH des SGP, SGP-P et FS donnent toutes des valeurs de l'ordre de 12. À contrario pour les suspensions avec SGP-A, les valeurs du pH sont plus faibles et varient de 11 à 10.7 en fonction du temps, ce qui suggère une réaction acido-basique entre les poudres SGP-A et la solution saturée en chaux; de plus dans des mesures préliminaires on a observé pour les SGP-A dispersées dans l'eau distillée que le pH était acide ≈ 4 ; ce qui va aussi faire baisser la conductivité de ce type de poudres (SGP-A).

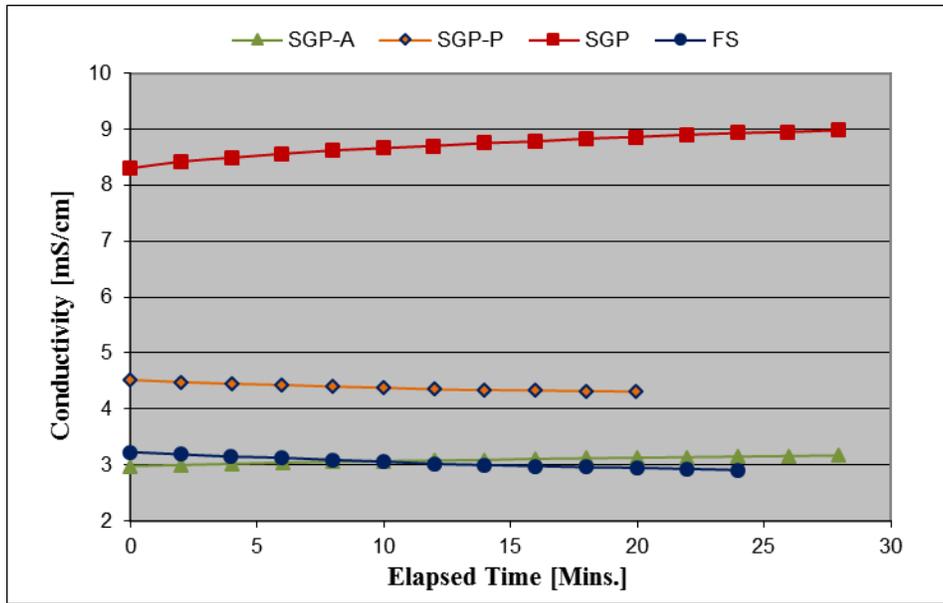


Figure 5.3 Variation de la conductivité pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée

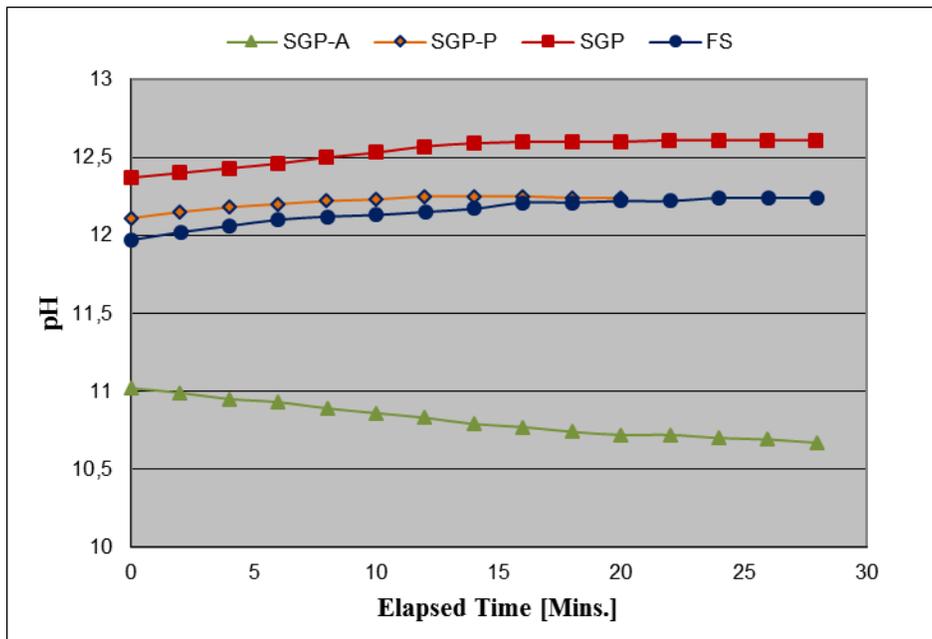


Figure 5.4 Variation du pH pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée

L'évolution du potentiel zêta a été étudiée pour les SGP, SGP-A, SGP-P et FS en fonction du temps dans l'eau distillée (figure 5.5) et dans une solution de chaux saturée (figure 5.6).

Pour l'ensemble des poudres en présence de l'eau distillée, on note que les valeurs du potentiel zêta sont négatives ce qui confirme que toutes les poudres se caractérisent par des surfaces chargées négativement et varie entre -5 et -26 mV. Cela rejoint les résultats de [P.C. Nkinamubanzi, 1993], qui montrent que les fumées de silice présentent un potentiel zêta de valeur très négative (≈ -30 mV) dans l'eau distillée et sans présence d'adjuvant. La valeur de plateau la plus faible est obtenue pour les suspensions à base de SGP et FS mais pour les deux autres poudres on observe que les valeurs du potentiel zêta n'atteignent pas encore un plateau même après 25 minutes de l'essai.

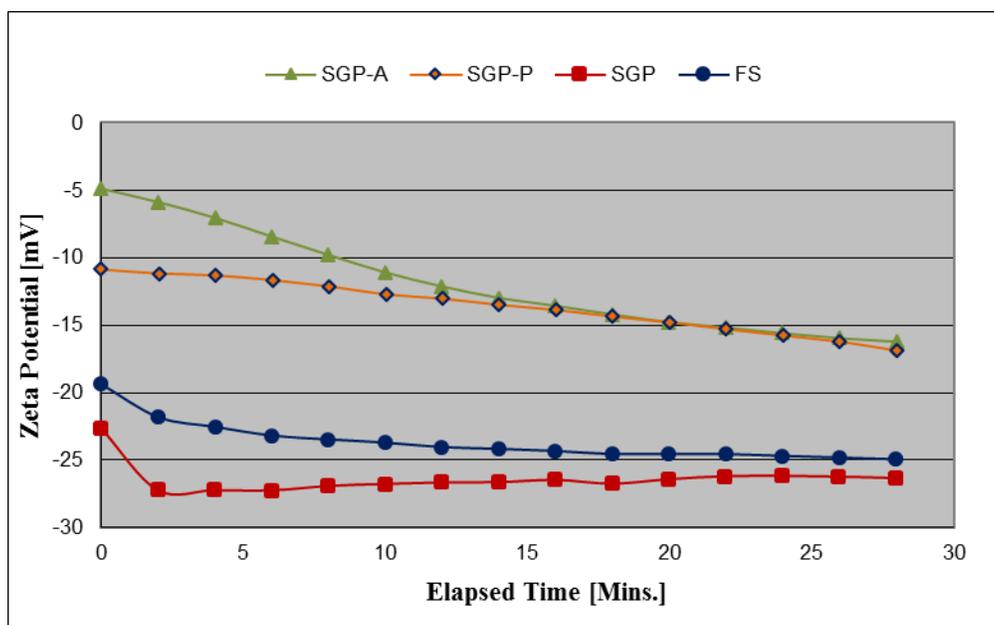


Figure 5.5 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans l'eau distillée

Pour ces mêmes produits mais en solutions de chaux saturées, la figure 5.6 montre que les valeurs du potentiel zêta sont moins négatives et voir même positives (≈ 12 mV) pour les suspensions avec FS. Pour les suspensions à base de poudres traitées, les valeurs du potentiel zêta tournent autour du point isoélectrique (potentiel zêta ≈ 0) et celui des SGP, le potentiel zêta a tendance à baisser jusqu'à une valeur ≈ -12 mV. Ces différences

peuvent s'expliquer par une adsorption des ions Ca^{2+} sur la surface des poudres se trouvant dans la solution de chaux saturée.

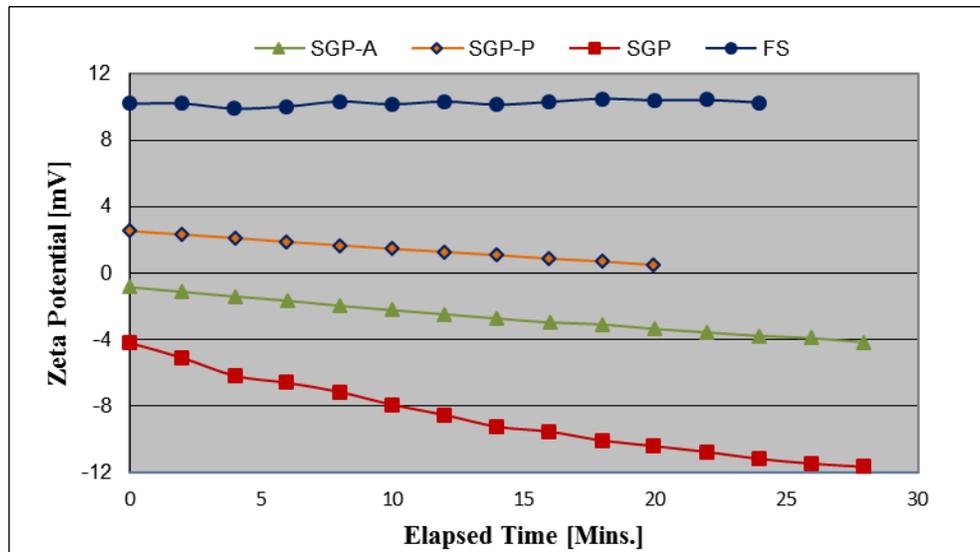


Figure 5.6 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée

- **Influence des superplastifiants sur le comportement des poudres**

L'effet qu'ont les superplastifiants PNS et PC sur les suspensions des différentes poudres est montré à la figure 5.7, 5.8 et 5.9.

Pour l'ensemble des poudres, l'ajout de PNS rend le potentiel zêta plus négatif et cet effet est moins marqué pour les SGP vu qu'elles présentent une valeur déjà négative (figures 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8).

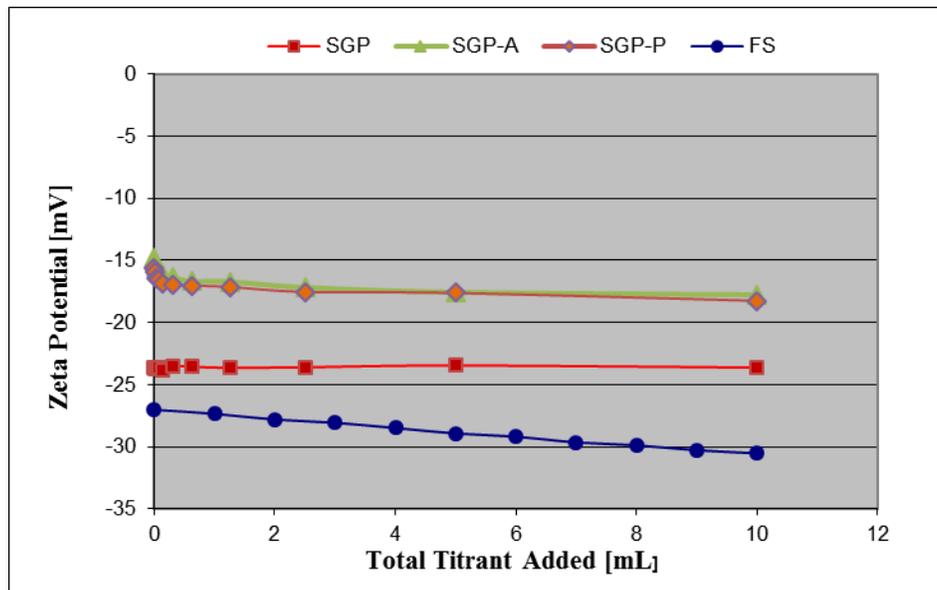


Figure 5.7 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans l'eau distillée en présence de superplastifiant PNS

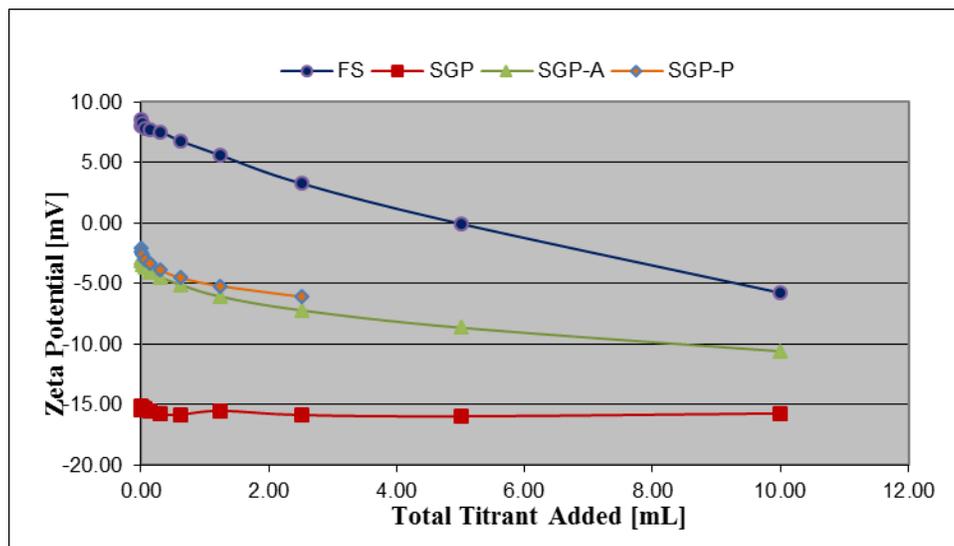


Figure 5.8 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée en présence de superplastifiant PNS

Toutes les suspensions à base de nanopoudres de verre en présence de PNS dans l'eau distillée, se dénotent par un potentiel zêta qui présente des plateaux de ≈ -18.3 mV pour SGP-A, SGP-P et d'une valeur de 23.6 mV pour les SGP dont les valeurs varient en

fonction du dosage en PNS. Il est à noter que dans l'eau distillée et en présence de PNS la variation du potentiel zêta est moins importante comparativement à la variation du potentiel zêta des suspensions dans la chaux en présence de PNS (figure 5.7 et 5.8). Ces résultats laissent à croire que l'adsorption du PNS est plus faible dans l'eau distillée et cela suggère que les ions Ca^{2+} de la solution de chaux contribuent à une meilleure adsorption des PNS sur les surfaces des poudres. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'au moment où les ions Ca^{2+} se fixent sur les surfaces des différentes poudres, ces dernières deviennent positivement chargées ce qui accroît l'affinité du PNS pour ce type de poudres car il y a pontage entre le polymère et les particules de poudres [P.C. Nkinamubanzi, 1993].

Les mesures du potentiel zêta des suspensions en présence du superplastifiant PC montrent que de façon générale, l'ajout de ce type de superplastifiant influe peu sur les variations de ce paramètre à l'exception des suspensions avec fumée de silice, où on observe un changement du potentiel zêta avec l'addition de PC (figure 5.9).

En comparant les résultats des additions des deux superplastifiants (figure 5.8 et 5.9), on constate que le PC a un effet moins important sur le changement du potentiel zêta des poudres et cela peut s'expliquer par la différence structurale existante entre les polynaphtalènes [M.R. Rixom et N.P. Mailvaganam, 1986] et les polycarboxylates [J. Plank et *al.*, 2004]. En effet les PC ont une faible densité de charges négatives à leurs surfaces ($-\text{COO}^-$) par rapport aux PNS qui se caractérisent par une importante densité de charges négatives ($-\text{SO}_3^-$) ce qui va induire une plus grande adsorption des poudres qui sont de nature ionique positive et cela rejoint les observations de [H. Uchikawa, 1984] qui montre que plus le nombre de groupements chargés par molécule est important, meilleure est l'adsorption.

Ces résultats nous laissent à croire que le superplastifiant de nature polynaphtalène (PNS) a une meilleure affinité d'adsorption sur les poudres que celui du superplastifiant polycarboxylate (PC) et ces observations ont été confirmées avec l'analyse granulométrique des dispersions des nanopoudres de verre en présence des deux superplastifiants (tableau 5.2 partie 5.1.3.1).

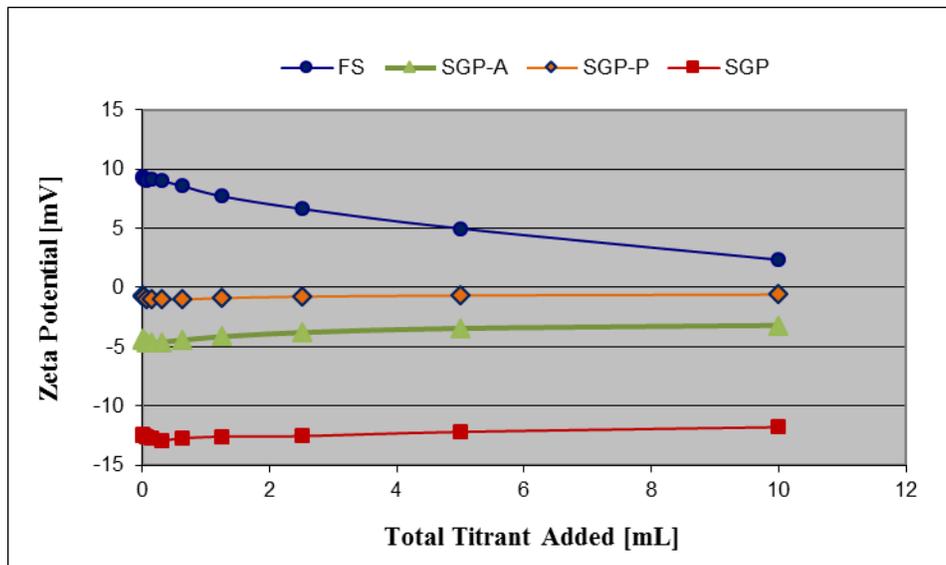


Figure 5.9 Variation du potentiel zêta pour les divers matériaux en suspension (1%) dans une solution de chaux saturée en présence de superplastifiant PC

5.1.4 Caractéristiques morphologiques

Les nanopoudres de verre traitées et non traitées ont été observées par microscopie électronique à transmission (MET) au grossissement 40000x et au Field emission gun scanning electron microscopy (FEG) au grossissement 60000x. Toutes les poudres ont subi une dispersion préalable avec une sonde aux ultrasons avant leur observation microscopique. D'après les observations sur les micrographies (figures 5.10, 5.11 et 5.12), il apparaît de façon générale que toutes les poudres présentent une morphologie sphérique avec des diamètres compris entre 30 et 200 nm. Cela prévoit d'une part une bonne réactivité pouzzolanique de ces nanopoudres et d'autre part un excellent effet de nucléation sans oublier l'effet filler qui est induit par la finesse de ces particules.

Les figures 5.10 (a et b) montrent respectivement les micrographies observées au MET et au FEG des nanopoudres non traitées. Les particules de SGP montrent un certain degré d'agglomération naturelle.

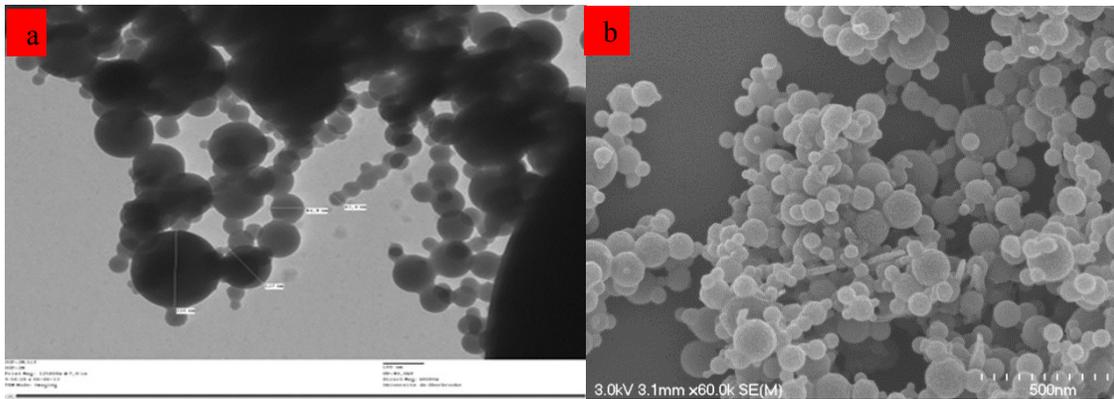


Figure 5.10 Micrographies des SGP observées au MET (a) et au FEG (b)

La morphologie des nanopoudres traitées à l'acide sulfurique (SGP-A) sont représentées sur la figure 5.11 (c et d), on remarque particulièrement sur les micrographies FEG que le traitement à l'acide permet de désagglomérer les SGP et d'obtenir des particules individuelles dispersées sous forme de billes.

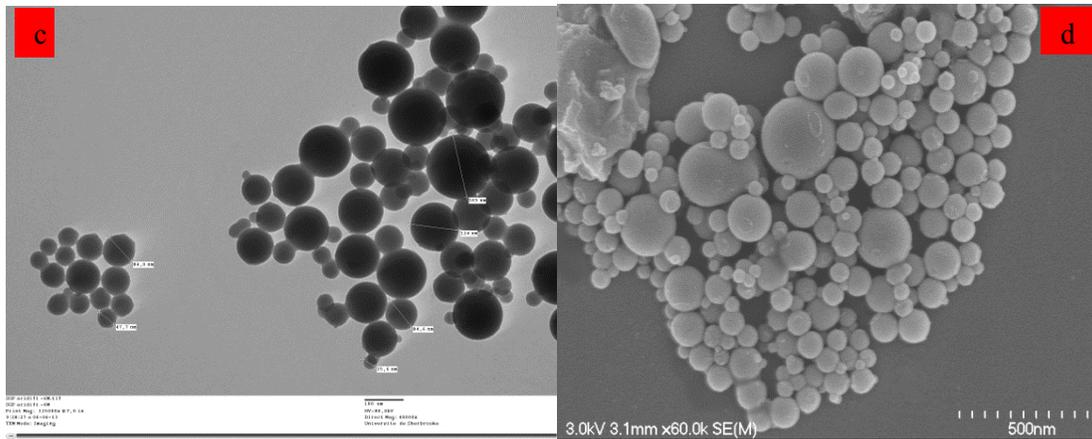


Figure 5.11 Micrographies des SGP-A observées au MET (c) et au FEG (d)

Les observations des nanopoudres traitées avec du PEG au MET (figure 5.12e) démontrent une bonne défloculation des particules qui ont une forme sphérique avec des surfaces ornementées. Cet aspect est nettement observé au FEG (figure 5.12f), cela confirme qu'il y a bien eu greffage du PEG sur les surfaces des SGP et ce qui a permis de réduire les interactions entre les particules et obtenir des particules isolées les unes des autres.

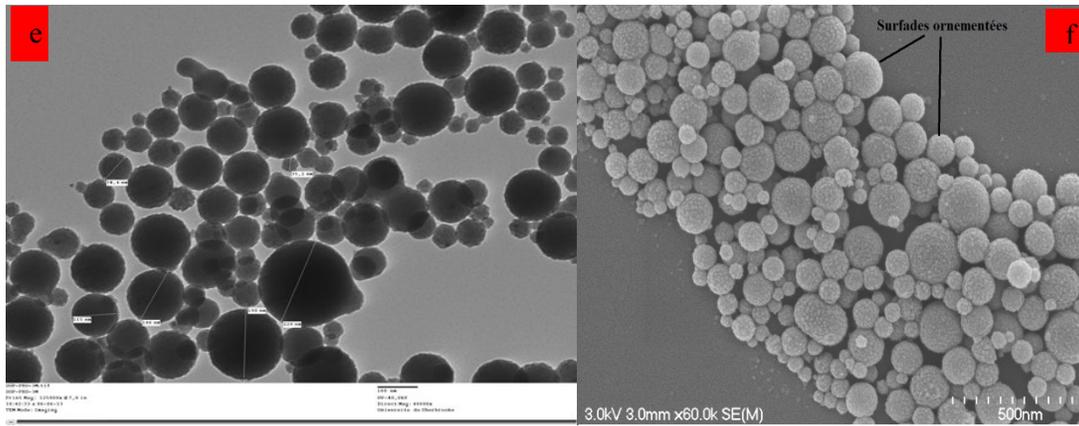


Figure 5.12 Micrographies des SGP-P observées au MET (e) et au FEG (f)

5.2 Coulis et pâtes

5.2.1 Mini-slump

5.2.1.1 Coulis sans dosage en superplastifiant

- **Effet des taux de remplacement de 5 et 10% d'ajouts cimentaires sur l'étalement des coulis à rapport E/L=0,4 et sans ajouts de superplastifiants**

Les résultats de l'évolution des étalements des coulis de ciment avec 5 et 10% de remplacement d'ajouts cimentaires et sans l'utilisation de dispersant sont indiqués dans les figures 5.13 et 5.14.

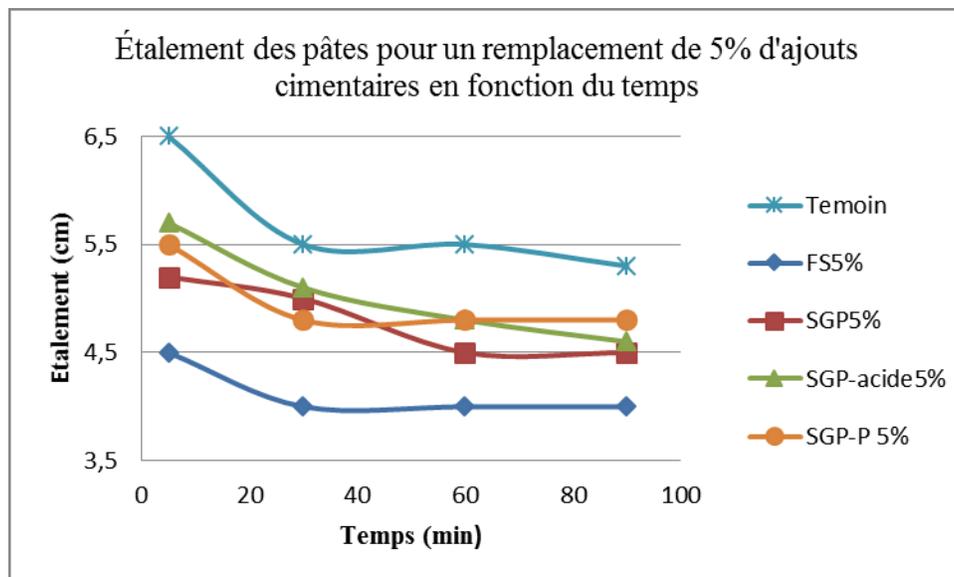


Figure 5.13 Influence du taux de remplacement de 5% d'ajouts sur l'étalement

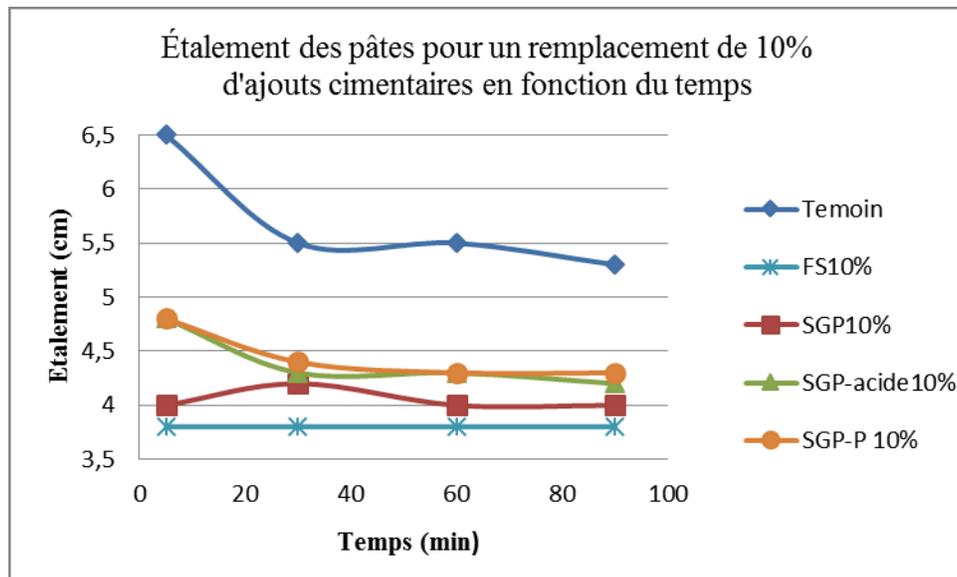


Figure 5.14 Influence du taux de remplacement de 10% d'ajouts sur l'étalement

Ces deux figures montrent très nettement l'amélioration de la fluidité des pâtes en présence de nanopoudres de verre (SGP, SGP-A et SGP-P) par rapport aux coulis à base de FS. Cette augmentation de l'étalement est observée pour les différents taux de remplacement. Néanmoins, il y a une légère perte de la maniabilité avec un dosage de 10% en remplacement au début de l'essai pour les mélanges avec SGP, SGP-A et SGP-P, qui est de l'ordre de 1cm par rapport au témoin. Par contre avec le même taux de remplacement pour la fumée de silice on obtient dès le départ une pâte humide qui ne s'écoule pas lors de l'essai (figure 5.14).

Aussi il apparaît clairement et surtout avec un plus grand taux de remplacement, que l'utilisation des poudres nanométriques traitées (SGP-A et SGP-P) augmente la fluidité des coulis en comparaisons à base des SGP non traitées et ce, surtout au temps initial; à 5 minutes on obtient des étalements de 4.8 cm pour les mélanges avec 10% SGP-A et SGP-P et un étalement de 4 et 3.8 cm (pas d'étalement) pour ceux à base de 10% SGP et FS respectivement.

L'amélioration de la fluidité qui touche de manière générale des pâtes en remplacement partiel du ciment avec les nanopoudres de verre traitées ou non traitées en comparaison avec les pâtes incorporant la fumée de silice, pourrait être expliquée par le fait que les

particules se caractérisent par une forme sphérique qui va jouer le rôle de lubrifiant par effet de billes et surtout l'apport du traitement des SGP qui va donner une bonne dispersion aux particules empêchant leur agglomération, ce qui facilite l'écoulement des pâtes à ciment. L'effet de dispersion des SGP traitées laisse à supposer qu'il y a soit un recouvrement des surfaces des nanopoudres par la fixation du PEG qui va induire un phénomène d'encombrement se traduisant à la fin par des répulsions stériques des nanopoudres de verre [F. Branda *et al.*, 2010] Ou bien, le traitement par l'acide sulfurique qui va aider à briser les liaisons présentes entre Si-O-Si et créer ainsi des nouveaux groupements hydroxyles, qui vont engendrer des répulsions électrostatiques entre les particules de même charge.

Par opposition à nos résultats, [M. Berra, 2012] ont étudié l'effet des gels de silices nanométriques amorphes sur le comportement rhéologique des mélanges à différentes doses de ces nanosilices et à plusieurs rapports E/L. Ils ont rapporté que l'ouvrabilité des pâtes a été nettement plus faible sans l'ajout de superplastifiant induisant à l'augmentation des rapports eau/ liant de 0.4 à 0.55 ou 0.6 pour avoir des pâtes maniabiles. La réduction de la fluidité laisse à penser d'une part qu'il y a coagulation des particules et d'autre part la présence d'interactions entre les nanosilices et la phase liquide du mélange, ce qui va former un gel caractérisé par des capacités élevées de rétention d'eau [M. Berra, 2012]. Dans la même approche une étude sur l'influence de nanosilices sur la modification des caractéristiques des mortiers à l'état frais, la présence de nanosilices baisse la quantité d'eau disponible pour la lubrification du mélange. Il a été noté que l'utilisation de juste 2.5% de ces nanoparticules après 75 minutes, donne une fluidité insuffisante pour effectuer le test sur le rhéomètre. Cela s'explique par la grande surface spécifique des nanosilices ce qui va induire une floculation, aussi il a été rapporté que la limite d'élasticité et la viscosité des mélanges augmentent considérablement [L. Senff, 2009].

- **Effet d'addition de 5 % d'ajouts cimentaires sur les coulis à rapport E/C=0.4 et sans ajout de superplastifiants**

L'étude précédente effectuée avec 5 et 10% d'ajouts cimentaires en remplacement du ciment a montré que l'utilisation des nanopoudres de verre traitées ou non traitées donnaient les meilleurs résultats comparés à ceux avec fumée de silice. Cependant, il est important de définir l'influence des nanoparticules en addition au ciment.

La figure 5.15 montre qu'il y a une augmentation de l'étalement des coulis à base de particules nanométriques par rapport aux coulis avec fumée de silice, les valeurs des étalements à 5 minutes après contact eau-matériaux cimentaires sont de 5.6, 5.1, 5.1 cm et 4.2 pour les coulis de SGP-P, SGP, SGP-A et FS dans cet ordre.

En comparant les résultats des remplacements de 10% et ceux en addition de 5% en ajouts cimentaires (figures 5.14 et 5.15), on constate que l'utilisation des nanoparticules en tant que charge additionnelle de 5% est meilleure que son utilisation comme étant un ajout de remplacement du ciment de 10%, vu que les valeurs des étalements sont augmentées même après 30 minutes du début de l'essai et on enregistre 5.6, 5.1 et 5.1 cm pour les coulis de 5% d'addition en SGP-P, SGP-A et SGP à 5 minutes, comparées à des valeurs de 4.8, 4.8 et 4 cm d'étalement pour des pâtes incorporant 10% de SGP-P, SGP-A et SGP en remplacement.

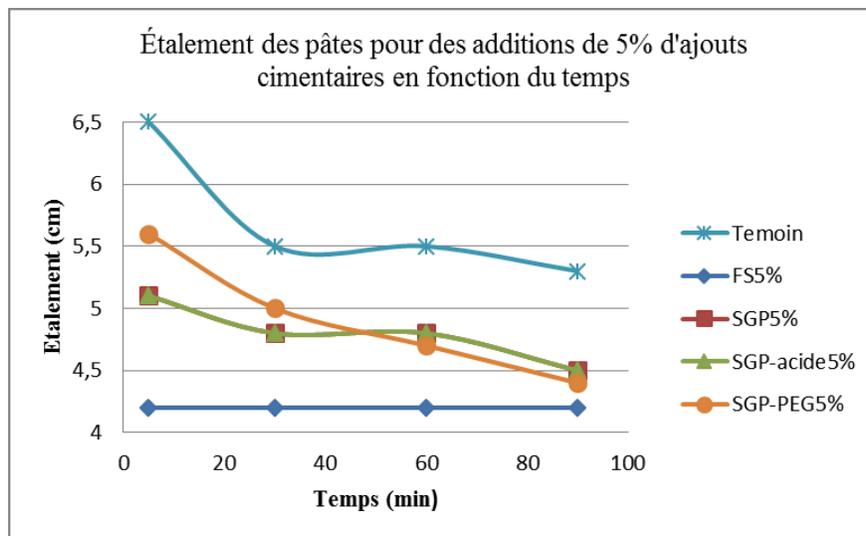


Figure 5.15 Influence de l'addition de 5% d'ajouts sur l'étalement

5.2.1.2 Coulis avec dosage en superplastifiants

Dans le cas de l'étude de l'effet du superplastifiant sur les propriétés à l'état frais des coulis, la teneur en ajouts cimentaires (remplacement ou addition) est maintenu à 5% tout en variant le dosage en superplastifiant (PC) dans les pâtes cimentaires. L'étalement des pâtes est mesuré après 5, 30, 60 et 90 minutes du contact de l'eau de gâchage avec le liant.

- **Influences de l'utilisation de superplastifiant sur des coulis à 5% en remplacement d'ajouts cimentaires à rapport E/L=0.4**

Les résultats indiqués dans les figures 5.16 à 5.19 montrent l'étalement des pâtes cimentaires en fonction du dosage en extrait sec de PC après 5, 30, 60 et 90 minutes respectivement. De façon générale, la fluidité des pâtes augmente en fonction du dosage en PC pour chacune des pâtes, jusqu'à un point de saturation vers un dosage de 0,45-0,50. De plus, la fluidité des pâtes adjuvantées se maintient en fonction du temps après le contact de l'eau avec le liant. Ce qui n'est pas le cas pour les pâtes non-adjuvantées. À un même rapport E/L= 0.4 et au même taux de dosage en superplastifiant PC, les étalements des coulis à base de nanopoudres traitées (SGP-A et SGP-P) sont supérieurs aux valeurs des étalements en présence de 5% de remplacement en FS.

Pour les SGP non traitées, la fluidité de ces mélanges au temps initial (à 5 minutes) augmente jusqu'à un dosage de 0,2% en PC. Ensuite, à partir d'un dosage de 0.36% en PC, la fluidité de la pâte devient soit légèrement inférieur ou soit comparable à celle de la pâte avec fumée de silice. À un dosage de 0,36%, l'étalement de la pâte SGP 5% est de 14.3 cm, tandis que celle de la pâte 5% FS est 16.5 cm. Avec le temps et dépassant les 0.2% en extrait sec du PC, le mélange avec SGP adopte un comportement similaire à celui du coulis avec 5% d'addition en FS pour le même dosage à savoir 0.36 et 0.44% en poids sec.

Pour identifier le point de saturation en superplastifiant, on constate une cassure dans les courbes SGP 5% et FS 5% à partir du dosage 0,36%. Pour les courbes SGP-acid 5% et SGP-PEG 5%, leur cassure dans leur courbe respective est beaucoup moins importante. Tous ces résultats laissent à suggérer que l'utilisation de superplastifiant polycarboxylate

aide à mieux disperser les nanopoudres de verre en comparaison à l'effet apporter du superplastifiant PC sur les fumées de silice. De plus le PC se dénote par un meilleur effet sur les SGP traitées. Le traitement acide brise les liaisons indésirables, comme les liaisons hydroxyles pontées à la surface des SGP, ce qui permet d'augmenter les sites de fixation du PC. Cela engendre une adsorption plus importante du PC à leurs surfaces [R.J. Flatt et F. Houst, 2001] et améliore la défloculation par phénomène de répulsion stérique entre les différentes particules [H. Uchikawa, 1984]. Pour les SGP-PEG, la fonctionnalisation de groupements de polyéthylène glycol à la surface des SGP permet déjà l'apport d'une répulsion.

Nos résultats concordent avec ceux des études menées par [I. Older, 1998; A.M. Neville, 1996], qui ont observé que l'incorporation des nanosilices dans les mortiers a une influence directe à l'état frais sur la quantité d'eau nécessaire dans les mélanges. Ce comportement confirme que l'ajout nanométrique nécessite plus de quantité d'adjuvants chimiques que le mélange témoin afin de maintenir l'ouvrabilité des coulis en présence des nanoparticules. Cette augmentation de la teneur en nanosilices va induire à la réduction des vides interparticules ce qui contribue à la baisse de la maniabilité des mélanges.

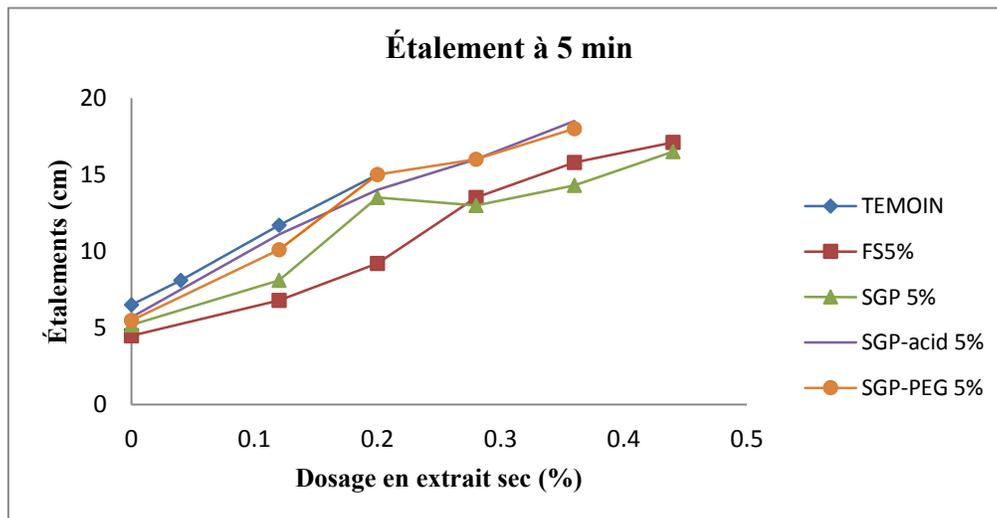


Figure 5.16 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 5 minutes

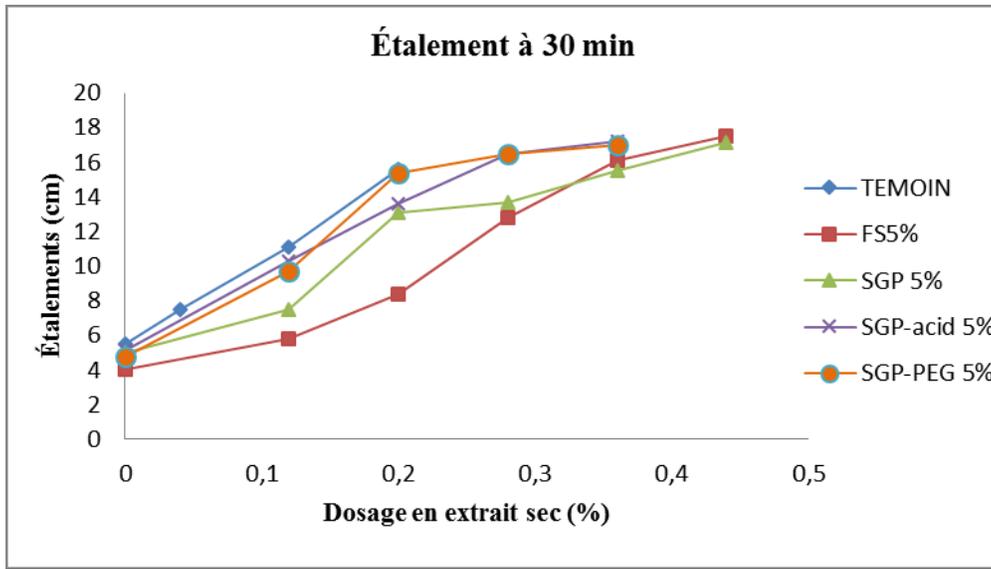


Figure 5.17 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 30 minutes

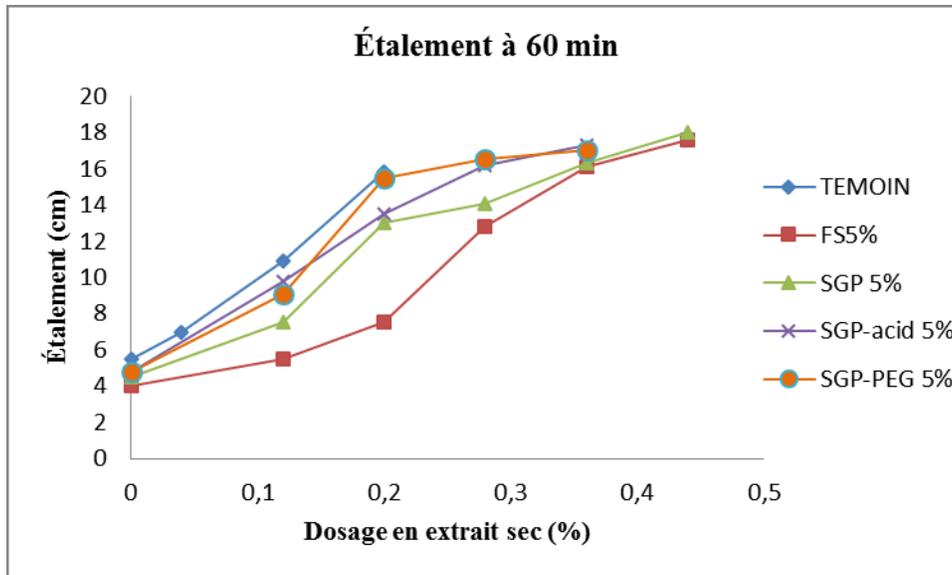


Figure 5.18 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 60 minutes

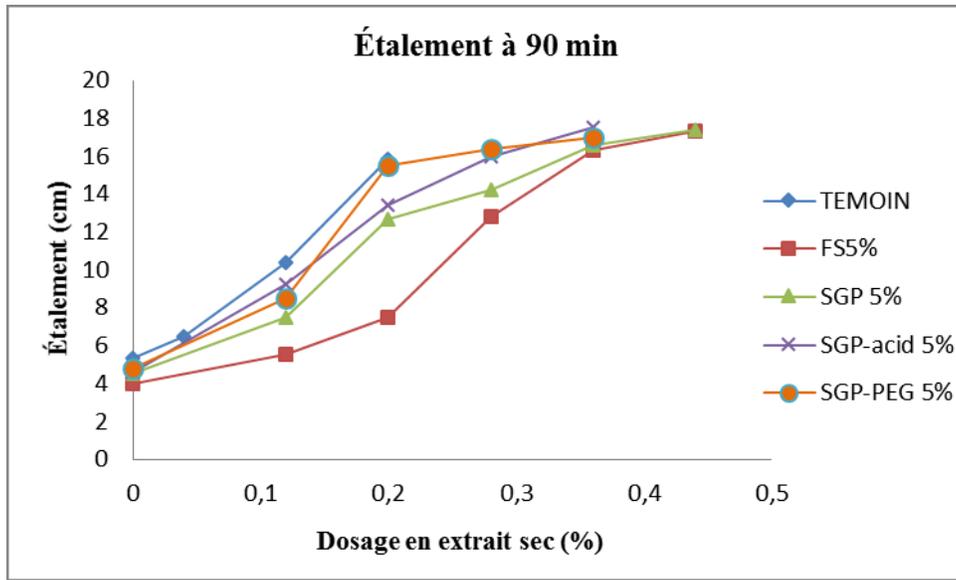


Figure 5.19 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en remplacement de 5% d'ajouts à 90 minutes

- **Influences de l'utilisation de superplastifiant sur des coulis à 5% d'addition d'ajouts cimentaires à rapport E/C=0.4**

Les résultats de la variation des étalements des coulis avec 5% en addition des ajouts cimentaires en fonction du dosage en polycarboxylates après 5, 30, 60 et 90 minutes du contact eau-liant sont montrés dans les figures 5.20 à 5.23.

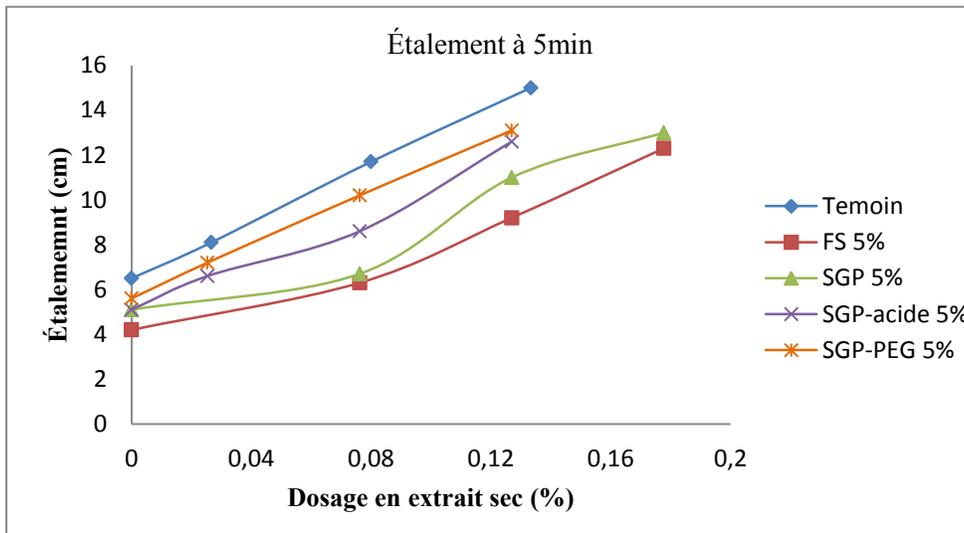


Figure 5.20 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 5 minutes

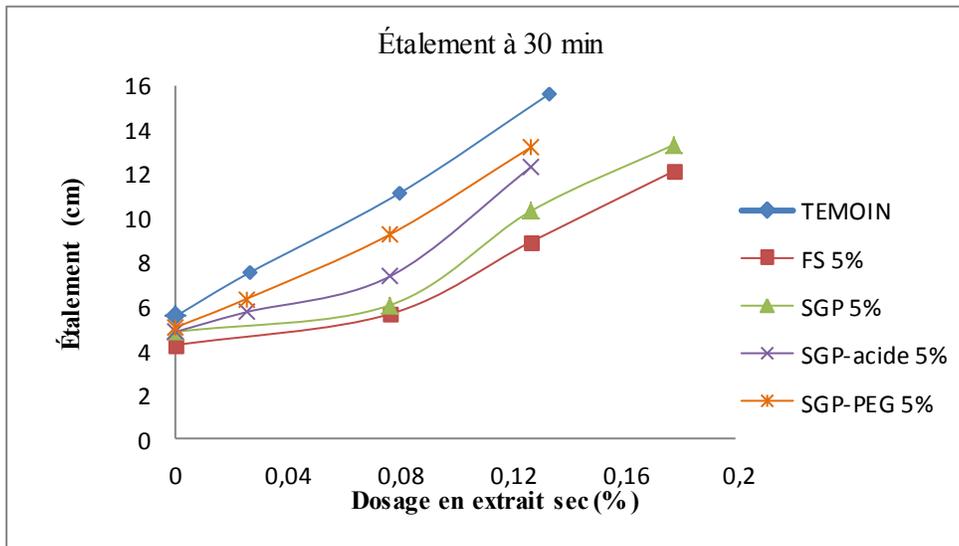


Figure 5.21 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 30 minutes

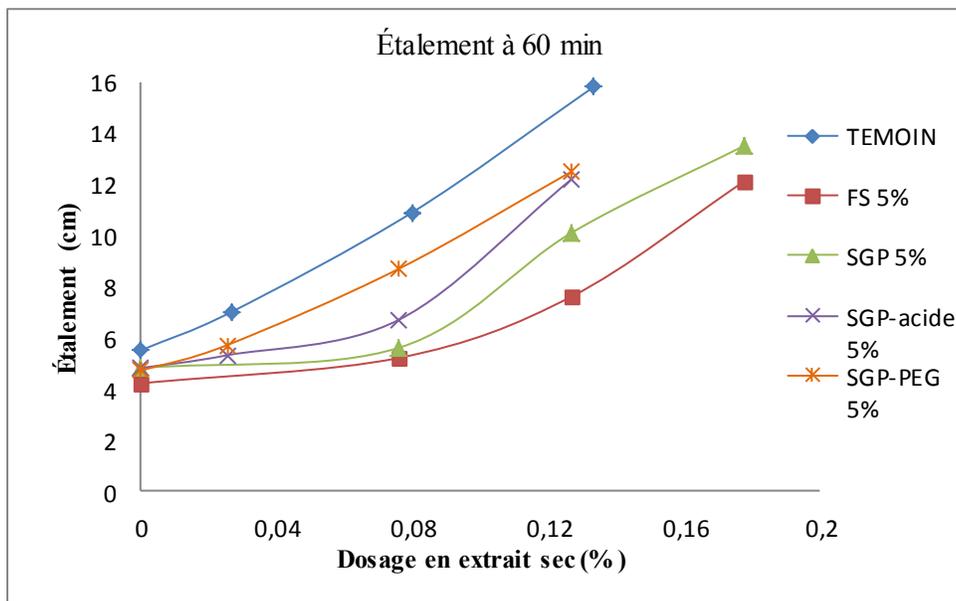


Figure 5.22 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 60 minutes

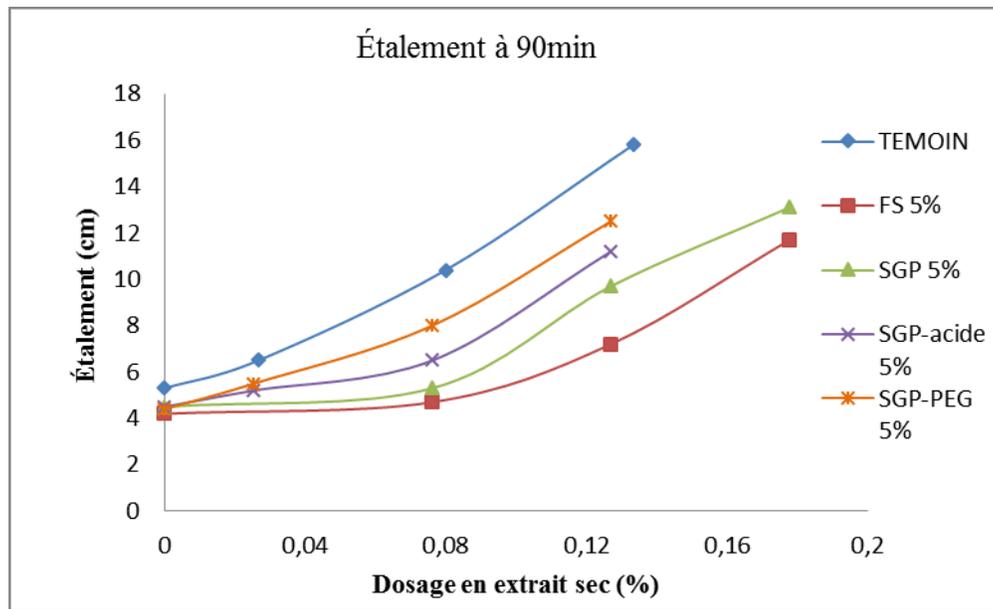


Figure 5.23 Influence du dosage en superplastifiant sur l'étalement des coulis en addition de 5% d'ajouts à 90 minutes

Pour les même taux de dosage en superplastifiant PC et durant tout le temps de l'essai, les pâtes avec SGP-acide et SGP-PEG ont encore une fois une fluidité supérieure à celle des pâtes avec SGP et SF.

Vu que le mécanisme d'action des nanopoudres de verre n'a pas fait l'objet d'une étude au préalable, les résultats peuvent laisser à croire qu'il y a combinaison de plusieurs phénomènes qui vont assurer la fluidité des coulis en présences de ces nanoparticules commettant des charges d'addition au ciment. Ces phénomènes se résument d'une part à l'effet de roulement à bille qui est induit par la morphologie sphérique des nanoparticules de verre. D'une autre part l'attribution de l'effet de traitement des particules qui va soit favoriser l'augmentation des liaisons hydroxyles isolées à la surface des SGP, créant des forces électrostatiques répulsives inters particules [B.K. Zholkovski et al., 2001], ou bien un encombrement stérique de la surface des nanoparticules qui est apporté par le greffage du polyéthylène glycol. [F. Branda et al., 2010]. Le dernier phénomène qui peut aussi induire une bonne fluidité des nanoparticules est l'adsorption de superplastifiant PC à la surface des SGP [L. Rachas et al., 2000] qui contribue ainsi à la défloculation des

particules nanométriques par effet entropique et libérer la quantité d'eau qui est emprisonnée entre les particules [C. Jolicoeur et *al.*, 1994].

5.2.2 Suivi de la réaction d'hydratation des pâtes par calorimétrie

Afin d'étudier l'évolution de l'hydratation du ciment en présence d'ajouts cimentaires, des pâtes à rapport E/L=0.4 ont été préparées en fonction du taux de remplacement (10%) et d'addition (5 et 10%) en fumée de silice (FS), nanopoudres de verre non traitées (SGP) et en nanopoudres de verre traitées (SGP-A, SGP-P).

5.2.2.1 Influence du remplacement partiel du ciment par les nanopoudres de verre

Les modifications des cinétiques d'hydratation des pâtes, incorporant 10% de remplacement du ciment portland par les divers ajouts sont mises en évidence sur la figure 5.24.

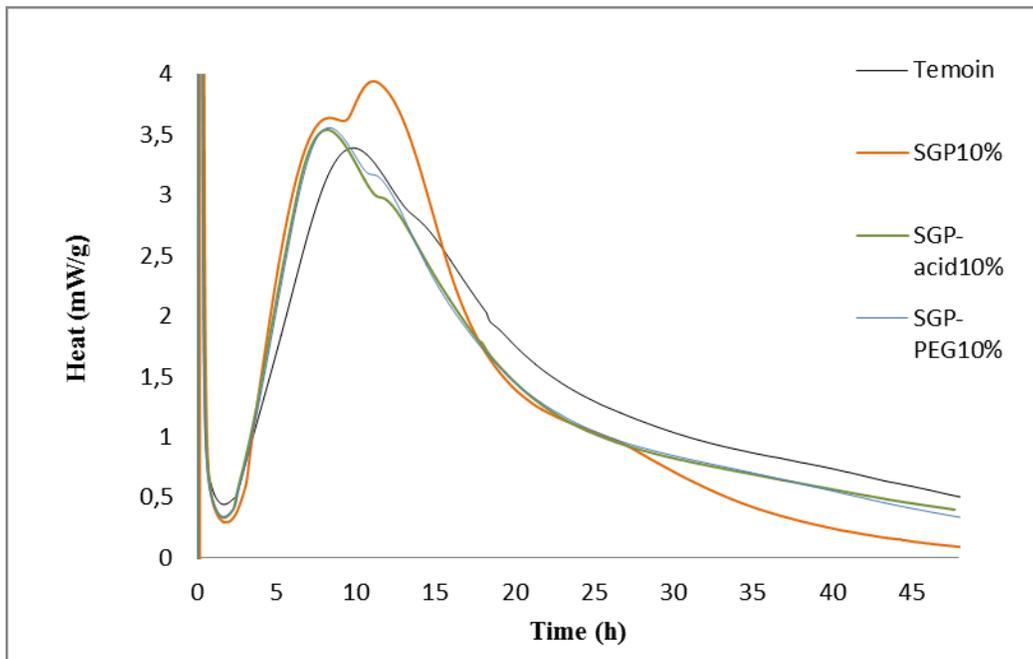


Figure 5.24 Évolution de la chaleur d'hydratation au cours du temps pour des pâtes avec 10% de remplacement (E/L=0.4)

Les chaleurs d'hydratation des trois pâtes incorporant 10% d'ajouts en remplacement du ciment sont comparées à celle de la pâte témoin. Les résultats montrent que pour l'ensemble des pâtes l'hydratation est exothermique et présente clairement un premier

pic attribué à la réaction de dissolution du ciment, le deuxième à l'hydratation du C_3S et le troisième est associé à l'hydratation du C_3A [E.M. Gartner et *al.*, 2002].

De façon générale, il est clairement démontré que l'ajout des nanopoudres augmente rapidement d'une part les pics des flux thermiques des C_3S et C_3A de 3.3 à 3.6 mW/g pour les SGP (traitées, non traitées) et le témoin respectivement et d'une autre part, accélère la vitesse des réactions d'hydratation des phases du ciment. Cela rejoint l'étude de [L. Senff et *al.*, 2009] qui montre qu'il est possible d'établir une relation entre le temps de début de prise et le temps pour le début de la période d'accélération au cours de l'hydratation du ciment. Avec l'ajout de 2,5% en poids des nanosilices, il a été démontré qu'à la fois le temps de prise initial et le temps d'atteindre le maximum des températures pour l'hydratation du ciment sont de 60 et 51% plus court que les temps obtenus pour une pâte témoin. Ce type de comportement de chaleur d'hydratation est associé à l'effet de nucléation qu'apportent les nanopoudres de verre. Il est bien connu que l'hydratation du ciment est un processus de dissolution-précipitation [K.L. Scrivener et A. Nonat, 2011], au début de l'hydratation il y a dissolution du ciment lors du premier pic d'hydratation qui mène à la saturation de la solution interstitielle en Ca^{2+} et par conséquent la période dormante est déclenchée. L'excès en Ca^{2+} provoque aussi la précipitation de la portlandite ($Ca(OH)_2$). Lorsque les nanoparticules sont uniformément réparties dans les matrices cimentaires, dans ce cas-ci, les nanopoudres de verre servent de site de nucléation pour la précipitation de la portlandite. Cette précipitation permet d'accélérer l'hydratation du ciment [J.J. Thomas, 2009; R. Alizadeh, 2009; G. Land et D. Stephan, 2012]. Des effets similaires ont été observés au cours de l'étude menée par [P. Hou, 2013], qui démontre que les nanosilices accélèrent l'hydratation du ciment à un taux plus élevé, ce qui peut être dû à une plus grande quantité de sites de nucléation, ce qui résulte en une plus grande quantité de formation de chaux [A.N. Givi, 2009]. De plus, nos résultats sont en accord avec ceux de [H. Mija, 2011 ; T. Sato 2007]. Ces auteurs ont, observé que l'un des effets les plus importants des nanoparticules sur le ciment est l'effet de l'accélération de la vitesse de réaction d'hydratation se traduisant par un dégagement de chaleur plus important.

Par ailleurs, l'introduction des nanopoudres traitées (SGP-A et SGP-P), réduit l'intensité du troisième pic correspondant à la réaction d'hydratation du C_3A à l'inverse du système avec SGP non traitées. Cette diminution de 25% du flux de chaleur par les SGP-A et SGP-P est attribuée à leur plus faible teneur en alcalis selon l'analyse élémentaire (partie 5.1.2.1). Cela laisse à croire que la teneur en alcalis est un des paramètres qui contrôlent l'hydratation du C_3A .

5.2.2.2 Influence de l'addition des poudres au ciment

L'évolution de la cinétique d'hydratation du ciment portland, en présence d'addition de 10% en ajouts cimentaires à un rapport d'eau /ciment de 0.4, est mise en évidence par l'analyse calorimétrique. Les courbes de la figure 5.25 montrent que l'addition de 10% d'ajouts au ciment modifie différemment les cinétiques d'hydratation des constituants principaux C_3S et C_3A du ciment portland qui leur sont associés par rapport au mélange témoin.

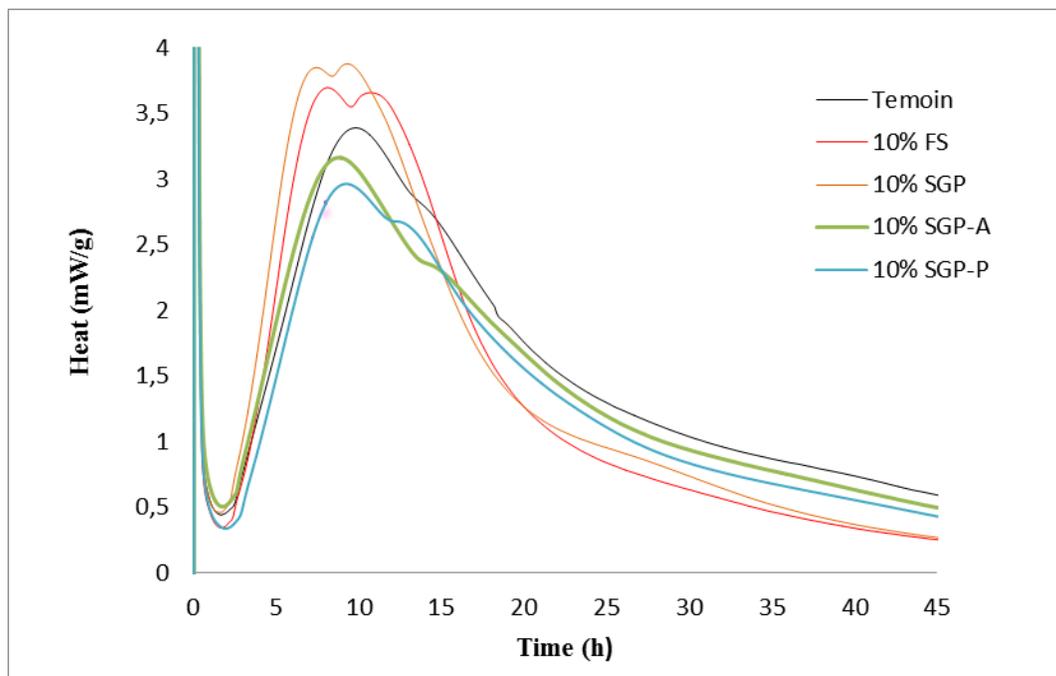


Figure 5.25 Évolution de la chaleur d'hydratation au cours du temps pour des pâtes avec 10% d'addition (E/C=0.4)

En effet, la vitesse d'hydratation du C3S en présence des FS, SGP, SGP-A et SGP-P est accélérée dans le temps avec des écarts d'une heure entre le début d'hydratation de chacun de ces ajouts 7, 8 et 9h pour SGP, (FS et SGP-A) et SGP-P respectivement vs 10h pour le début de l'hydratation de la pâtes sans ajouts cimentaires. Notons également que l'addition de 10% de FS et SGP semble donner les systèmes qui dégagent le plus de chaleur. L'accélération de l'hydratation des phases de ciment est liée à la teneur élevée en silice amorphe, ceci peut aussi s'expliquer par la nucléation de la chaux en présence des pouzzolanes utilisées (FS, SGP traitées et non traitées) Il est bien connu que l'hydratation du ciment est un processus de dissolution [K.L. Scrivener et A. Nonat, 2011]. Ce phénomène est induit par l'accroissement des sites de précipitation des hydrates et par l'augmentation de la vitesse de dissolution du C3S due à la désaturation de la solution interstitielle en ions Ca^{2+} selon la réaction pouzzolanique suivante [H. Shiyuan, 1981] :



Ces résultats sont en accord avec ceux déjà observés par [J. Larbi, 1990; R. Talero, 2005] qui confirment que la réaction pouzzolanique a eu lieu dans les premiers jours, principalement en raison de la consommation des ions Ca^{2+} dans la phase liquide, mais également l'absorption des ions OH^- et K^+ dans l'ordre décroissant respectivement

Il est admis dans la littérature que la fumée de silice conduit, de par sa grande surface spécifique [P.C. Aitcin, 2001; K. Arroudj, 2001] à une importante réactivité et son taux élevé en SiO_2 va induire à l'accélération de la cinétique d'hydratation du ciment portland [B. Langan, 2002]. En outre, un effet indirect stimulant ces réactions a été attribué à la fixation de l'hydroxyde de calcium par les FS par la réaction pouzzolanique dès les premiers instants de l'hydratation [V. Rahhal, 2002]. Par ailleurs, la quantité de chaleur libérée par gramme de ciment portland dans les pâtes avec fumée de silice dépasse largement celle qui est dégagée par les pâtes sans ajout de FS [V. Rahhal et *al.*, 2004].

Nos résultats, montrent que les SGP contribuent mieux à l'accélération de l'hydratation du ciment que la FS. Ces résultats sont en accord avec ceux de [B.W. Jo, 2007; P. Hou, 2013]. Ces auteurs ont, en effet, montré que l'accélération du degré de l'hydratation des nanoparticules peut être dû à leur finesse et aux nombres de sites de nucléation [A.N.

Givi, 2009]. Il est clairement démontré que l'addition de nanosilices augmente à la fois le pic des chaleurs d'hydratation et la vitesse de la réaction, celui-ci est représenté par la première dérivation des températures de la courbe d'hydratation. Selon l'étude comparative de [P. Hou, 2013] entre l'effet de l'ajout des nanosilices et de la fumée de silice dans des pâtes à ciment sur la vitesse d'hydratation de ces systèmes, il a été clairement démontré que les nanosilices accélèrent l'hydratation du ciment à un taux plus élevé que celui obtenu avec la fumée de silice.

Pour les courbes du flux de chaleur des pâtes avec 10% en addition des SGP traitées (figure 5.25), l'évolution de la cinétique d'hydratation du C3A est voisine de celle du témoin pour les SGP-P et voir même retarder pour les poudres SGP-A. Les hauteurs des pics du C3A des pâtes 10% SGP-A et 10% SGP-P sont réduites de plus ou moins 40% (SGP \approx 4mW/g, SGP-A \approx 2,25 mW/g et SGP-P \approx 2.6 mW/g).

Rappelons que les SGP-A et SGP-P se distinguent par leur teneur réduite en alcalis et que les SGP-A, par leur forte teneur en sulfates 7,4% (partie 5.1.2.1). Les alcalis contenus dans les SGP contribuent à l'activation du C3A.

Le retard d'hydratation du C3A observé dans la pâte 10% SGP-A, peut s'expliquer par la formation d'ettringite qui contrôle l'hydratation du C3A. D'après [B.A. Clark et P.W. Brown, 2000] l'ettringite est formée probablement par précipitation des SO_4^{2-} se trouvant à la surface des SGP-A en petits cristaux suivant l'équation (5.2) et qu'une grande partie des SO_4^{2-} peuvent se fixer par adsorption physique à la surface des gels des C-S-H [N. Pétrov, 2003; L. Divet, 2001].



L'effet retardateur des SGP-A sur la cinétique du flux de C3A dans ce cas-ci, comparativement à son effet accélérateur dans l'hydratation des pâtes avec 10% de remplacement en SGP-A (figure 5.24), peut être attribué à l'ajout de sulfates, provenant de l'addition de SGP-A, au liant. Cet ajout de sulfate au gypse du ciment peut participer au retard de prise de la pâte [S. Collepardi et *al.*, 1979]. Donc la quantité de sulfates qui est rapportée par les SGP-A est une quantité supplémentaire qui va contribuer au retard de l'hydratation du C3A.

5.2.3 Analyse thermogravimétrique

Pour étudier l'effet de la réaction pouzzolanique de chaque ajout cimentaire à partir de la consommation de la chaux, des pâtes contenant 10% de FS, SGP traitées et non traitées en remplacement ont été analysées après 7, 14 et 28 jours de réaction. Pour ces pâtes, le rapport eau-sur-liant (E/L) a été fixé à 0,4.

5.2.3.1 Influence du taux de remplacement

La teneur en portlandite dans les différentes pâtes après 7, 14 et 28 jours d'hydratation est présentée sur la figure 5.26 pour la pâte témoin et celles contenant 10% de FS, SGP, SGP-A et SGP-P.

À titre de comparaison et de manière générale, la teneur en portlandite est plus élevée dans les pâtes témoins par rapport aux pâtes contenant les ajouts cimentaires. D'une part, cela est influencé par le remplacement de la teneur en ciment dans les pâtes avec les fumées de silice et les nanopoudres de verre et d'autre part à une grande activité pouzzolanique des ajouts cimentaires. Cette réaction pouzzolanique se traduit à la fin par la consommation de l'hydroxyde de calcium par les ajouts [R. Dron et I.A. Voinovitch, 1982].

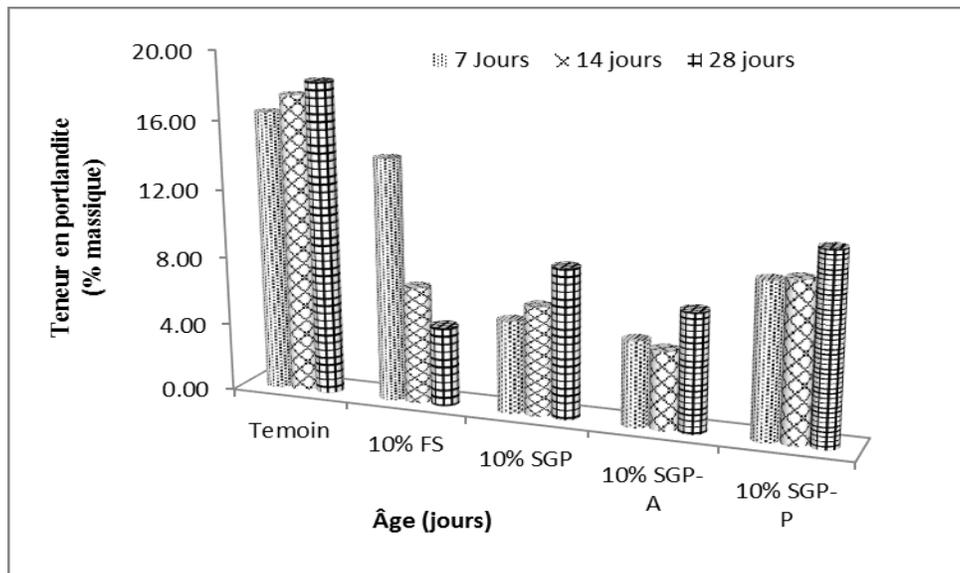
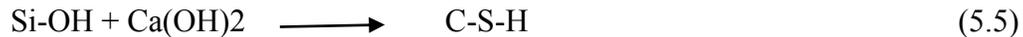


Figure 5.26 Teneur en portlandite des pâtes avec 10% de remplacement à différents âges d'hydratation

Dans la pâte témoin, la teneur en portlandite augmente systématiquement. À 7, 14 et 28 jours, la teneur en portlandite est de 16, 17 et 18 % respectivement. À partir des analyses quantitatives à jeune âge de 7 jours, les teneurs de Ca(OH)_2 restant dans les pâtes à base de SGP traitées et non traitées sont réduites de moitié par rapport à la teneur restante dans la pâte avec FS. Ce qui signifie que les nanopoudres de verre développent leur pouvoir pouzzolanique plus rapidement que la fumée de silice. Lorsque la FS est ajoutée dans le ciment, elle agit à la fois comme « filler » en densifiant la microstructure de la pâte cimentaire en fournissant des sites de nucléation pour les produits d'hydratation, et en tant que pouzzolane, en réagissant chimiquement avec la chaux qui a été formée pendant l'hydratation du ciment [H.F.W. Taylor, 1990; J. Zelic, 2000]. Toutefois, à 7 jours, l'activité pouzzolanique de FS est faible représentée par une teneur en CH de l'ordre de 14% vs 16% pour le témoin et de l'ordre de 6% pour les nanopoudres. Une teneur en portlandite comparable à la pâte témoin dans le cas de la pâte 10% FS est attribuée à l'effet de nucléation de la FS. Nos résultats rejoignent ceux de la littérature qui rapportent que l'activité de FS à un âge précoce est faible [D.R.G. Mitchell, 1998; S. Li, 1985] et que la réaction pouzzolanique entre FS et CH commence à se produire après 3 jours d'hydratation [G. Papadakis Vagelis, 1990; J. Grandet et J.P. Ollivier, 1980; J. Zelic, 2000].

La différence significative entre les activités pouzzolanique des différents ajouts laisse à croire que cela a un lien avec la finesse des nanopoudres de verre qui est supérieure à celle de la fumée de silice. Les nanoparticules ont une surface spécifique élevée et donc le nombre d'atomes à la surface augmente plus rapidement. La réduction de la taille des particules, d'une part, donne une inégalité atomique augmentant ainsi la zone de réaction chimique [Y.L. Zhang et C.D. Li, 2002] et d'une autre part crée une plus grande quantité des unités de silice à la surface des nanoparticules [W.O. Roberts, 2006]. Également, la différence de la réactivité des FS et nanopoudres de verre peut être attribuée à la variation de leur composition structurale (chimique). Par l'instabilité thermodynamique des nanoparticules qui est liée à la présence de nombreuses liaisons insaturées Si-O- et Si- sur leur surface, créant des forces attractives entre les nanopoudres de verre et les Ca(OH)_2

produit lors de l'hydratation du ciment, la réaction pouzzolanique dans ce cas-ci est la suivante:



Contrairement aux FS qui se caractérisent par de nombreuses liaisons saturées Si-O-Si et un petit nombre de liaisons insaturées et le processus peut être comme suit:



[Y.L. Zhang et C.D. Li, 2002] rapportent que la réaction de la première étape (équation 5.6) pour les fumées de silice est plus lente que celle (équation 5.3) pour les nanosilices, car dans le système ciment- eau les liaisons Si-O des fumées de silice ne sont pas faciles à briser en raison de leur grande énergie de liaison. Ainsi les nanopoudres de verre peuvent accélérer le processus d'hydratation du ciment ce qui concorde avec les degrés d'hydratation de ces nanoparticules (partie 5.2.2). C'est pour toutes ces raisons que les nanopoudres de verre peuvent fournir beaucoup plus de sites de nucléation pour les produits d'hydratation du ciment. Par conséquent, l'activité pouzzolanique des SGP, SGP-A et SGP-P à un âge précoce est supérieure à celle des FS.

Par ailleurs, de façon générale, on observe qu'après 7 à 14 jours d'hydratation, l'activité pouzzolanique des SGP, SGP-A et SGP-P est presque achevée et suit la même tendance que celle de la pâte témoin en s'augmentant avec toutefois un ralentissement de l'activité pouzzolanique des nanopoudres de verre à âge plus avancé. Toutefois, on note que pour les pâtes avec fumée de silice il faut aussi longtemps que 28 jours pour que la consommation de CH rejoigne celle des nanopoudres de verre à 7 jours d'hydratation qui se traduit par les valeurs suivantes: 4.6% en teneur de portlandite restante à 28 jours pour FS contre 5 à 9% CH pour les nanopoudres de verre traitées et non traitées. Ces observations sont en concordance avec les résultats de [Z.Q. Wu et J.F. Young; 1984; P. Hou et *al.*, 2013].

Le taux de réactivité pouzzolanique de ces nanopoudres de verre est contrôlé par la vitesse de dissolution de la silice dans la solution interstitielle, ce qui laisse à dire que la surface des nanopoudres de verre est un facteur significatif sur la rapidité de la réactivité pouzzolanique aux premiers âges. Avec l'évolution de l'hydratation du ciment en fonction du temps, la précipitation des produits hydratés sur la surface des nanopoudres forme une couche qui s'épaissit par le temps. Cette couche ralentit la vitesse de dissolution de la silice dans la solution interstitielle. Ainsi, les nanopoudres deviennent relativement imperméables ce qui rend les réactions pouzzolaniques des SGP, SGP-A et SGP-P assez lentes. Durant cette période d'hydratation, le taux de réactivité pouzzolanique est contrôlé par la vitesse de diffusion des produits hydratés. Cela implique que l'influence de la surface des nanopoudres devient moins importante après les premiers jours d'hydratation.

5.2.3.2 Influence de l'état de dispersion des nanopoudres de verre

La comparaison entre la teneur en portlandite dans les pâtes avec 10% de remplacement en nanopoudres de verre traitées et non traitées par rapport à la pâte témoin (figure 5.26), prouve clairement que la présence des nanopoudres accélère l'hydratation de ciment. Cette accélération du degré d'hydratation peut être influencée par deux mécanismes. D'une part, il y a raccourcissement de la période d'induction des pâtes par l'accélération de la conversion de CSH par l'intermédiaire de la réactivité pouzzolaniques rapide des nanoparticules [S.S. Beedle *et al.*, 1989; A. Korpa *et al.*, 2008; H.N. Stein et J.M. Stevels, 1964]. D'autre part, ces nanopoudres fournissent de grandes quantités de surface siliceuse pour une précipitation précoce des produits d'hydratation de ciment [Z.Q. Wu et J.F. Young, 1984; A. Korpa *et al.*, 2008]. Le premier mécanisme est probable, mais le second a besoin de plus de considération. Les résultats obtenus par granulométrie laser (partie 5.1.3.1) et les observations des micrographies de la morphologie des nanopoudres de verre faites au MET et au FEG (partie 5.1.4), laissent à supposer qu'il y ait présence de nanoparticules sous la forme d'agrégats dans le liquide interstitiel. Les surfaces de ces agrégats fournissent des sites pour la précipitation des produits d'hydratation du ciment, entraînant une accélération du processus d'hydratation du ciment. En ce qui concerne

l'accessibilité des surfaces intérieures des agrégats pour cette précipitation, il convient de noter que même si au départ l'accès peut être disponible, avec la progression de l'hydratation, une couche d'hydrate est formée sur la surface des agrégats, limitant progressivement l'accès à leurs surfaces intérieures. Néanmoins, dans une étude récente [H. Madani et *al.*, 2012] il a été prouvé que malgré l'état d'agrégation initial de nanosilices pyrogènes, ces matériaux développent des taux plus élevés de réactivité pouzzolanique que les nanosilices monodispersées. Ces observations s'accordent bien avec nos résultats vu que les plus faibles teneurs en portlandite restantes dans les pâtes s'avèrent être celles avec les nanopoudres SGP, SGP-A et SGP-P ; à la légère différence obtenue avec les SGP-P qui peut être due au greffage du polyéthylène glycol sur les surfaces des nanoparticules (figures 5.10, 5.11 et 5.12 partie 5.1.4) créant un certain encombrement. Mais ce dernier n'affecte pas en grande partie l'accélération de la réaction pouzzolaniques, puisqu'on note une faible augmentation entre les valeurs des teneurs de la portlandite dans les pâtes à base de SGP, SGP-A (5, 6 et 8%) et SGP-P (9, 9.3 et 11%) à 7, 14 et 28 jours respectivement.

5.3 Mortiers

5.3.1 Influence du taux d'addition (E/C=0.484)

Dans une première série de gâchées, le rapport E/C est établi à 0,484 selon la norme ASTM C109/C109M et le rapport sable sur liant (S/C) à 2,75. Dans cette même série, l'utilisation des ajouts en addition de 1 et 5% au ciment est investiguée.

Les résistances à la compression présentées dans les figures 5.27 et 5.28, illustrent l'effet du taux d'addition sur cette caractéristique mécanique des mortiers à faible rapport eau-liant et en présence de PNS. Tous les mortiers en addition d'ajouts cimentaires présentent un gain de résistance d'au moins 5 MPa à celle du témoin, quel que soit l'âge et le pourcentage d'addition et cela rejoint les observations de [J. Byung-Wan et *al.*, 2007; P. Hou et *al.*, 2013].

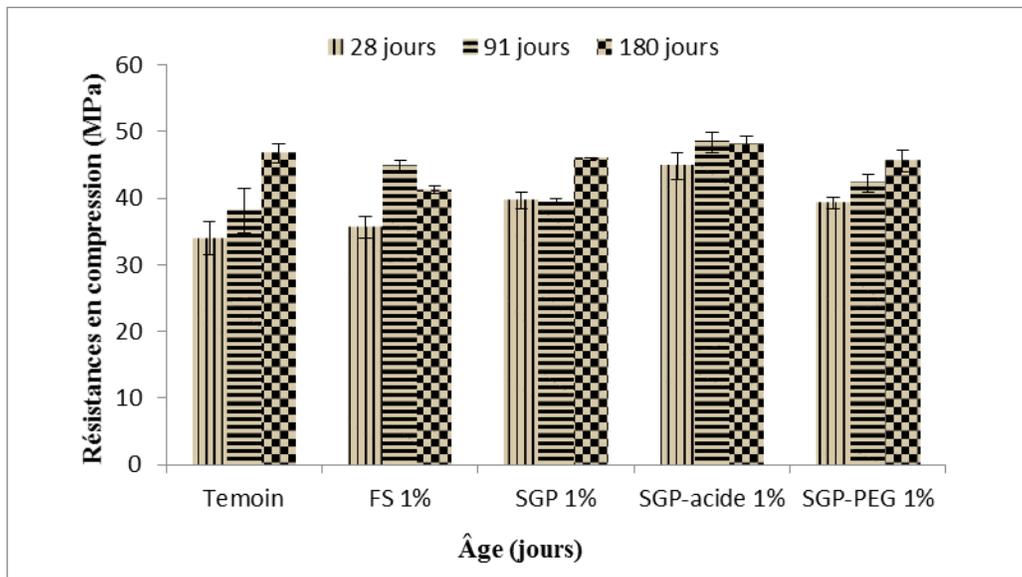


Figure 5.27 Résistances en compression des mortiers avec addition de 1% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/C=0.484)

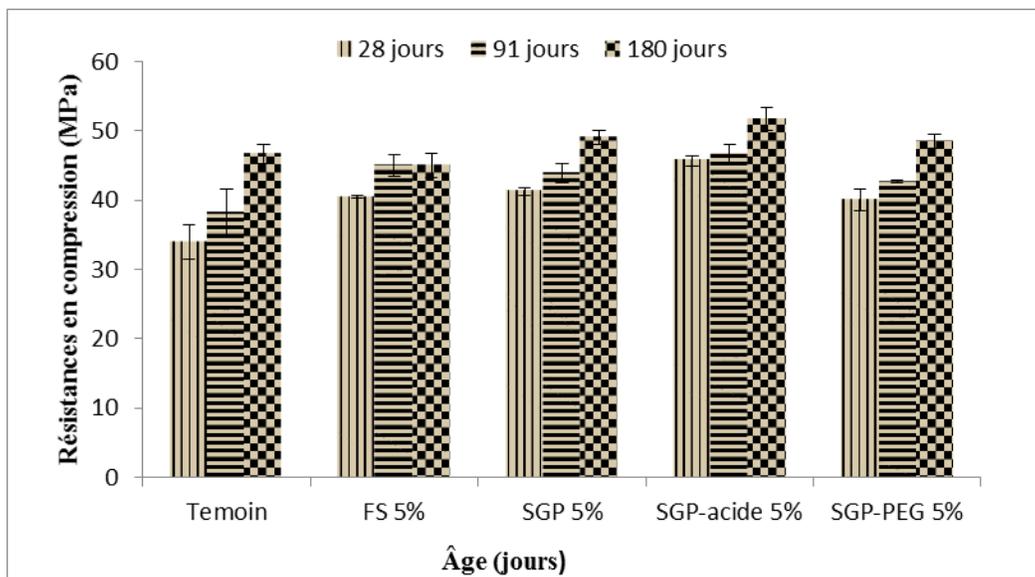


Figure 5.28 Résistances en compression des mortiers avec addition de 5% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/C=0.484)

Jusqu'à 91 jours de mûrissement, les résistances en compression des mélanges en addition de 1 et 5% des SGP, SGP-A et SGP-P étaient plus élevées que celle du contrôle même à un rapport E/C de 0.484; montrant ainsi la capacité des nanopoudres de verre pour l'amélioration des propriétés mécaniques des mortiers de ciment. Cela est dû d'une

façon générale, à l'accélération de l'hydratation du ciment par l'effet de nucléation des CH sur la surface des nanopoudres contribuant par la suite à une réaction pouzzolanique [J.J. Thomaset et *al.*, 2009] qui est bonifiée à très jeune âge. Cette réaction va induire à une augmentation du C-S-H, résultant d'une densification ultérieure de la matrice cimentaire. D'une autre façon, les nanopoudres de verre contribuent par leur finesse au remplissage des espaces entre les gels de C-S-H agissant comme un nanofiller. Des recherches antérieures [I. Older, 1998 ; J. Björnström et *al.*, 2004; G. Li, 2004] indiquent que l'inclusion de nanoparticules modifient les propriétés à l'état durci; les particules colloïdales de silice amorphe semblent avoir un impact considérable sur le processus d'hydratation du C3S qui a été démontré par les essais de calorimétrie sur les pâtes avec ajouts des nanopoudres de verre (partie 5.2.2) et aussi les résultats de [J. Björnström et *al.*, 2004].

Les résistances en compressions des mortiers ont augmentées avec l'augmentation du dosage en nanopoudres de verre. Ces observations sont également en accord avec celles de [A. Porro et *al.*, 2005; N. Thuadaj et *al.*, 2008; J.J. Gaitero et *al.*, 2008] qui ont rapporté une augmentation progressive de la résistance à la compression sur la plage de doses de 0.2-10- 12% en nanosilices.

Par ailleurs à âge plus avancé (180 jours), l'utilisation des nanopoudres traitées et non traitées en addition au ciment donne des équivalences des résistances en compression des mortiers par rapport à celles du mortier témoin dans les mêmes conditions de gâchage. La figure 5.28 illustre le développement des valeurs moyennes des résistances en compression avec 5% en addition. Cette figure montre les forces de compression les plus élevées parmi tous les âges avec la plus forte valeur 51.6MPa (180jours) pour le mortier à base de SGP-A. Par rapport à la figure 5.27, un dosage plus élevé en SGP permet de dépasser les résistances en compression du témoin à 180 jours, notamment dans le cas de SGP 5% et SGP-acide 5%. Il y a donc lieu d'optimiser le dosage des nanoparticules dans les matériaux cimentaires [A. Nazari et S. Riahi, 2011]. Bien qu'il ait été bien documenté que les nanosilices peuvent considérablement améliorer les propriétés mécaniques des mortiers et que ces améliorations sont attribuables à l'effet d'ensemencement des produits

d'hydratation et à la réactivité pouzzolanique des nanoparticule, il y a des résultats qui montrent que les nanoparticules peuvent avoir un effet mitigé sur le gain des forces à long terme [A. Nazari et S. Riahi,2011 ; D. Gundogdu et *al.*, 2010; K. Sobolev et *al.*, 2010] par rapport au mélange témoin. Ceci rejoint d'une manière nos résultats sur la similitude des résistances en compressions entre les mortiers avec et sans ajouts cimentaires pour des valeurs comprises entre 45 et 51MPa à 180jours d'hydratation, notamment pour les mortiers FS 5%. Cependant le mécanisme de la réactivité des nanosilices n'a pas fait l'objet d'étude sur ce point, néanmoins [K. Scrivener, 2004] dans son étude a montré que les particules de ciment non hydratées, occupent 3,7% et 6,4% de toute la zone d'image après 3 mois d'hydratation pour des pâtes de ciment de 0% et 5% en nanosilices respectivement, ce qui implique que l'hydratation du ciment à des âges plus avancés est entravée dans les systèmes avec nanosilices. [J. Thomas et H. Jennings, 2010; P. Hou et *al.*, 2013] dans leurs résultats, ont observé la formation d'un revêtement d'hydrates fait sur les particules de ciment non hydratées qui est considéré comme étant moins perméable et empêche l'hydratation du C3S à des âges plus avancés. C'est peut-être la raison pour laquelle il y a un dosage optimal de nanoparticules dans les matériaux cimentaires [A. Nazari et S. Riahi, 2011].

Il a également été montré dans les figures 5.27 et 5.28 que dans l'ensemble, l'addition des nanopoudres de verre au ciment permet d'augmenter ou d'équivaloir les résistances en compression des mortiers par rapport à celles des mortiers composés de fumée de silice. Les résistances en compression à 28 jours, révèlent que l'addition de 1% de nanopoudres de verre traitées ou non traitées donne des résistances supérieures de 5MPa par rapport à celle du mortier avec fumée de silice d'une addition de 5%. La résistance du mortier avec nanopoudres de verre est similaire à celle du mortier à base de fumée de silice avec une addition de 5%. Cependant, l'utilisation de SGP-A permet de bonifier les résistances en compression, car en présence de 1% d'addition le mortier avec SGP-A, surpasse de 5 et 10 MPa les mortiers avec SGP et FS respectivement. À 5%, il surpasse 5 MPa les mortiers avec SGP et FS respectivement. Ces résultats nous laissent à penser que d'une part le traitement facilite la bonne dispersion des nanopoudres et d'une autre part, que

l'effet du superplastifiant PNS a un effet dispersant beaucoup plus prononcé avec SGP-A que pour les autres ajouts; ces résultats concordent bien avec ceux décrits au tableau 5.2, figure 5.8, partie 5.1.3.1 et 5.1.3.2. Il reste qu'avec une bonne dispersion des SGP, comme dans le cas des SGP-acide, des résistances en compression supérieures au Témoin et au FS 5% peuvent être obtenus. Comme mentionné précédemment, les SGP-PEG ont une excellente dispersion. Les résistances en compression légèrement inférieures des mortiers SGP-PEG% à celles des mortiers SGP-acide 5% peuvent être attribuées à une compatibilité non optimale entre le greffage de PEG et la matrice cimentaire.

Les développements des résistances en compressions qui ont été obtenus avec l'addition de nanopoudres de verre en comparaison avec ceux de la fumée de silice, confirment ceux observés par [P. Hou et *al.*, 2013]. Selon ces auteurs, qui ont mené des études similaires avec des ajouts de 5% en nanosilices et en fumée de silice, le taux de 5% améliore le développement des résistances en compressions de 16 et 45% à 3 et 7 jours, respectivement comparativement aux mélanges avec fumée de silice aux mêmes âges, qui est inférieur de 10% par rapport à ceux avec nanosilices. Ces gains de résistance en compression reflètent d'une part la rapidité de la réactivité pouzzolanique des nanopoudres de verre et aussi leur pouvoir de remplissages des micropores créé lors de l'hydratation du ciment tel que décrit dans la section 5.2.3.

5.3.2 Influence du mode d'utilisation des ajouts cimentaires

Les ajouts cimentaires peuvent être utilisés en tant que charge additionnelle au ciment ou bien au tant que remplacement partiel du ciment. Le mode d'utilisation est l'un des paramètres essentiels affectant le processus d'hydratation du ciment qui dépend fortement de la réactivité pouzzolanique des ajouts cimentaires.

Les résultats de la variation des résistances à la compression des échantillons en fonction de 10% d'addition et de 10% en remplacement par les pouzzolanes sont montrés dans les figures 5.29 et 5.30. Les observations montrent la rapidité dans le développement de résistance à différents âges pour les mélanges avec 10% d'ajouts, que ce soit en addition ou en remplacement par rapport au contrôle témoignant de trois phénomènes qui sont : l'accélération de l'hydratation du ciment par effet de nucléation sur les particules de FS,

SGP et SGP-A , la réaction pouzzolanique qui va consommer l'hydroxyde de calcium formé à la suite de l'hydratation du ciment, induisant la formation de nouveau C-S-H et à la grande finesse de ces ajouts qui vont remplir la porosité de la zone de transition interfaciale par effet « filler » entre le ciment et les particules agrégées. Il résulte de ces 3 trois effets, une densification postérieure de la matrice, ce qui améliore les propriétés mécaniques des mortiers.

À l'exception des mortiers avec les SGP-P à 10% de remplacement qui occasionnent une augmentation similaire de la résistance en compression à celle du témoin entre 28 et 91 jours avec 37 et 47 MPa respectivement, cette tendance résulte de sa réactivité lente; mais à long terme, on note une chute de 30% des résistances. Les mêmes résultats ont été observés par [A. Nazari et S. Riahi, 2011; K. Sobolev et *al.*, 2010] en ajoutant des nanosilices dans les mortiers, l'amélioration de la résistance diminue avec le temps.

Les mélanges avec 10% de remplacement du ciment à différents âges (figure 5.29), développent des résistances similaires ou inférieures pour les mortiers avec SGP et SGP-A par rapport au mortier avec FS. Il y a deux problèmes importants à considérer en ce qui concerne l'utilisation des nanopoudres de verre. L'un est la dispersion de ces dernières [Y. Qing et *al.*, 2007; H. Li et *al.*, 2004; G. Li, 2004; J.Y. Shih et *al.*, 2006]. En effet [A. Nazari et S. Riahi, 2011] ont vu un effet négatif sur le processus d'évolution des résistances qui a été causé par des traitements de surfaces et/ ou des dispersions mécaniques intenses aux ultrasons. L'autre problème peut être attribué à un faible degré d'hydratation du ciment en présence de nanopoudres de verre (SGP et SGP-A), qui est provoqué par l'occlusion d'une partie de l'eau de gâchage dans les amas de nanoparticules formés dans un environnement de pâte de ciment, faisant moins d'eau disponible pour le progrès de l'hydratation du ciment et réduisant la finesse des nanoparticules. Aussi, cette baisse des résistances peut être due à des microfissurations.

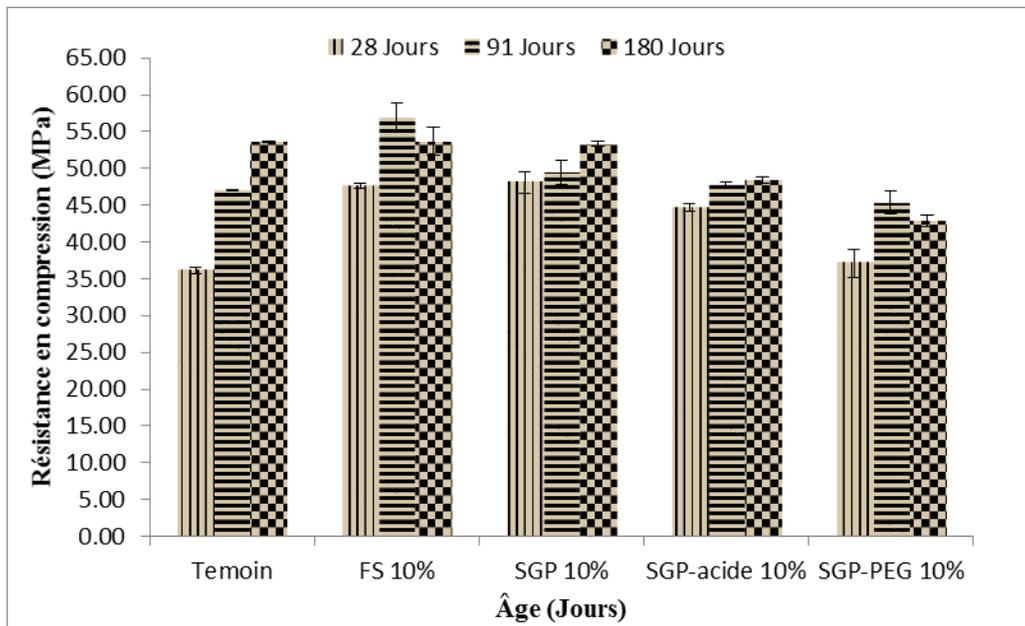


Figure 5.29 Résistances en compression des mortiers avec remplacement de 10% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/L=0.484)

En comparant les figures 5.29 et 5.30, il apparaît que l'utilisation des ajouts cimentaires en tant que charge additionnelle de 10% est plus bénéfique pour le gain des résistances en compressions des mortiers par rapport à celui des mélanges avec le même taux (10%) mais en remplacement. Aussi on note que les réductions des résistances à âges plus avancés pour les mélanges avec nanopoudres de verre en remplacement du ciment, ont disparu quand ces mêmes produits sont en addition. Ce phénomène peut être attribué à l'effet filler des nanopoudres qui est plus apprécié dans le cas de l'utilisation de ces dernières comme addition. [B.W. Jo et *al.*, 2007] ont obtenu des améliorations des propriétés avec des doses élevées de l'ordre de 10% en poids du ciment.

Dans le cas des mortiers SGP-acide 10% et SGP-PEG 10%, on note une nette progression de la résistance en compression à long terme. La dispersion efficace des SGP-acide et des SGP-PEG dans une matrice cimentaire plus dense améliore leur réactivité pouzzolanique à long terme.

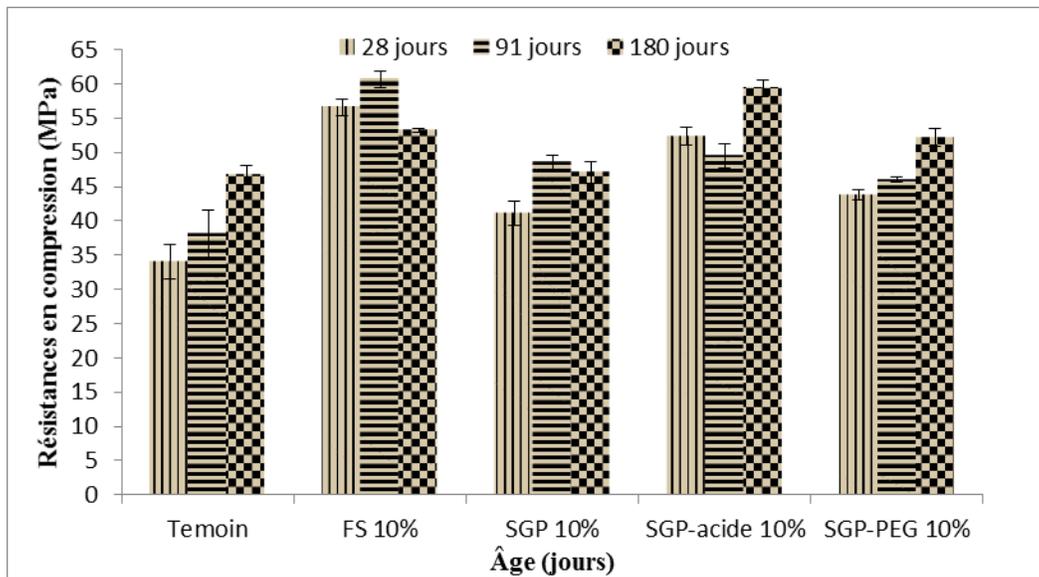


Figure 5.30 Résistances en compression des mortiers avec addition de 10% en ajouts cimentaires en présence de PNS (E/C=0.484)

5.3.3 Influence du rapport E/C=0.4 et du PC

L'effet du rapport E/C= 0.4 et l'utilisation du superpalstifiant PC sur les résistances en compression des mortiers avec addition de 1 et 5% en ajouts cimentaires, a été étudié.

Le développement des résistances en compression semble être plus rapide dans les mélanges incorporant les ajouts cimentaires comparativement à celles du témoin. On note un écart de 11 à 15 MPa pour les résistances à 28 jours au taux d'addition de 1% d'ajouts cimentaires (figure 5.31) et un écart compris entre 12 et 17 MPa pour 5% d'addition au même âge (figure 5.32). Ce comportement reflète en partie un effet « filler » des ajouts cimentaires dans une matrice cimentaire dense. Ici, la dispersion des SGP par attaque acide et au PEG apporte un effet mitigé sur l'amélioration des résistances en compression. Ici, les rapports E/L réelles sont de 0,396 et de 0.38 pour les additions de 1% et 5 % respectivement. Il est connue que les fumées de silice et les nanopoudres de verre ont une très grande demande en eau vu leur surface spécifique élevée et leur problème d'agglomération [Y. Qing et *al.*, 2007; H. Li et *al.*, 2004]. Dans une matrice cimentaire dense, les SGP dispersées au préalable peuvent s'agglomérer lors de la fabrication du mortier. Aussi, une baisse de l'eau disponible peut nuire à leur activation et à une réaction pouzzolanique efficace. [A. Zidol, 2009] a démontré que le verre réagit

efficacement dans un béton à haut rapport E/L ($>0,55$). Ceci serait lié probablement à une influence d'eau libre dans ces mélanges, en effet, une augmentation de l'eau contenue dans les mélanges donnant lieu, à une dispersion des grains de liant qui sont plus éloignés les uns des autres ce qui laisse la place à une bonne hydratation du ciment signifiant une plus grande production de portlandite entrainant une plus grande activité pouzzolanique qui se reflète un gain des résistances des mortiers qui seront plus denses et plus compacts.

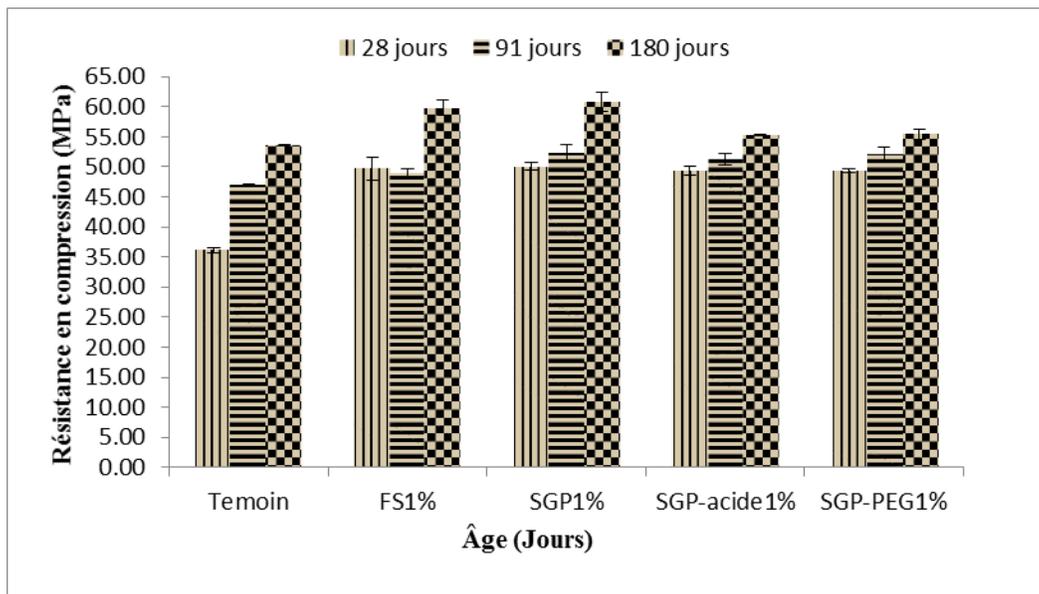


Figure 5.31 Résistances en compression des mortiers avec addition de 1 % en ajouts cimentaires en présence de PC (E/C=0.4)

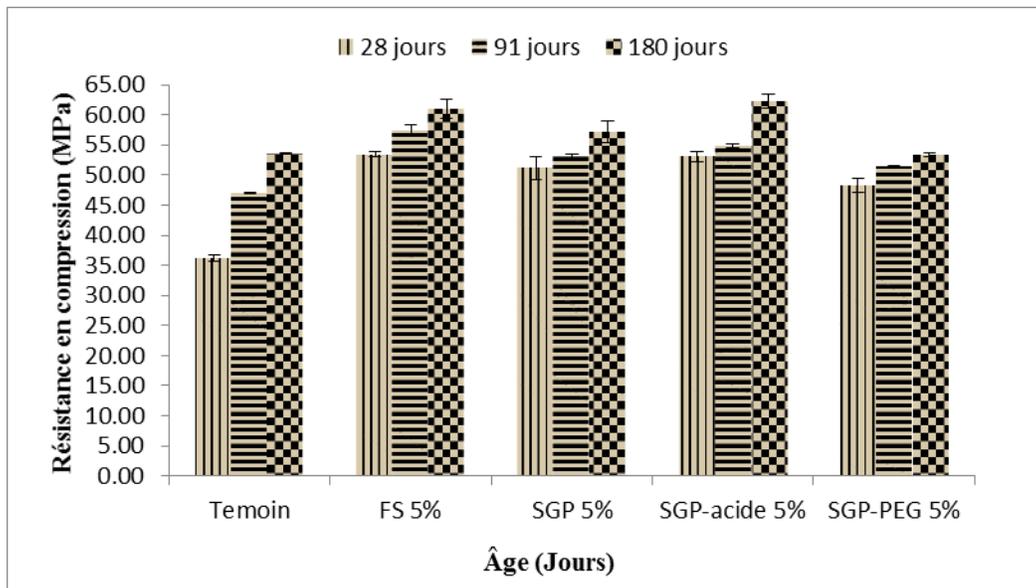


Figure 5.32 Résistances en compression des mortiers avec addition de 5 % en ajouts cimentaires en présence de PC (E/C=0.4)

Par ailleurs l'ajustement de la formulation des mortiers avec l'utilisation du PC semble favoriser un excellent développement des résistances (figure 5.31 et 5.32). En effet, les PC se positionnent préférentiellement à l'interface solution interstitielle/particules ce qui entraîne une amélioration de la dispersion des particules par répulsion stérique. Cette dispersion libère l'eau piégée dans les agglomérats qui jusqu'alors ne participait pas à l'hydratation des produits minéraux ([T. H. Phan *et al.*, 2006; A. Papo et L. Piani, 2004]. D'ailleurs [M. Buil *et al.*, 1986] ont expliqué que l'agglomération des fumées de silice se fait par pontage des ions calcium. Le superplastifiant brise ce lien en s'adsorbant sur la surface siliceuse par l'intermédiaire de Ca^{2+} .

La libération de fines particules augmente non seulement la réactivité pouzzolanique mais aussi favorise l'effet filler des ajouts cimentaires surtout à un taux d'addition de 5% de ces derniers (figure 5.32).

On remarque aussi qu'un taux d'addition plus élevé (5%) bonifie la propriété mécanique surtout à âge précoce pour l'ensemble des mortiers comparativement à celle du contrôle et cela rejoint les observations de [M. Berra *et al.*, 2012] qui ont montré une amélioration de la résistance à la compression qui ne cesse d'augmenter dans les premiers 28 jours de l'hydratation du ciment mais les propriétés à âge plus avancé étaient inconnues.

Contrario à l'étude menée par [D. Gundogdu, 2010] où il semble que l'effet de l'amélioration des performances des résistances en compression par la contribution apportée par les nanosilices SiO₂, était jugé plus prononcé dans le jeune âge, tandis que les résistances peuvent être inférieures à la commande dans les âges plus avancés. Nos résultats montrent dans la plupart des cas que même à âge plus avancé les mortiers avec addition des SGP, SGP-A et SGP-P les résistances en compression ne cessent d'augmenter et peuvent atteindre un gain maximum de 9MPa par rapport au contrôle (figure 5.31 et 5.32). Dans tous les mélanges, le dosage en PC est varié pour obtenir l'étalement visé de 210± 5mm (Annexe B.1).

Pour un taux d'addition de 1%, les mélanges incorporant les ajouts cimentaires requièrent un dosage en PC de 0.59 (FS) et 0.53% (SGP, SGP-A et SGP-P) vs 0.43% en extrait sec pour celui du témoin. Pour ces mêmes dosages, on remarque qu'il n'y a pas de différence assez significative entre les étalements et qui sont de 215, 220 et 215 mm respectivement. La demande en PC pour les mélanges avec 1 ou 5% d'addition en SGP, SGP-A et SGP-P est la même, pour des légères augmentations des étalements qui passent de 220 mm pour un taux de 1% à 225 et 235 mm pour un taux de 5% en addition. Mais pour le mélange avec FS, le dosage en PC est plus grand et passe de 0.59% (1%) à 0.65% en poids sec (5%) donnant ainsi des étalements de 215 mm et 245 mm respectivement.

L'augmentation de la fluidité des mortiers est une conséquence directe de l'apport du superplastifiant. Lorsque ce dernier s'adsorbe à la surface des particules minérales, ce phénomène est supposé améliorer la dispersion des particules par répulsion stérique. La dispersion des agglomérats qui en résulte libère les fines particules qui joueront un rôle de roulement à bille d'une part et d'autre part l'eau qui était emprisonnée dans les agglomérats dispersés va participer désormais à l'écoulement permettant d'augmenter la fluidité des mortiers [N. Mikanovic et C. Jolicoeur, 2008].

5.4 Bétons

5.4.1 Propriétés des bétons à l'état frais

Les propriétés à l'état frais des bétons à haute performance fabriqués (bétons témoins et ceux contenant 5% d'addition) en présence de PNS et PC sont représentées dans les tableaux 5.3 et 5.4.

Ces premiers résultats des essais sur les bétons ont montré qu'à dosage en liant de 430Kg/m^3 et à rapport $E/L=0.33$ égal, les bétons contenant des ajouts cimentaires (FS, SGP et SGP-A) ne présentent pas de caractéristiques semblables.

Dans le cas des bétons en présences de PNS, le dosage en agent entraineur d'air est moins élevé dans les bétons avec addition de 5% d'ajouts que celui du témoin, et la teneur en PNS augmente dans les bétons avec addition. Le béton témoin requière un dosage en superplastifiant de 17 et 10 ml/m^3 de moins que celui des bétons incorporant 5% d'addition en FS et en nanopoudres de verre (SGP et SGP-A) respectivement. La demande en PNS varie également en fonction du type d'ajouts utilisé, car pour les nanopoudres on utilise moins de superplastifiant par rapport à la fumée de silice; cette différence se dénote de 7 ml/m^3 . Le tableau 5.3, montre que le témoin présente un affaissement supérieur d'environ 12 et 5 % à ceux des mélanges avec 5% de FS et SGP. Ces pertes confirment une grande demande en eau des FS et SGP malgré leur plus grand dosage en PNS. Par contre on note une amélioration de l'affaissement du mélange avec SGP-A qui est de 11 mm par rapport au témoin.

Si on compare les bétons avec FS et ceux avec les nanopoudres de verre, on constate que l'utilisation des SGP et SGP-A réduit la demande en superplastifiant (PNS) et améliore l'ouvrabilité des bétons par rapport à l'utilisation de la fumée de silice. Aussi à dosage en PNS identique (150 ml/m^3), le mélange avec SGP-A donne un affaissement supérieur comparé au mélange avec SGP avec 221 et 200 mm respectivement. Ces résultats confirment que le superplastifiant PNS disperse mieux les nanopoudres de verre et particulièrement les SGP-A par rapport à la dispersion des fumées de silice par le superplastifiant PNS; ces mêmes résultats étaient observés dans les parties 5.1.3.1 et 5.1.3.2, qui démontre une bonne affinité entre le superplastifiant et les nanopoudres de

verre. Ce gain d'affaissement peut être expliqué par la désagglomération des nanopoudres de verre par le biais du PNS qui agit par effet de répulsion électrostatique induisant la libération de l'eau qui était piégée dans les agglomérats qui favorisera une bonne ouvrabilité. Concernant les teneurs en air, on note une diminution des valeurs pour les bétons incorporant les ajouts cimentaires par rapport au témoin mais qui restent dans la fourchette de 5 à 8% en teneur en air qui est déterminée par la norme CSA A23.1-04. Cette baisse peut être causée par la réduction d'environ 5% en teneur d'agent entraîneur d'air pour les mélanges à base d'ajouts cimentaires par rapport à celle du témoin; mais on note une plus faible teneur en air pour le mélange SGP-A (5.4%) comparativement aux mélanges avec FS et SGP qui est de l'ordre de 7% au même dosage en agent entraîneur d'air (tableau 5.3).

Tableau 5.3 Propriétés à l'état frais des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PNS

Propriétés	Témoin	5% FS	5% SGP	5%SGP-A
PNS (%)	0.66	0.70	0.67	0.67
Affaissement (mm)	210	185	200	221
Teneur en air (%)	8.2	7.4	7.2	5.4
Masse volumique (Kg/m³)	2320,43	2346,14	2338,14	2388,86
Température (°C)	24.8	24.4	22.4	22.2

Le tableau 4.13 montre que pour un dosage en PC d'environ 11, 18 et 55% de plus que le contrôle, les mélanges avec 5% d'addition de FA, SGP-A et SGP présentent des affaissements plus au moins supérieurs à celui du contrôle et qui se notent par 222, 224 et 200mm respectivement (tableau 5.4). Par ailleurs, le dosage en superplastifiant PC augmente en fonction de la finesse des ajouts cimentaires. Étant donné que les nanopoudres se caractérisent par des plus grandes surfaces spécifiques, elles auront

tendance à se flocculer beaucoup plus que les fumées de silice. Cela se traduit par une augmentation de la demande de 70 et 53% en superplastifiant pour les bétons incorporant les SGP et SGP-A donnant des affaissements de 224 et 220 mm, contre un dosage de 50% en PC pour le béton avec FS présentant un affaissement de 222 mm (tableau 5.4). Ces résultats peuvent nous informer sur le pouvoir dispersant des PC qui semble moins efficace pour la dispersion des nanopoudres de verre par rapport aux FS et cette observation rejoint les résultats qui ont été trouvés dans les parties 5.1.3.1 et 5.1.3.2. Les résultats présentés dans le tableau 5.4, démontrent que malgré une augmentation d'au moins 62% en agent entraîneur d'air pour les mélanges en addition d'ajouts, les teneurs en air restent inférieures à celle du témoin (6.2%). À l'exception du béton avec SGP-A qui donne une teneur en air de 7.2%, qui est plus élevée que celles des bétons en FS et SGP.

Tableau 5.4 Propriétés à l'état frais des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PC

Propriétés	Témoin	5% FS	5% SGP	5%SGP-A
PC (%)	0.18	0.19	0.27	0.20
Affaissement (mm)	200	222	224	220
Teneur en air (%)	6.2	5.8	5.5	7.2
Masse volumique (Kg/m³)	2375,43	2405,43	2398	2354,86
Température (°C)	24.7	22.3	22	24.2

Toutefois en comparant les dosages des deux superplastifiants utilisés dans cette étude (tableaux 5.3 et 5.4), il s'avère que la demande en PNS est deux à trois fois plus grande par rapport à celle en PC pour les mêmes dosages en liant et à même rapport eau/liant; donnant des affaissements de mêmes grandeurs. Les résultats présents ici supportent

l'opinion général que les superplastifiants polycarboxylates sont des molécules plus efficaces que les polynaphtalènes dans les systèmes cimentaires [N. Spiratos et C. Jolicoeur, 2000; N. Mikanovic, 2006].

5.4.2 Propriétés des bétons à l'état durci

5.4.2.1 Résistances en compressions

Les résultats en compression des bétons en présence de superplastifiants PNS et PC, exprimés sur les figures 5.33 et 5.34 respectivement. Ces figures illustrent l'effet de l'addition des fumées de silices, nanopoudres de verre et nanopoudres acidifiées sur cette caractéristique mécanique du béton.

- **Bétons en présence de superplastifiant PNS**

Pour les mélanges avec dosage en PNS (figure 5.33), on note que les résistances des bétons avec FS, SGP et SGP-A sont toutes supérieures d'au moins 6 MPa à celle du témoin quel que soit l'âge.

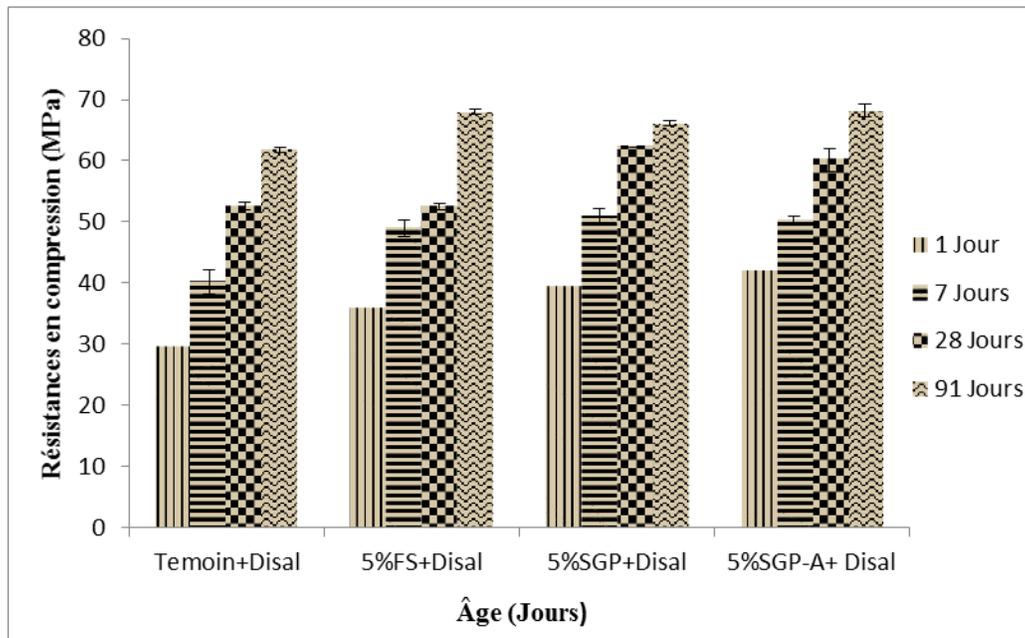


Figure 5.33 Résistances en compression des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PNS

À 1 jour, les résistances en compressions des mélanges avec FS, SGP et SGP-A surpassent le témoin de 6, 10 et 12 MPa respectivement. On note que les bétons incorporant les ajouts cimentaires développent des résistances en compression à 1 jour similaires à celles du témoin à 7 jours; cette amélioration des résistances à très jeune âge nous renseigne sur la réactivité pouzzolanique des ajouts cimentaires et qui est très rapide à 1 jour. Cette réactivité est très prononcée pour les bétons avec SGP et SGP-A donnant des résistances qui surpassent même les résistances du béton avec FS de 4 et 6 MPa.

Nos résultats concordent aussi avec ceux de [Y. Qing et *al.*, 2007], qui ont constaté que le développement des résistances des bétons à haute performance en présence de nanosilices et de fumée de silice sont évidemment plus élevées que celles du contrôle, surtout à 3 jours. Aussi ces mêmes auteurs ont cité que l'addition de nanosilices améliore les performances mécaniques par rapport aux fumées de silice principalement à âge précoce. Ce gain de résistance, peut être expliqué par une réaction pouzzolanique très rapide, contrôlée par une plus grande finesse des nanopoudres de verre comparée à celle de la fumée de silice. En ajoutant des nanoparticules, d'une part il y a consommation de l'hydroxyde de calcium qui a été formé lors de l'hydratation du ciment et qui va par la suite produire de nouveaux C-S-H par effet pouzzolanique. D'une autre part, il y a formation additionnelle de C-S-H par effet de nucléation [J.J. Thomas et *al.*, 2009]; ce qui amène une densification de la microstructure [J.J. Gaitero, 2008; P. Lu et *al.*, 1993] et un affinage des pores par effet filler [S. Collepardi et *al.*, 2005].

Par contre, [Y. Qing et *al.*, 2007] rapportent qu'il y a une légère diminution de la résistance en compression en présence de fumée de silice à jeune âge mais qui augmente à âge plus avancé et cela est en contradiction avec nos observations, car le béton avec fumée de silice donne une amélioration de cette propriété à âges jeune et avancé.

Entre 7 et 28 jours, les bétons avec 5% d'addition de SGP et SGP-A développent des résistances similaires au mélange avec 5% de fumée de silice et qui est de l'ordre de 50MPa, mais ces résistances restent toujours supérieures de 25% de celle du béton témoin. Entre 28 et 91 jours, on observe une même tendance dans le développement des résistances c'est-à-dire que les mélanges incorporant les ajouts cimentaires ont des

résistances d'environ 20% de plus que le contrôle. Cependant les résistances en compression en fonction du type d'ajouts semblent être identiques pour les trois types d'ajouts.

Les développements des résistances des bétons avec nanopoudres de verre traitées et non traitées sont très élevés à très jeune âge (1jour) mais moins importants à long terme qui se dégagent des résultats de notre étude et peuvent s'expliquer par la forte réactivité des nanopoudres et formation rapide des gels de C-S-H par effet de nucléation et effet pouzzolanique des SGP et SGP-A, mais aussi de leur effet « filler » et aussi du ciment. Ces phénomènes sont accélérés à âge précoce et peuvent avoir un effet moins important et voir même dans des cas un effet négatif [J.J. Thomas, 2010; A. Nazari et S. Riahi, 2011; D. Gundogdu et *al.*, 2010; Y. Qing et *al.*, 2007] sur les propriétés de l'hydratation des matériaux cimentaires ainsi que sur le gain de force à âge plus avancé. Ceci est dû à la formation intensive des produits d'hydratations autour des grains de ciment non hydratés qui avec le temps deviennent plus denses, ralentissant et/ou empêchant la poursuite de l'hydratation des matériaux cimentaires [A. Givi et *al.*, 2010; P. Hou et *al.*, 2012; J.J Gaitero et *al.*, 2008].

À contrario aux résultats des résistances en compressions obtenus avec nos mélanges en addition avec 5% de SGP et SGP-A, qui montrent que ces bétons présentent tout le temps des résistances plus élevées à celle du témoin même à âge plus avancé; [B.W. Jo et *al.*, 2007; D. Gundogdu et *al.*, 2010; P. Hou 2013; H. Ji, 2005; M. Ltifi, 2011], ont observé un effet de diminution des résistances des mélanges avec nanoparticules à âge plus avancé comparées à celle du mélange contrôle.

- **Bétons en présence de superplastifiant PC**

Les résistances en compressions des bétons formulés avec $E/L=0.33$ et dosés avec le superplastifiant PC sont présentées dans la figure 5.34.

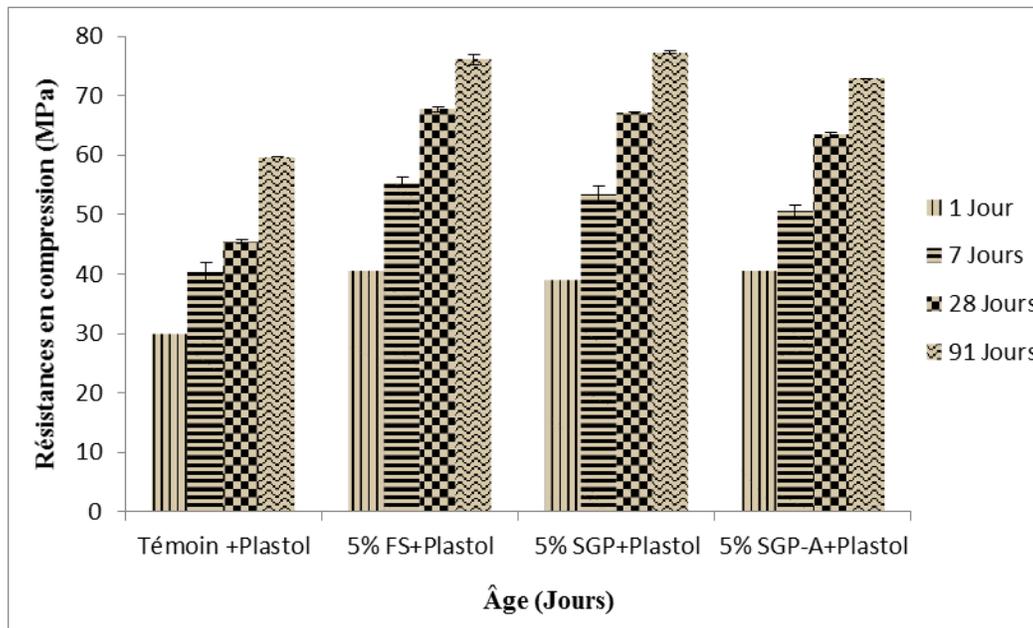


Figure 5.34 Résistances en compression des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PC

On remarque que les bétons proportionnés avec 5% d'addition de FS, SGP et SGP-A développent des résistances plus élevées que celle du béton témoin. Les valeurs obtenues à 1, 7, 28 et 91 jours des bétons avec ajouts sont supérieures d'au moins 27, 25, 21 et 16% des résistances du témoin respectivement. Les résistances acquises pour les mélanges avec FS, SGP et SGP-A à seulement 1 jour d'hydratation sont similaires à celle du témoin à 7 jours (40MPa). L'utilisation des FS, SGP et SGP-A comme charges additionnelles dans les bétons augmente remarquablement les gains des résistances aux différents âges comparativement au témoin [A. Nazari et S. Riahi, 2011; J. Shih et *al.*, 2006; H. Li et *al.*, 2004]; ceci peut être expliqué par le rôle important de ces ajouts d'une part à activer l'hydratation du ciment par effet de nucléation [A.N. Givi et *al.*, 2010; J.J. Thomas et *al.*, 2009], à produire des gels de C-S-H après avoir consommé l'hydroxyde de calcium formé lors de l'hydratation des silicates de calcium et d'une autre part la finesse de ces ajouts qui va jouer le rôle de remplissage des pores et autour de la zone de transition, confirmant ainsi les constatations de plusieurs auteurs [H. Li et *al.*, 2004; W. Xin et *al.*, 2000; S.L. Colston et *al.*, 2000].

Cependant, l'emploi des nanopoudres de verre (SGP et SGP-A) en addition au ciment permet d'équivaloir les résistances en compression des bétons par rapport à celle du béton composé de FS confectionnés dans les mêmes conditions de gâchage. Il est connu dans la littérature [Z. Wu et J.F. Young, 1984; C. Huang et R.F. Feldman, 1985; P. Hou et *al.*, 2013; J. Byung-Wan et *al.*, 2007; I. Older, 1998; J. Björnström et *al.*, 2004; G. Li, 2004] que l'utilisation des charges nanométriques dans les matériaux cimentaires donnent de meilleures performances comparées à celles des charges micrométriques et cela vient contredire nos observations. La différence dans l'évolution des résistances dans notre cas est liée à la mauvaise performance des nanopoudres de verre dans les conditions de gâchage de cette série de bétons, ceci peut être dû à un effet moins rapide et moins prononcé de la réaction pouzzolanique des SGP et SGP-A. Il est à noter qu'il y a deux problèmes importants en ce qui concerne l'emploi des nanopoudres. Un facteur important est leur dispersion. Lorsque ces nanoparticules sont ajoutées au ciment, elles ont une forte tendance à s'agglomérer quand elles sont en contact avec l'eau. Cela peut induire d'une part une occlusion d'une partie de l'eau de gâchage dans les agglomérats de nanopoudres de verre faisant moins d'eau disponible pour l'avancement de l'hydratation du béton; et d'une autre part cette agglomération va baisser les surfaces de contacts entre les produits d'hydratation et les nanopoudres qui étaient au départ caractérisées par des grandes surfaces spécifiques. À défaut d'obtenir des meilleures performances mécaniques comparativement aux performances des fumées de silice, les nanopoudres par leur forte agglomération vont provoquer un effet moins bon sur le processus d'évolution des forces mécaniques [Y. Qing et *al.*, 2007; H. Li et *al.*, 2006].

Un autre facteur qui doit être pris en considération dans l'utilisation des nanopoudres est la forte demande en eau de ces produits en raison de leurs surfaces spécifiques élevées et vu que notre rapport E/L est très faible par rapport à une addition de 5% de SGP et SGP-A, ces dernières auront du mal à s'hydrater et à contribuer par leurs réactions pouzzolaniques à l'augmentation des résistances mécaniques. Toutefois il est à noter que malgré l'accompagnement lors de l'addition de nanopoudres de verre, des ajustements du dosage en PC ont été faits pour veiller à obtenir une bonne ouvrabilité; l'utilisation de PC

semblerait affecter de manière significative à la fois la dispersion des SGP et SGP-A (démonstré dans la partie 5.1.3.1 et 5.1.3.2) et l'hydratation du ciment, modifiant ainsi le réel effet des nanopoudres de verre SGP et SGP-A sur le développement des résistances en compressions des bétons. Par ailleurs, l'effet filler des nanopoudres de verre n'est pas aussi bien apprécié, car dans des bétons à faible rapport E/L, les grains sont plus resserrés et mieux compactés par rapport à des bétons à rapport eau-liant plus élevé, induisant la formation d'une porosité capillaire qui est constituée dès le départ par un réseau de pores plus fin et plus discontinu, ce qui ne laisse pas une grande chance aux SGP et SGP-A de contribuer par leur effet filler à remplir la porosité qui est au préalable disposée à être amoindrie.

5.4.2.2 Durabilité des bétons

- **Pénétrabilité aux ions chlorure**

La mesure de la pénétrabilité aux ions chlorures donne un aperçu rapide sur la durabilité du béton face aux agents agressifs. Dans notre étude ce paramètre est mesuré après 28 et 91 jours de durcissement des échantillons dans une chambre à 100% d'humidité relative et une température de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Les résultats des pénétrabilités sont exprimés par la diffusion des ions chlorures et sont présentés sur les figures 5.35 et 5.36. Quel que soit le type de superplastifiant, les bétons contenant un ajout minéral et plus particulièrement la fumée de silice présentent des pénétrabilités plus faibles que celles des témoins.

Pour les bétons en présence de PNS (figure 5.35) on note qu'à 28 jours, les mélanges en addition de 5% de FS, SGP et SGP-A présentent des pénétrabilités inférieures de 5, 1 et 1 fois de celle du témoin respectivement. Au même moment, les mélanges avec SGP et SGP-A présentent des pénétrabilités aux ions chlorures supérieures d'environ 3 à 4 fois de celle de FS. Par contre, la pénétrabilité du béton incorporant les nanopoudres SGP est de 1.5 fois inférieure de celle du béton avec SGP-A. À l'âge de 91 jours, l'addition de 5% des ajouts donnent des valeurs de pénétrabilité aux ions chlorures inférieures à 1500 Coulombs. Les pénétrabilités des mélanges avec FS et SGP descendent respectivement de 4 et 2 fois de celle du contrôle, alors que pour la pénétrabilité aux ions chlorures du mélange SGP-A est légèrement supérieure d'environ 5% par rapport au témoin. En comparant les

pénétrabilités des bétons incorporant les ajouts cimentaires entre eux, il apparait que les FS présentent une pénétrabilité de 3 et 4 fois inférieure à celle des SGP et SGP-A et que ces dernières donnent des pénétrabilités aux ions chlores supérieures de 2 fois de celle du mélange avec SGP.

Concernant la figure 5.36 qui présente les valeurs des pénétrabilités des bétons en présence de PC, on observe qu'à 28 jours d'hydratation, les bétons incorporant 5% d'addition de FS, SGP et SGP-A donnent des pénétrabilités aux ions chlores de l'ordre de 4, 2 et 1 fois inférieures par rapport au témoin respectivement. Toutefois les mélanges avec SGP et SGP-A révèlent des valeurs de pénétrabilités supérieures à celle du mélange avec FS de 3 fois. Tandis que le mélange avec SGP présente une valeur de pénétrabilité inférieure d'une fois comparativement au mélange avec SGP-A. À 91 jours, les pénétrabilités des mélanges avec FS, SGP et SGP-A baissent respectivement de 5, 1 et 1 fois par rapport à celle du contrôle. Aussi, il apparait que les FS présentent une pénétrabilité inférieure de 4 fois de celles des SGP et SGP-A et que ces dernières donnent des pénétrabilités supérieures d'une fois de celle du mélange avec SGP.

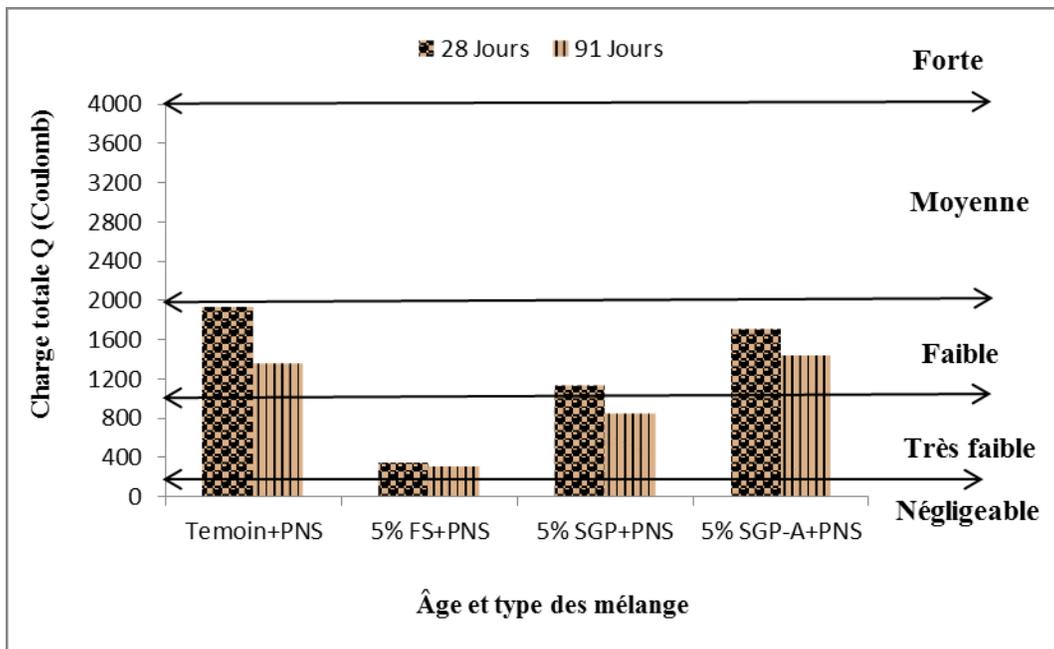


Figure 5.35 Perméabilités aux ions chlore des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PNS

Selon la classification donnée dans la norme ASTM C1202, à 28 jours et en présence de PNS ou PC, le mélange témoin et ceux avec addition de SGP et SGP-A présentent une pénétrabilité aux ions chlores faible, tandis que le béton avec FS présente une pénétrabilité très faible. Par contre à long terme (91 jours) et avec un dosage en PC, la pénétrabilité des ions chlorures du témoin et du mélange formulé avec SGP et SGP-A demeurent faibles, aussi celle du mélange avec FS reste très faible mais en présence de PNS la pénétrabilité du béton incorporant les SGP devient très faible.

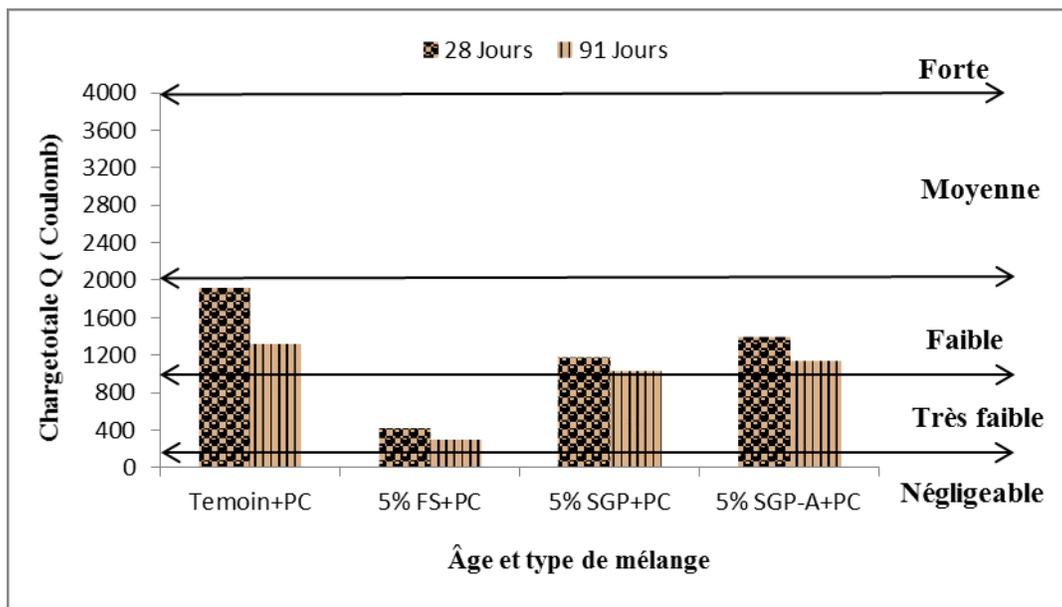


Figure 5.36 Perméabilités aux ions chlore des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PC

Que ce soit pour les bétons proportionnés avec l'addition de 5% en ajouts cimentaires en présence de PNS ou PC, la réactivité élevée des fumées de silices, SGP et SGP-A serait à l'origine de la faible pénétrabilité aux ions chlorures aux différents âges qui traduit une réduction de la taille des grains, de la porosité et de la discontinuité des pores capillaires. Ces observations constituent une résultante de leur effet filler d'une part et d'autre part leur effet pouzzolanique et sans oublier l'effet de nucléation qui est favorisé par la petitesse de ces ajouts cimentaires. La perméabilité légèrement plus élevée des bétons 5% SGP-A peut être attribuée à la diffusion d'ions sulfates résiduelles provenant de l'attaque acide.

- **Résistivité électrique**

La résistivité électrique est souvent utilisée pour estimer indirectement la durabilité d'un béton et plus précisément sa résistance à la corrosion. D'après [H. Song et V. Saraswathy, 2007], il existe une corrélation entre la résistivité et le risque de corrosion du béton. Car la résistivité dépend des caractéristiques du réseau poreux de la matrice cimentaire; en effet, plus les pores sont segmentés et plus la conductivité du béton diminue induisant une meilleure résistivité électrique, signifiant ainsi une bonne résistance à la corrosion.

Pour ce paramètre, les mesures ont été faites que sur des échantillons âgés de 28 jours à cause d'un problème technique avec l'appareil de mesure. Les résultats de résistivité pour les bétons à rapport E/L=0.33 et proportionnés avec 5% en addition d'ajouts ainsi que les bétons témoin en présence de PNS et PC sont illustrés dans les figures 5.37 et 5.38 respectivement. À 28 jours de mûrissement, la classification de [AFGC, 2004] nous permet de distinguer deux classes de durabilité, pour tous les bétons indépendamment du type de superplastifiant utilisé. Les résistivités électriques des bétons témoins, SGP et SGP-A se situent dans la classe moyenne pour des valeurs de 11.65, 20.93 et 12.54 KΩ.cm respectivement en présence du superplastifiant PNS. Les valeurs de résistivité pour les mêmes mélanges mais avec PC sont de 10.06, 15.90 et 15.70 KΩ.cm respectivement. Par contre, les résistivités électriques se situent dans la classe de durabilité élevée pour les bétons incorporant FS en présence de PNS et PC dont les valeurs sont 46.78 et 44.01KΩ.cm respectivement. À ce stade de l'essai, les bétons incorporant la fumée de silice semblent présenter des résistivités électriques plus élevées que celles pour les bétons incorporant les nanopoudres de verre traitées et non traitées. , ce qui traduit ainsi une plus forte résistance à la corrosion et exprime une classe de durabilité potentielle élevée pour les FS et moyenne pour le reste des bétons. Cependant, des mesures à âge plus avancé et des essais supplémentaires sur la porosité des bétons sont nécessaires afin de donner une conclusion sur la résistivité électrique ainsi que sur la résistance à la corrosion de ce type de béton. En effet, la porosité est une caractéristique importante du béton qui influence sa durabilité [H.W. Song et S.J. Kwon, 2007; B.N. Winslow et D. Liu, 1990].

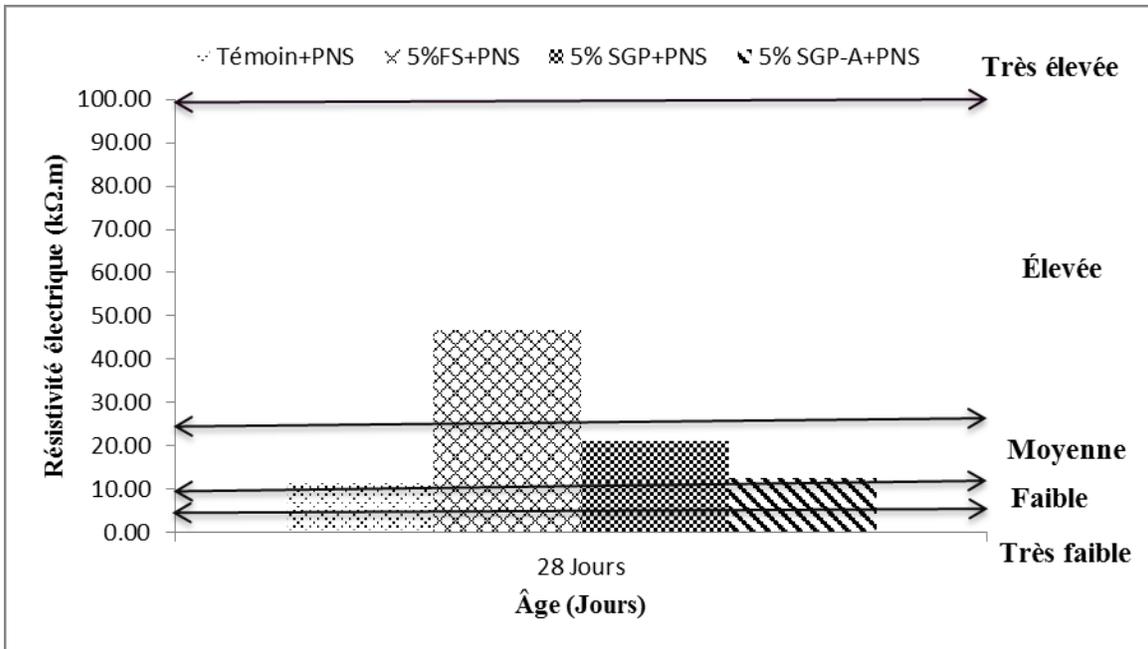


Figure 5.37 Résistivités des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PNS

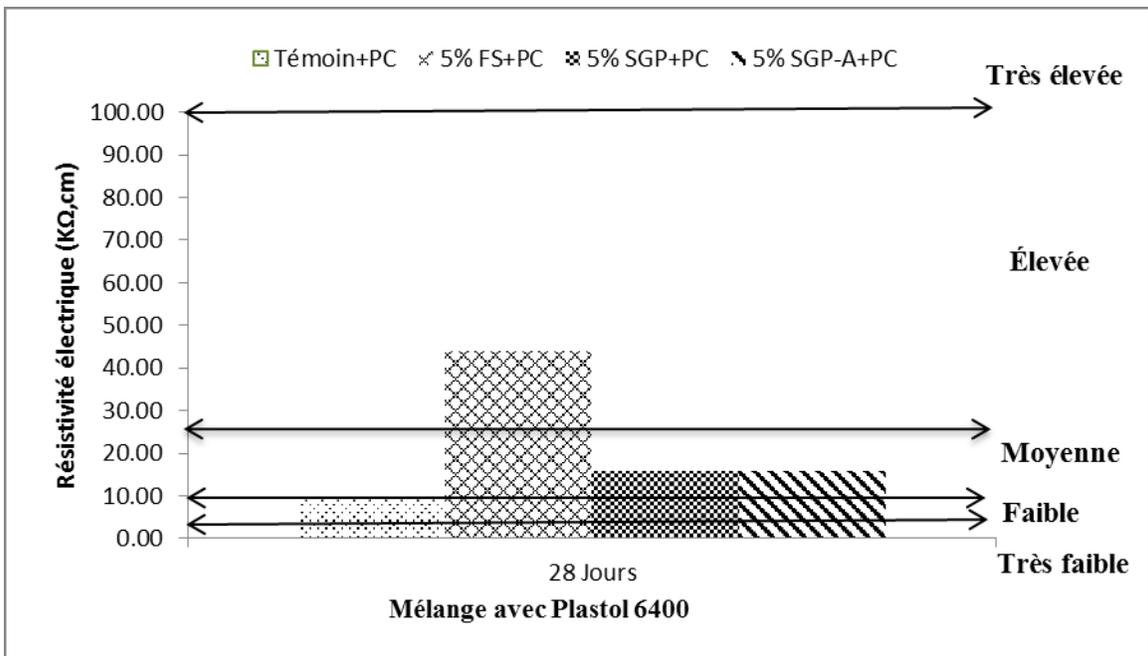


Figure 5.38 Résistivités des bétons avec 5% d'addition et en dosage de PC

- **Pénétrabilité des ions chlorure et résistivité électrique**

Afin de pouvoir comparer les différents résultats des deux essais de durabilités qui ont été réalisés dans cette étude, nous avons utilisé la représentation de [J.D. Shane et *al.*, 1999]

(tableau 5.5), qui exprime les pénétrabilités des ions chlorure (norme ASTM C1202) suivant les valeurs limites indicatives de la résistivité électrique et sa corrélation avec les risques de corrosion.

Les figures 5.39 et 5.40 présentent simultanément les pénétrabilités des chlorures et les résistivités électriques pour les différents bétons confectionnés en présence de PNS et PC respectivement. Les résultats obtenus par la classification selon les valeurs de limites des résistivités électriques sont en concordance avec ceux de la pénétrabilité des chlorures des bétons conformément à la classification de la norme ASTM C1202. L'obtention des mêmes classes de pénétrabilité des bétons, que ce soit par la classification suivant les valeurs des pénétrabilité des ions chlore ou les valeurs de résistivité électrique semble séparer entre deux classes, une classe de faible pénétrabilité où se trouve les bétons témoins, bétons incorporant SGP et SGP-A (en dosage avec PNS ou PC) alors que pour les bétons avec FS se regroupent dans la classe très faible. Cette observation prouve une bonne corrélation entre les mesures de résistivités et celles de la pénétrabilité des chlorures. L'amélioration dans les valeurs des pénétrabilités des ions chlorure ainsi que les résistivités électriques entre les bétons contenant ou non un ajout cimentaire démontre l'apport substantiel des ajouts cimentaires dans le perfectionnement physique de la structure poreuse qui est induit par la formation de nouveaux C-S-H, consommation de la chaux et remplissage des vides qui sont les résultats directs de la réactivité pouzzolaniques de ces ajouts. Ce qui donne une densification de la matrice cimentaire signifiant une moindre pénétrabilité des agents agressifs qui favorise une bonne durabilité des bétons [R. Tinnea et *al.*, 2009; K. Sobolev et S.P. Shah, 2008; M. Collepardi et *al.*, 2004; L. Lam et *al.*, 2000].

Tableau 5.5 Classes de pénétration des chlorures selon les valeurs de KCl et ρ
[J.D. Shane *et al.*, 1999]

Pénétration des chlorures	Pénétrabilité des ions chlore et résistivité électrique	
	KCl à 56 jours (Coulombs)	ρ à 28 jours (K Ω .cm)
Élevée	> 4000	< 5.0
Modérée	2000 – 4000	5.0 – 10.0
Faible	1000 – 2000	10.0 – 20.0
Très faible	100 – 1000	20.0 – 200.0
Négligeable	< 100	> 200.0

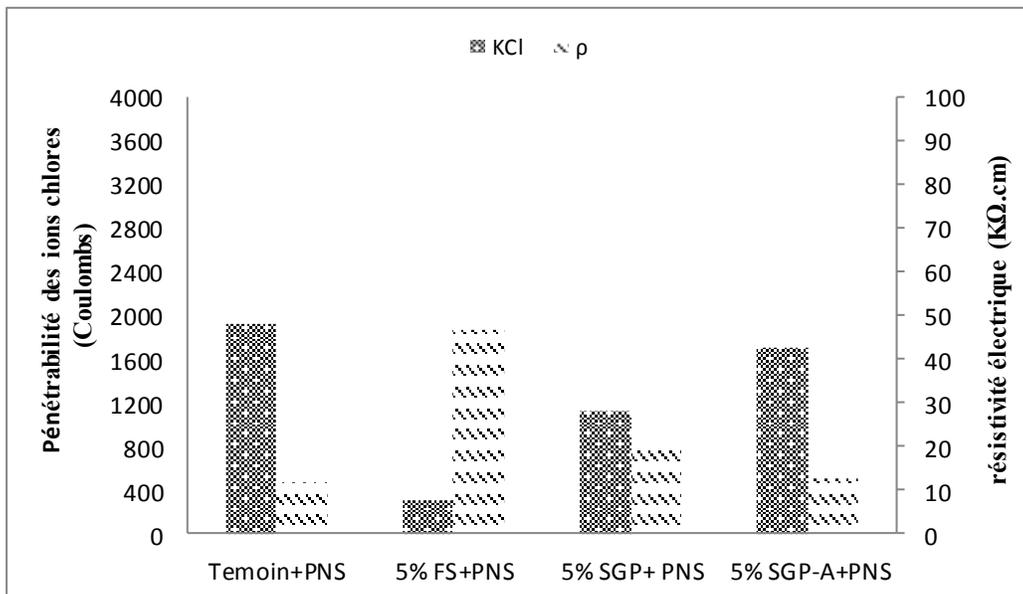


Figure 5.39 Taux de pénétration des ions chlore selon les valeurs de KCl et de ρ des bétons dosés en PNS

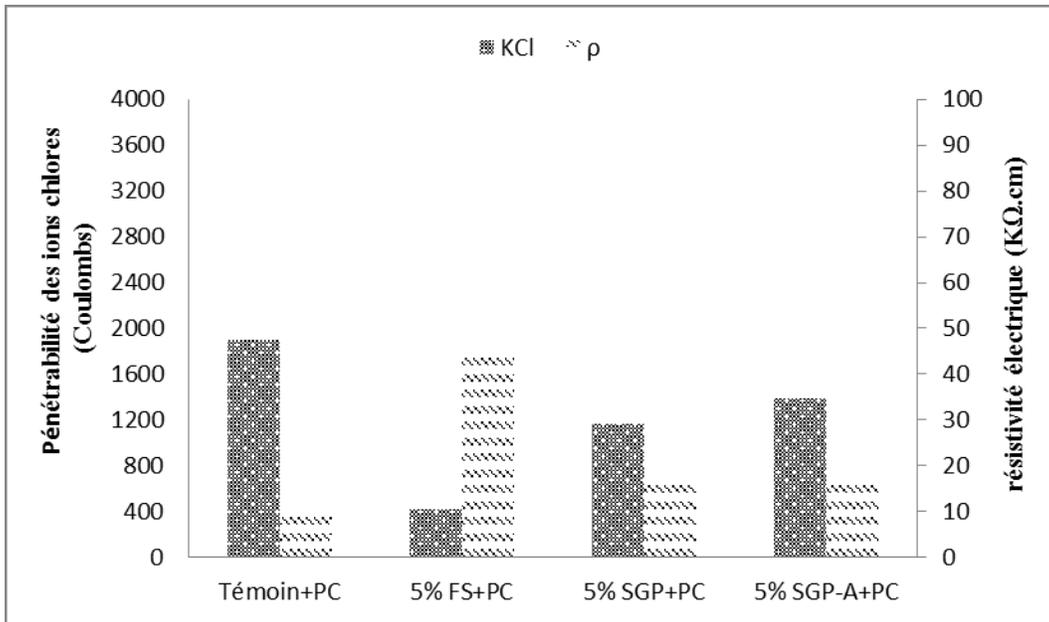


Figure 5.40 Taux de pénétration des ions chlore selon les valeurs de KCl et de ρ des bétons dosés en PNS

CHAPITRE 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'apparition des applications de la nanotechnologie dans le domaine du génie civil a retenu l'attention de l'équipe de recherche du Laboratoire des Matériaux Cimentaires Alternatifs (LMCA) de l'Université de Sherbrooke à sphéroïdiser la poudre de verre en nanopoudres. L'un des principaux problèmes lors de l'utilisation des nanopoudres de verre est leur agglomération qui complique leur mise en œuvre et entraîne des effets négatifs tant sur leur réactivité que sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du béton. La stratégie retenue pour contrer ce problème s'appuie essentiellement sur les modifications chimiques de la surface des SGP par le traitement à l'acide sulfurique et le greffage du PEG; la finalité étant de pouvoir optimiser l'utilisation de ces charges minérales dans la matrice cimentaire.

Nos travaux ont permis d'une part de confirmer un certain nombre de résultats retenus dans la revue bibliographique et d'une autre part de révéler de nouvelles propriétés concernant les performances à l'état frais et durci des coulis, pâtes, mortiers et bétons avec comme remplacement et/ ou addition des nanopoudres de verre. En effet, notre étude permet de retenir ce qui suit :

Caractérisation des nanopoudres de verre

Distributions granulométriques

- Les distributions granulométriques dans l'eau de chaux saturée et sans superplastifiant, révèlent que les SGP, SGP-A et SGP-P sont monomodaux et leurs plages granulaires sont de 2300 nm (SGP, SGP-A) à 2700 nm (SGP-P).
- La présence de PNS donne une distribution granulométrique bimodale avec l'apparition de familles à faibles diamètres que celles obtenues sans PNS pour les trois types de nanopoudres de verre.
- L'évolution de l'état de dispersion des SGP, SGP-A et SGP-P en présence des PC montre de nouvelles gammes de tailles plus petites comparativement à leur dispersion

sans PC; l'association de PC et SGP traitées engendre une moins bonne dispersion par rapport aux SGP ordinaires.

- L'effet dispersant de superplastifiant de nature polycarboxylate PC sur les SGP traitées est moins efficace que celui de superplastifiant de nature polynaphtalène PNS.

Potentiel Zêta

- Les valeurs du potentiel zêta des suspensions en présence d'une solution de chaux saturée sont positives pour les FS, tournent autour du point isoélectrique pour les suspensions avec SGP-A et SGP-P et sont négatives pour les SGP. Ces différences peuvent s'expliquer par une adsorption des ions Ca^{2+} sur la surface des poudres se trouvant dans la solution de chaux saturée.

- Les mesures du potentiel zêta montrent que le superplastifiant de nature polynaphtalène PNS a une meilleure affinité d'adsorption sur FS, SGP, SGP-A et SGP-P comparativement à celle du polycarboxylate PC; cela peut être expliqué par l'influence des densités de charges négatives se trouvant à la surface des superplastifiants.

Caractéristiques morphologiques

- Les observations au MET et au FEG prouvent que toutes les poudres ont une morphologie sphérique avec des diamètres compris entre 30 et 200 nm; cela prévoit un excellent effet de nucléation et un effet filler qui est induit par la petitesse de ces particules.

- Les micrographies des SGP exposent un certain degré d'agglomération naturelle; par contre celles des SGP-A dévoilent une désagglomération des particules individuelles sous forme de billes, provoquée par le traitement des surfaces à l'acide sulfurique. De même, les SGP-P dénotent une bonne défloculation des particules qui se caractérisent par un aspect de surface ornementé, ce qui confirme qu'il y a bien eu greffage du PEG créant ainsi une répulsion entre les particules.

Propriétés des coulis

- Concernant la contribution des nanopoudres de verre vis-à-vis de la fluidité des coulis, les résultats montrent qu'en absence de superplastifiant, l'utilisation des nanopoudres de verre comme charge additionnelle (5 et 10%) améliore la fluidité des coulis par rapport

aux fumées de silice. Plus particulièrement les SGP traitées améliorent mieux la fluidité des coulis surtout au temps initial. Il apparaît notamment que l'utilisation des nanopoudres de verre en tant que charge additionnelle (5%) est meilleure que son utilisation comme ajout de remplacement (10%) du ciment vu que les valeurs des étalements augmentent même après 30 minutes du début de l'essai.

- Aussi à un même rapport $E/L = 0.4$ et au même taux de dosage en superplastifiant PC, d'une part la combinaison PC + 5% en remplacement par SGP-A et SGP-P conduit à de meilleurs étalements que ceux avec FS. D'une autre part la combinaison PC + 5% d'addition des SGP-A et SGP-P donne de meilleures fluidités comparativement à celles des FS et SGP ordinaires.

Propriétés des pâtes

Analyse calorimétrique

- Cette analyse sur les pâtes proportionnées avec 10% en remplacement par les nanopoudres de verre, révèle une augmentation de la chaleur d'hydratation des C3S et C3A par rapport au témoin et une réduction de la période dormante tout en accélérant la réaction d'hydratation du ciment; ce comportement est associé à la rapidité de la réaction pouzzolanique des nanopoudres de verre qui est causée d'une part par leurs grandes surfaces spécifiques et d'une autre part par la précipitation de la portlandite (effet de nucléation). À priori, l'effet accélérateur de l'hydratation du ciment est meilleur pour les additions de 10% de nanopoudres de verre à l'exception des SGP-P par rapport à l'addition de fumée de silice; cela est attribué à la différence de leurs surfaces spécifiques. Néanmoins, l'addition de SGP-A retarde l'hydratation du C3A par rapport aux autres pâtes.

Analyse thermogravimétrique

- Cette analyse, révèle qu'un remplacement de 10% en nanopoudres de verre accélère la réactivité pouzzolanique à très jeune âge comparée à celles des fumées de silice et du témoin occasionnant une plus grande consommation de la portlandite lors de l'hydratation du ciment. Mais à âge plus avancé, les nanopoudres de verre présentent une

activité pouzzolanique lente; ce ralentissement est occasionné par la formation d'un revêtement freinant la vitesse de dissolution des silices dans la solution interstitielle.

Propriétés des mortiers

Les caractéristiques mécaniques des mortiers confectionnés avec un rapport $E/L=0.484$ et dosés avec PNS montrent que :

- Les additions nanométriques permettent à différentes teneurs, d'une part d'augmenter les résistances en compressions par rapport à celles du témoin quel que soit l'âge de mûrissement, et d'une autre part d'améliorer ou d'équivaloir les résistances en compressions des mortiers avec fumée de silices. Ces gains reflètent la rapidité de la réactivité des nanopoudres de verre vu leurs grandes surfaces et leurs contributions au remplissage de la porosité (effet filler). Toutefois, comparativement aux SGP et FS et quelle que soit la quantité d'addition introduite, les mortiers avec SGP-A présentent des performances mécaniques plus élevées qui peuvent s'expliquer par une excellente réactivité induite par la bonne dispersion des SGP-A par le PNS.

- Jusqu'à 91 jours de mûrissement, les additions de 1 et 5% de SGP, SGP-A et SGP-P donnent des résistances supérieures au contrôle. Ceci est dû d'une part à l'accélération de l'hydratation du ciment qui va augmenter la formation de C-S-H et à la consommation rapide de CH (effet pouzzolanique), et d'une autre part, au remplissage des espaces entre les gels de C-S-H par les nanopoudres de verre (effet filler); entraînant une densification ultérieure de la matrice cimentaire. Par contre à 180 jours, l'addition des nanopoudres présentent des résistances en compressions similaires à celles du contrôle; ce qui suppose que l'hydratation du ciment à des âges plus avancés est entravée dans les systèmes avec nanopoudres. Ce phénomène est provoqué par la formation d'un revêtement d'hydrates sur les particules de ciment non hydraté qui est considéré comme étant moins perméable et empêche l'hydratation du C3S à des âges plus avancés.

- Par ailleurs, l'utilisation des SGP et SGP-A comme étant une charge de remplacement du ciment de 10% semble baisser ou égaler les résistances en compressions par rapport à celles du mortier avec FS et cela pour l'ensemble des âges. Ces résultats peuvent s'expliquer par une agglomération des charges nanométriques vu leurs grandes surfaces

spécifiques et/ ou le faible rapport E/L qui va affecter négativement l'hydratation des matériaux cimentaires.

- L'ajout d'un taux de 10% de SGP et SGP-A en tant qu'addition ou remplacement, contribue à améliorer les performances mécaniques aux différents âges au-delà de ce que le témoin a donné. À la différence de cette amélioration, les SGP-P avec 10% en remplacement du ciment donnent des résistances en compressions similaires à celles du témoin entre 28 et 91 jours; reflétant ainsi une lente réaction pouzzolanique de ce type d'ajout. Mais à 180 jours, il y a une chute de 30% des résistances pour le mortier avec SGP-P.

- L'utilisation des nanopoudres de verre en tant qu'addition (10%) est plus bénéfique que leur remplacement à ce même taux et que la baisse des résistances en compression observée à âge avancé dans le cas du remplacement disparaît lors de leur emploi comme addition ; ceci est induit par l'effet filler des nanopoudres de verre.

Les caractéristiques mécaniques des mortiers confectionnés avec un rapport E/C=0.4 et dosés avec PC montrent que :

- Indépendamment du taux d'addition et de l'âge d'hydratation, les nanopoudres de verre bonifient les résistances en compressions comparativement à celles du témoin.

- Aussi, les nanopoudres de verre quel que soit leur taux d'addition, développement des résistances en compression semblables ou inférieures comparativement aux résistances des mortiers avec FS malgré le rapport élevé de ces gâchées. Cela laisse à croire que le PC disperse moins bien les nanopoudres que les fumées de silice.

Propriétés des bétons

Les bétons de notre étude ont été réalisés à partir de 5% d'addition en ajouts cimentaires.

Les résultats à l'état frais et durci de ces bétons peuvent être exposés comme suit:

Dosage en agent entraîneur d'air, en superplastifiant et amélioration de l'ouvrabilité

- A rapport E/L= 0,33 et en présence de superplastifiant PNS, l'addition des nanopoudres de verre dans le béton diminue le dosage en agent entraîneur d'air et augmente la demande en PNS comparativement au témoin. La demande des nanopoudres de verre en

PNS est réduite par rapport aux fumées de silice. Malgré cette réduction, les nanopoudres de verre améliorent l'ouvrabilité des bétons par rapport au béton avec fumée de silice.

- Le dosage en superplastifiant PC augmente de 11% (FS), 18% (SGP-A) et 55% (SGP) par rapport au contrôle et en fonction de la finesse des ajouts cimentaires. Le pouvoir dispersant des PC semble être moins efficace pour les nanopoudres de verre comparativement aux fumées de silice.

- À même dosage en liant et même rapport eau/liant, la demande en superplastifiant polynaphtalène (PNS) est deux à trois fois plus grande par rapport à celle du superplastifiant de type polycarboxylate (PC) et donnent des affaissements de mêmes grandeurs.

Développement des résistances en compression

- La caractérisation mécanique des bétons dosés avec PNS, montre que les additions des ajouts cimentaires contribuent à améliorer les résistances en compression au-delà de ce que l'hydratation du ciment seul, apporte quel que soit l'âge. À jeune âge (28 jours), cette contribution est d'autant plus importante pour les bétons avec SGP et SGP-A, donnant des résistances en compression qui dépassent même celles du béton avec FS. Ce gain de résistance, peut être expliqué par une réaction pouzzolanique très rapide contrôlée par une plus grande finesse des nanopoudres de verre comparée à celle de la fumée de silice.

- Néanmoins, à long terme, le développement des résistances des bétons avec SGP et SGP-A est moins important. Cela peut s'expliquer par le ralentissement de l'hydratation des matériaux cimentaires, provoqué par la formation intensive des produits d'hydratation autour des grains de ciment non hydratés à âge précoce devenant plus denses avec le temps.

- Par contre, la caractérisation mécanique des bétons dosés avec PC, démontre que l'addition des SGP et SGP-A permet d'équivaloir les résistances en compression des FS. Ce manque de performance des résistances des bétons avec les nanopoudres de verre, peut être dû à un effet moins rapide et moins prononcé de la réaction pouzzolanique des SGP et SGP-A. À priori, l'utilisation de superplastifiant polycarboxylate (PC) semble affecter de manière significative la dispersion des SGP et SGP-A.

Pénétrabilités aux ions chlorure

- À 28 jours, en présence du superplastifiant PNS, les bétons témoin et avec addition de SGP et SGP-A présentent une pénétrabilité aux ions chlorures faible, tandis que le béton avec FS donne une pénétrabilité très faible. Par contre à 91 jours, les pénétrabilités des ions chlorures des bétons témoin et avec SGP-A demeurent faibles et celle du béton avec FS reste très faible, mais la pénétrabilité du béton incorporant les SGP devient très faible.

- À 28 jours, en présence du superplastifiant PC, les bétons témoin et en addition de SGP et SGP-A présentent des pénétrabilités aux ions chlorures faibles, les FS présentent une pénétrabilité très faible. Toutefois, à 91 jours de mûrissement les pénétrabilités des ions chlorure du témoin et des bétons avec SGP et SGP-A demeurent faibles et celles du béton avec FS restent aussi très faible.

Résistivités électriques

- À 28 jours de mûrissement, les valeurs des résistivités électriques des bétons dosés avec PNS ou PC présentent deux classes, l'une de faible pénétrabilité où se trouvent les bétons témoins et ceux incorporant SGP et SGP-A et l'autre classe de pénétrabilité très faible où se trouvent les bétons avec FS.

L'amélioration des pénétrabilités des ions chlorures et des résistivités électriques, indique la contribution des additions des charges minérales dans la densification de la matrice cimentaire induite par la formation de nouveaux C-S-H, la consommation de la chaux (effet pouzzolanique) et le remplissage des vides (effet filler). Ce qui donne une réduction de la porosité favorisant ainsi une bonne durabilité des bétons.

Vu que notre travail est une étude préliminaire de l'utilisation des nanopoudres de verre traitées et non traitées comme charges minérales dans les matrices cimentaires, il est judicieux de mener des travaux plus approfondis afin de développer l'emploi de la nanotechnologie des poudres de verre dans les systèmes cimentaires et pour cela nous recommandons:

- D'effectuer des mesures du potentiel zêta pour des mélanges cimentaires incorporant les nanopoudres de verre, avec et sans titrage en superplastifiants PNS et PC et aussi utiliser d'autres types de superplastifiant que ceux utilisés dans cette étude.

- De faire des analyses d'adsorption des superplastifiants utilisés dans notre étude qui permettront de déterminer la quantité de superplastifiants adsorbée à la surface des nanopoudres de verre.
- De réaliser une étude rhéologique des coulis incorporant les nanopoudres de verre (en addition et/ou remplacement) à différents taux, en absence et en présence de PNS et PC, qui permettrait ainsi de déterminer l'influence de ces ajouts sur le mode d'écoulement, la viscosité et sur les contraintes et vitesse de cisaillement.
- De procéder à une étude sur le rôle des nanopoudres de verre sur d'autres paramètres mécaniques tels que les résistances en flexion, en traction, etc.
- De confectionner des bétons à rapport eau/liant supérieur à 0.33, en utilisant les nanopoudres de verre comme charge additionnelle de 5%.
- Il est nécessaire de poursuivre l'effet des nanopoudres de verre sur la pénétrabilité des ions chlore et les résistivités à âge plus avancé et d'effectuer une étude de l'influence des nanopoudres de verre sur les autres paramètres de durabilité.
- Il serait également intéressant d'utiliser les SGP en systèmes ternaires avec les cendres volantes, le laitier de haut-fourneau et dans les bétons de poudres réactives en remplacement du fort dosage en fumée de silice qu'on y retrouve (jusqu'à 25%), dans le but d'aider à contrer la faiblesse de l'un des ajouts par la force de l'autre ajout.

ANNEXE

Annexe A Granulométrie par diffusion dynamique de la lumière

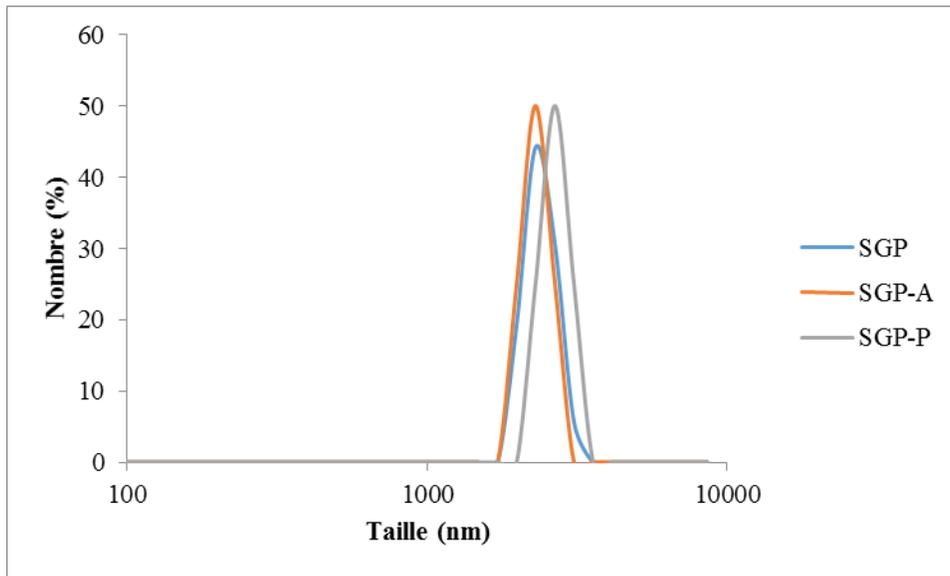


Figure A.1 Distribution granulométriques en nombre des suspensions dans l'eau de chaux saturée

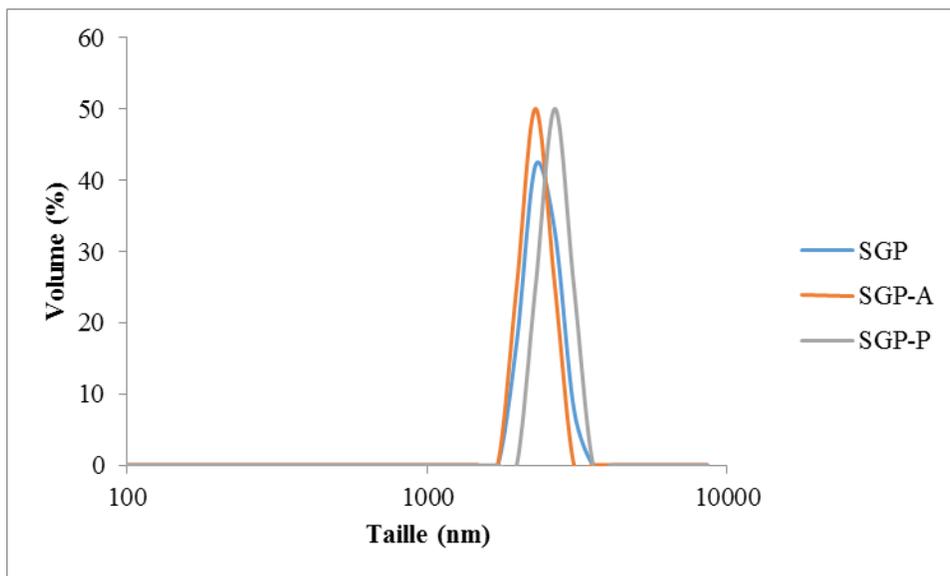


Figure A.2 Distribution granulométriques en volume des suspensions dans l'eau de chaux saturée

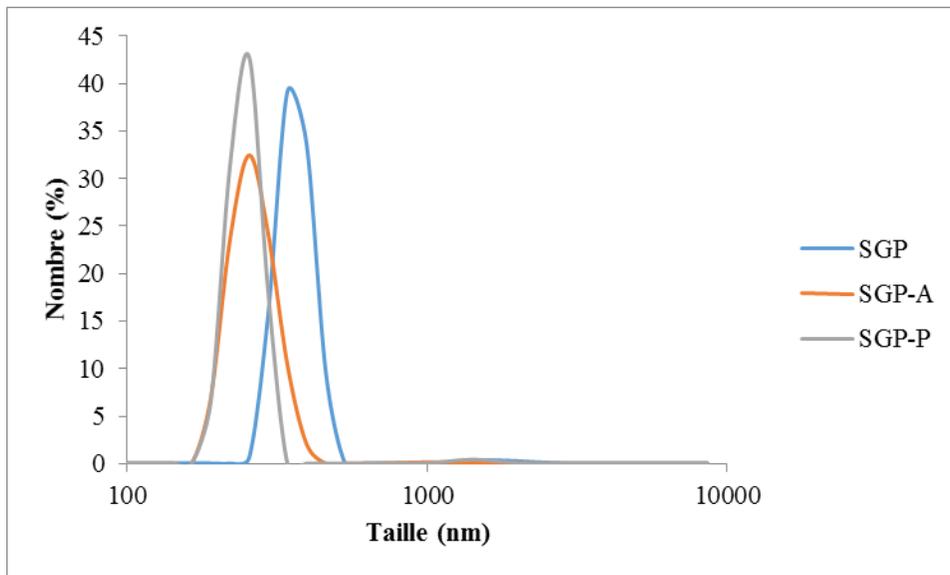


Figure A.3 Distribution granulométriques en nombre des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PNS

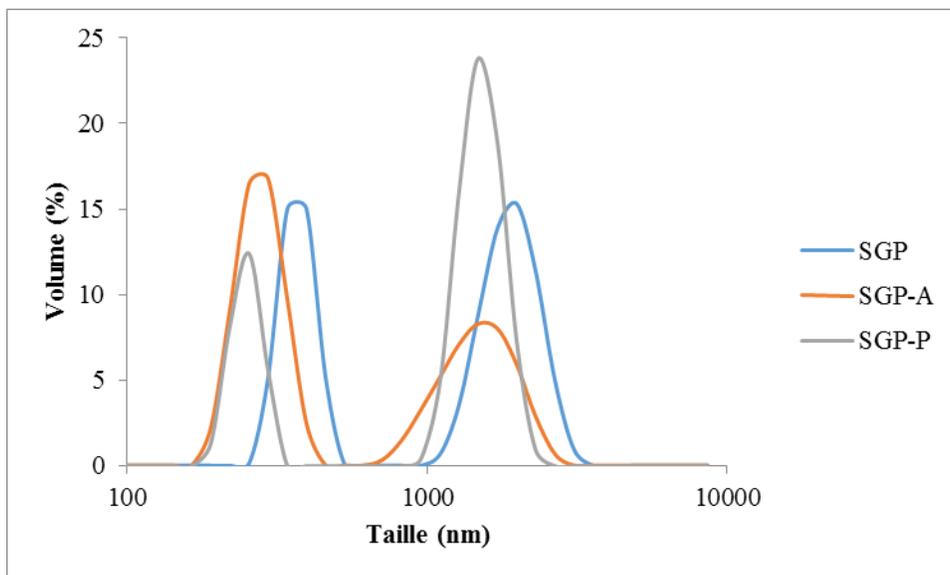


Figure A.4 Distribution granulométriques en volume des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PNS

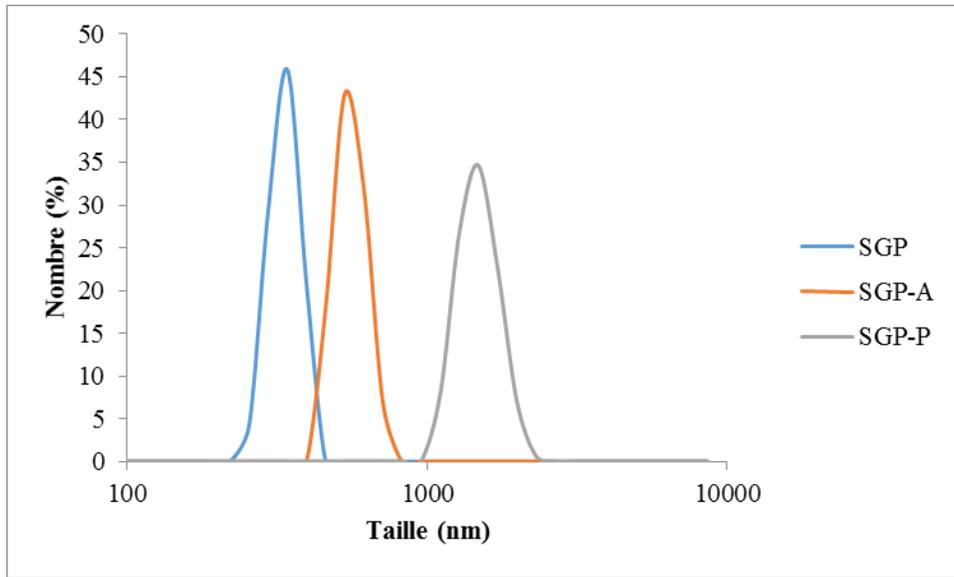


Figure A.5 Distribution granulométriques en nombre des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PC

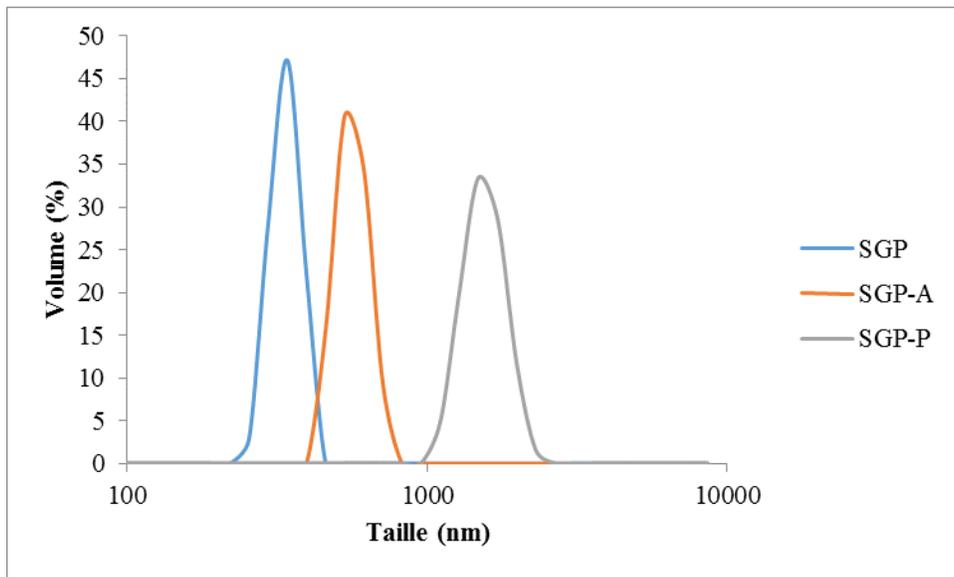


Figure A.6 Distribution granulométriques en volume des suspensions dans l'eau de chaux saturée et en présence de PC

Annexe B Dosages en PNS et étalements des mortiers

Tableau B.6.1 Étalements et dosages en PNS des mortiers en remplacement d'ajouts
(E/L=0.484)

Remplacement	Dosage PNS (% en extrait sec)	Mélanges	Étalement (mm)	Rapport E/L
10%	0.3	Témoin	220	0.484
	0.7	FS	220	
	0.6	SGP SGP-A SGP-P	270 225 240	

Tableau B.6.2 Étalements et dosages en PNS des mortiers avec addition d'ajouts
(E/C=0.484)

Addition	Dosage PNS (% en extrait sec)	Mélanges	Étalement (mm)	Rapport E/C
1%	0.2	Témoin	210	0.484
	0.5	FS	200	
		SGP	230	
		SGP-A	250	
SGP-P		245		
5%	0.2	Témoin	210	
	0.6	FS	215	
		SGP	250	
		SGP-A	235	
SGP-P		245		
10%	0.2	Témoin	210	
	0.8	FS	235	
		SGP	230	
		SGP-A	245	
SGP-P		240		

Annexe C. Dosages en PC et étalements des mortiers

Tableau C.1 Étalements et dosages en PC des mortiers avec addition (E/C=0.4)

Addition	Dosage PC (% en extrait sec)	Mélanges	Étalement (mm)	Rapport E/C
1%	0.43	Témoin	210	0.4
	0.59	FS	215	
	0.53	SGP SGP-A SGP-P	220 220 225	
5%	0.43	Témoin	215	
	0.65	FS	245	
	0.59	SGP SGP-A SGP-P	230 235 225	

LISTE DES RÉFÉRENCES

- AFGC, Groupe de travail Mesure de grandeurs associées à la durabilité des bétons. (2004). Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages : maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction : état de l'art et guide pour la mise en œuvre 153 d'une approche performentielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité. Documents scientifiques et techniques - Association française de génie civil, ISSN, vol 1625-2888, p. 1- 252.
- AFSSET. (2006). Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail. Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement.
- Aïctin, P.C. (1994). Compilation of science publication. Béton Concrete, Canada.
- Aïctin, P.C. (2001). Béton à hautes performances. Éditions Eyrolles, Paris, France.
- Aïctin, P.C. (2003). The durability characteristics of high performance concrete. Cement and Concrete Composites, 25, p. 409-420.
- Aïctin, P. C. (1990). Les superplastifiants : des réducteurs d'eau pas comme les autres. Recueil de conférences présentées à l'Université de Sherbrooke, Québec, Canada.
- Aïctin, P. C., Jiang, S., Kimb, G., Nkinamubanzi, P.C. et Pétrov, N. (2001). L'interaction ciment/superplastifiant. Cas des polysulfonates. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro 233, p. 87 – 98, 109-114.
- Aïctin, P.C. (1983). Condensed silica fume in concrete. Faculté de Sciences Appliqués, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, p. 52.
- Aïctin, P.C. (1989). From gigapascals to nanometers. Engineering Science Foundation Conference on Advance in Cement Manufacture and Use, Editer par E. Gartner, American Society of Civil Engineers Foundation, Potosi, Mo., USA, p.105-130.
- Aïctin, P.C. (1998). High-performance concrete. E et F Spon, London, UK.
- Aïctin, P.C. (2000). GCI 710- Liant Hydrauliques. Notes de cours de l'université de Sherbrooke, Québec, Canada.
- Aïctin, P.C. (2001). Béton à hautes performances. Editions Eyrolles, Paris, France, p.683
- Aïctin, P.C. (2008). Binders for durable and sustainable concrete. Modern Concrete Technology Series, Taylor & Francis.

Aïctin, P.C., Jolicoeur, C. et Macgregor, J. (1994). Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't. *Concrete International*, p. 45-52.

Aiad, I. (2003). Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol 33, p. 1229 – 1234.

Aitken, R.J., Creely, K.S. et Tran, C.L. (2004). Nanoparticles: An occupational hygiene review. Research Report 274. Health & Safety Executive.

Aladdine, F. (2009). Propriétés à l'état frais, à l'état durci et durabilité des bétons incorporant du verre finement broyé. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, p.106.

Alizadeh, R., Raki, L., Makar, J.M., Makar, J.J., Beaudoin, I et Moudrakovski. (2009). Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate. *J Mater Chem* .19:7937–46.

Arroudj, K. (2001). Influence des Ajouts sur la Prise et le Durcissement des Bétons. Thèse de Magister, USTHB, Alger, Algérie.

Baalbaki, W., Aïctin, P.C. et Ballivy, G. (1992). On predicting elastic modulus of high-strength concrete. *ACI Materials Journal*, 89(5), p.517-520.

Baalbaki, W., Benmokrane, B., Chaallal, O. et Aïctin, P.C. (1991). Influence of coarse aggregate on elastic properties of high-performance concrete. *ACI Materials Journal*, 88(5), p. 499-503.

Babonneau, F. (1994). Polyhedron. Hybrid siloxane-oxide materials via sol-gel processing: Structural characterization, p13, 1123, 1130.

Bache, H.H. (1981). Densified cement/ultra-fine particles based material. 2nd International Conference on Superplasticizers in concrete, Ottawa, Canada.

Baroghel-Bouny, V. (1994). Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons: Méthodes, Analyse, Interprétations. LCPC, Paris, France.

Barret, P., Menetrier, D. et Cottin, B. (1977). Study of silicate lime solution reaction. *Cement and Concrete research*, numéro 7, p. 61-67.

Beedle, S.S., Groves, G.W. et Rodger, S.A. (1989). The effect of fine pozzolanic and other particles on hydration of C3S, *Adv. Cem. Res.* 2:3–8.

Ben Messaoud Sabah et Mezghiche Bouzidi. (2011). Formulation des bétons à hautes performances. Université Mohamed Khider–Biskra, Algérie.

Berke, N.S., Dallaire, M.C., Hicks, M.C. et Kerkar, A. (1997). New developments in shrinkage-reducing admixtures. Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Roma. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, p. 971-998.

Berra, M., Carassiti, F., Mangialardi, T., Paolini, A.E. et Sebastiani, M. (2012). Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Constr Build Mater.* 35:666–675.

Bessa-Badreddine, A. (2004). Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques mécaniques et de durabilité des mortiers. Thèse de Doctorat, Université de Cergy Pontoise, France.

Bidjocka, C., Tusset, J., Messi, A. et Perra, J. (1993). Etude et évaluation de l'activité pouzzolanique des pouzzolanes de Djoungo (Cameroun). *Ann. Fac. Sc. HSI, Chimie et Sciences de la Terre*, p. 133-145.

Biggs, S. (1995). Steric and bridging forces between surfaces bearing Adsorbed Polymer: An Atomic Force Microscopy Study. *Langmuir*, vol 11, p. 156-162.

Biggs, S. et Proud, A.D. (1997). Forces between Silica Surfaces in Aqueous Solution of a Weak Polyelectrolyte. *Langmuir*, vol 13, p. 7202-7210.

Bish, C. (2005). Contribution à l'activité thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

Björnström, J., Martinelli, A., Matic, A., Börjesson, L. et Panas, I. (2004). Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chem Phys Lett*, 392(1-3):242-8.

Blanco, A., Negro, C. et Tijero, I. (2001). Developments in Flocculation. *Pira International*.

Blask, O. (2002). Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen. Thèse de Doctorat, Universität Gesamthochschule Siegen.

Bouzoubaâ, N et Foo, S. (2005). Utilisation de cendres volantes et de laitier dans le béton : guide des règles de l'art. Laboratoire de la Technologie des Matériaux, Canada.

Braithwaite, G.J.C., Howe, A. et Luckham, P.F. (1996). Interactions between Poly (ethyleneoxide) Layers Adsorbed to Glass Surfaces Probed by Using a Modified Atomic Force Microscope. *Langmuir*, vol 2, p. 4224-4237.

Brandan, F., Silvestri, B., Luciani, G., Costantini, A. et Tescione, F. (2010). Synthesis structure and stability of amino functionalized PEGylated silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 367, p.12-16.

Brinker, C.J. et Sherer, W. (1990). *The Physics and chemistry of Sol-gel processing*. Academic Press, San Diego.

Brunetaud, X. et Jausserand, L. (2005). «Travaux pratiques ; Ciment et bétons». École Polytechnique de l'Université D'Orléans.

Buil, M., Witier, P., De Larrard, F., Detrez, M. et Paillère, A.M.(1986). Physicochemical Mechanism of the Action of the Naphthalene Sulphonate Based Superplasticizers on Silica Fume Concretes. *American Concrete Institute (ACI) SP-91*, p. 959-971.

Bury et Christensen. (2002). The role of innovative chemical admixtures in producing self-consolidating concrete. *Proceedings of the first North American conference on the design and use of self-consolidating concrete Chicago*, p. 141-146.

Byung-Wan, J., Chang-Hyun, K., Ghi-ho, T. et Jong-Bin, P. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials* 21: 1351-1355.

Campillo, I., Dolado, J.S. et Porro, A. (2003). High performance nanostructured materials for construction. In: Bartos, P.J.M., Hughes, J.J., Trtik, P. et Zhu, W., editors. *Proceedings of the 1st international symposium on nanotechnology in construction*, Paisley, UK, p. 215-25.

Cao, G. (2004). *Nanostructures et nanomaterials. Synthesis, properties et applications*. Imperial College Press, p. 26-31, 357-358.

Carette, G.G. et Malhotra, V.M. (1983). Mechanical properties, durability and drying shrinkage of portland cement concrete incorporating silica fume. *ASTM. J. Cement and Aggregates*, 5 (1)3-13.

Carlswald, J., Emborg, M., Utsi, S. et Oberg, P. (2003). Effect of constituents on the workability and rheology of self-compacting concrete. *Proceeding of the Third international RILEM Conference on SCC, Island, Proceedings PRO 33*, p. 143-153.

Chaid, R., Boukhald, A. et Talah, A. (2009). Endommagement, deformation et microstructure des BHP de pouzzolane. *SBEIDCO- 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries*, ENSET Oran, Algérie.

Chandra, S. et Björnström, J. (2002). Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars – part II. *Cement and Concrete Research*, vol 32, p.1613– 1619.

Chapman, D. L. (1913). A contribution to the theory of electro capillarity. *Philosophical Magazine*, vol 25, p. 475-481.

Chodanowski, P. et Stoll, S. (2001). Polyelectrolyte Adsorption on Charged Particles in the Debye-Hückel Approximation A Monte Carlo Approach. *Macromolecules*, volume 34, p. 2320-2328.

Choi, J.Y., Kim, C.H. et D.K.J. (1998). Formation and characterization of monodisperse, sphericalorgano-silica powders from organo-alkoxysilane-water system. *Am-Ceram. Soc*, 81,118 4-1188.

Chun, S.S., Vattem, D.A., Lin, Y.T. et Shetty, K. (2005). Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. *Process Biochemistry*, 40, 809-816.

Clark, B.A. et Brown, P.W. (2000). The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds 2e partie. *Cement and Concret research*, vol 30, p. 233-240.

Cokaba, V. (2009). Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags. PhD Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, numéro 4523.

Colleparidi, M., Baldini, G., Pauri, M. et Conradi, M. (1979). Retardation of tricalcium aluminate hydration by calcium sulfate. *Journal of the American Ceramic Society*, vol 62, numero 1-2, p. 33-35.

Colleparidi, M., Colleparidi, S., Skarp, U. et Troli, R. (2004). Optimization of Silica Fume, Fly ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes. *Proceeding of 8th CANMET/ACI International Conference on flyash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, SP-221, Las Vegas, USA, vol 30, p. 495–506.

Colleparidi, M., Ogoumah-Olagot, J.J., Skarp, U. et Troli, R. (2002). Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes *Proceedings of the International Conference. Challenges in Concrete Construction-Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, Dundee, UK, p. 473 -483.

Colleparidi, S., Borsoi, A., Ogoumah-Olagot, J.J., Troli, R., Colleparidi, M. et Cursio, A.Q. (2005). Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC. In: *Proceedings of the 6th international congress, global construction, ultimate concrete opportunities*, Dundee, UK, 5–7.

Colombo, V., Ghedini, E., Masini, G. et Russo, D. (2006). RF thermal plasma treatment of waste glass and its reutilization in composite materials. *High Temperature Materials and Processes*, vol 10, p. 207–218.

Colston, S.L., O'Connor, D. et Barnes, P. (2000). Functional micro-concrete: The incorporation of zeolites and inorganic nano-particles into cement micro-structures. *J Mater Sci Lett*, 19:1085–8.

Costa, P. (2001). *Nanomatériaux, Structure et élaboration*. Techniques de l'Ingénieur, M 4 026 traité Matériaux métalliques.

Cyr, M., Escadeillas, G., Broilliard, P., Boisson, P. et Deteuf, C. (2010). Metakaolin, Addition pouzzolanique pour bétons – Définition, spécifications et critères de conformité. *Afnor*, p. 18-513.

Daniels, M.W., Sefcik, J., Francis, L.F. et Mc-Cormick, A.V. (1999). Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 219-351.

De Gennes, P.G. (1987). Polymers at an Interface; a simplified view. *Advances in Colloid and Interfaces Science*, vol 27, p. 189-209.

De Joannis, J., Jimenez¹, Rajagopalan, R. et Bitsanis, I. (2001). Compression of an Adsorbed Polymer Layer of Fixed Mass: A Monte Carlo Study. *Macro molecules*, vol 34, p. 4597-4605.

De Larrard, F., Bosc, F. et Catherine, C. (1996). La nouvelle méthode des coulis AFREM pour la formulation des bétons à hautes performances. *Bulletins des Laboratoires des ponts et chaussées*.

Delattre, L., Babonneau, F. (1994). Influence of the nature of the R group on the hydrolysis and condensation process of trifunctional silicon alcoxides R-Si (OR')₃. *Mat. Res .Soc. Symp .Proc*, 346: 365-370.

Derouet, D., Forgeard, S., Brosse, J.C., Emery, J., Buzare, J.Y. et Polym, J. (1998). Application of Solid-State NMR (¹³C and ²⁹Si CP/MAS NMR) Spectroscopy to the Characterization of Alkenyltrialkoxysilane and Trialkoxysilyl-Terminated Polyisoprene Grafting onto Silica Microparticles. *36:437-453*.

Detwiler, R.J. et Mehta, P.K. (1986). Chemical and physical effects of condensed silica fume in concrete. *ACI Materials Journal*, vol 86, p.609-614.

Developpement & Conseil. (2004). *Étude prospective sur les nanomatériaux*.

Dignard, N.M. et Boulos, M.I. (2000). Powder spheroidization using induction plasma technology. Proc. Int. Thermal Spray Conf, p.887-893.

Divet, L. (2001). Les réactions sulfatiques internes au béton: contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite. Thèse de Doctorat, L.C.P.C., Paris, France.

Dodson, V. H. (1990). Concrete admixtures, Van Nostrand Reinhold. Structural Engineering Series, Ed., New York.

Dreux, G. et Fiesta, J. (1998). Nouveau guide du béton et de ses constituants. Editions Eyrolles.

Dron, R. et Voinovitch, I.A. (1982). L'activation hydraulique des laitiers, pouzzolanes et cendres volantes, dans le béton hydraulique, édité par J. Baron et R. Sauterey. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, ISBN 2-85978-033-5, p. 237-245.

Durekovic, A. (1995). Cement pastes of low water to solid ratio: an investigation of the porosity characteristic under the influence of a superplasticizer and silica fume. Cement and Concrete Research, 25(2), p. 365-375.

El Barrak, M. (2005). Contribution à l'étude de l'aptitude à l'écoulement des bétons autoplacants à l'état frais. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, France.

El Gattoui, M. (1998). Evaluation comparative des bétons fluides contenant différents agents colloïdaux. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, p. 218.

Ezeldin, A. et Aictin, P.C. (1991). Effect of coarse aggregate on the behavior of normal and high strength concretes. Note Technique dans ASTM Cement, Concrete and Aggregates, 13(2), p. 121-124.

Fay, A. (2012). La fumée de silice l'addition incontournable pour des bétons durables. Ferropem Newsletter, Chambéry.

Feldman, R.F. (1983). Significance of porosity measurements on blended cement performance. 1st Int. Conf. on the Use of flyash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, Montebello, Malhotra, V.M., Ed., ACI, SP-79, 1, p. 415-433.

Ferrada, M.G., Escobar, M., Domínguez, W., Ferrada, R. V. et Avalos, P. I. (2003). U-SíliceISO-14001: Sílice a Favordel Medio Ambiente. XIV Jornadas Chilenas del Hormigón, Valdivia, Chili.

Ferraris, C.F., Obla, K.H. et Hill, R. (2001). Influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and concrete research*, vol 31, p. 245-255.

Flatt, R.J. (2002). Polymeric dispersants in concrete. Dans: *Polymers in particulatesystems: properties and applications*. Editeurs V.A. Hackley, V., P. Somasundaran, Lewis, J.A. Edition Marcel Dekker, New York, U.S.A.

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

Foissy, A. et Persello, J. (1998). *The surface properties of Silicas*. John Wiley and Sons Ltd, Ed. Legrand, A.P., p. 365-414.

Foster, B. (1960). Effect of water reducing admixtures and set retarding admixtures on properties of concrete, *ASTM Sp. Tech. Pub*, numéro 266, P. 240-6.

Fournier, M. et Geoffray, J.M. (1978). Pozzolan-lime binder. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, numéro 93, p. 70-78.

Furian, V. et Houst, Y. (1980). *Les matériaux pouzzolaniques et leurs utilisation*. Laboratoire Des Matériaux Pierreux De l'EPF, Lausanne, chronique du LMP.

Gaher H. (2004). Analyse de la résistance à la traction indirecte et du retrait des bétons à hautes performances. 1er Congrès International sur la Technologie et la Durabilité du Béton- USTH, Alger, Algérie.

Gaitero, J.J. (2008). Multi-scalestudy of the fiber-matrix interface and calcium leaching in high performance concrete. Ph.D thesis, Labein-Technalia, Spain.

Gaitero, J.J., Campillo, I. et Guerrero, A. (2008). Reduction of the calcium leaching rate of cementpaste by addition of silica nanoparticles. *Cem Concr Res*, 38(8–9):1112–8.

Gartner, E.M., Young, J.F., Damidot, D.A. et Jawed I. (2002). *Hydration of Portland Cement in Structure and Performance of Cements* (Ed. Bensted& Barnes) Spoon Press, London.

Gess, I.M. (1998). *Retention of Fines and Fillers du ring Papermaking*. Tappi Press.

Givi, A.N., Rashid, S.A., Aziz, F.N. et Salleh M.A. (2010). Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Comp Part B*, 41:673–7.

Glaser, R.H., Wilkes, G.L. et Non-Cryst, J. (1989). Solid-state ^{29}Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Solid*, 113: (73-87).

Goortani, B.M., Mendoza, N. et Proulx, P. (2006). Synthesis of SiO_2 nanoparticles in RF plasma reactors. *Int. J. Chem. Reactor Eng*, vol 4, p.1-16.

Gouy, G. J. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique*, vol 9, p. 457-468.

Grandet, J. et Ollivier, J.P. (1980). Orientation des hydrates au contact des granulates 7th ICCI. Paris, vol 3, VII.63-68vol.

Griesser, A. (2002). Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures.

Gundogdu, D., Pekmezci, B.Y. et Atahan, H.N. (2010). Influence of nanosilica on the mechanical properties of mortars containing flyash. In: Brameshuber E, editor. International RILEM conference on material science-AdIPoC-additions improving properties of concrete, p. 345-54.

Gundogdu, D., Pekmezci, B.Y. et Atahan, H.N. (2010). Influence of nanosilica on the mechanical properties of mortars containing flyash. In: Brameshuber E, editor. International RILEM conference on materials science. Additions Improving Properties of Concrete (AdIPoC), vol 3, p. 345-54.

Hanna, E., Luka, K. et Aitcin, P. C. (1989). Rheological behaviour of Portland cement in the presence of a superplasticizer, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 3rd International congress, CANMET/ACI, Ottawa, p. 171-188.

Harbec, D., Gitzhofer, F. et Tagnit-Hamou, A. (2011). Induction plasma synthesis of nanometric spheroidized glass powder for use in cementitious materials. *Powder Technology*, vol 214, p.3563-64.

Hassan, K.E., Cabrera, J.G. et Head, M.K. (1998). The influence of aggregate characteristics on the properties of high performance, high strength concrete. In: Rangan B, Patnaik A, editors. Proceedings of the International Conference. Perth, Australia, p. 441-55.

Hassan, K.E., Cabrera, J.G. et Maliehe, R.S. (2000). The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete. *Cement & Concrete Composites*, 22, 267-271.

Hattori, K. (1979). Expérience with Mighty superplasticizer in Japan, ACI SP-62, p. 37-66.

Hewelt, P. C. (1988). Cement admixtures, Use and Applications, 2nd Ed. for the cement admixtures Association, Longham Harlow, p. 166.

Hewelt, P.C. et Rixom, R. (1977). Superplasticized concrete, ACI Journal, 74(5), mai, p. 6-12.

Hiemenz, P.C. et Rajagopalan, R. (1997). Principles of Colloid and Surface Chemistry 3th Ed. Marcel Dekker Inc.

Hiemstra, T., De-Wit, J.C.M. et Van-Riemsdijk, W.H. (1999). Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach, Part 2: Application to various important (hydr) oxides. Journal of Colloid and Interface Science, vol 133, numéro 1, p. 105-117.

Hirsch, C.M. (2005). Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. Thèse de Doctorat, Technischen Universität, München.

Hou, P., Kawashima, S., Kong, D., Corr, D.J., Qian, J. et Shah, S.P. (2013). Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. Composites: Part B. 45: 440–448.

Hou, P., Wang, K., Qian, J., Kawashima, S., Kong, D. et Shah, S.P. (2012). Effects of colloidal nano SiO₂ on flyash hydration. Cement & Concrete Composites 34:1095–1103.

Houst, Y. F., Flatt, R. J., Bowen, P., Hofmann, H., Maeder, U., Widmer, J., Sulser, U.U. et Buerget, A. (1999). Optimization of superplasticizers: From research to application. Proceeding of the International RILEM Conference on the role of admixtures in High Performance Concrete, Cachan, France, p. 121-134.

Huang, C. et Feldman, R.F. (1985). Hydration reactions in Portland cement-silica fume blends. Cem Concr Res, 15(4):585–92.

Hunter, R.J. (1993). « Particle interaction and coagulation » in Introduction to modern colloid science. Oxford Science Publications.

Hunter, R.J. (2001). Foundations of Colloid Science, Chp. 12: Double Layer Interaction and Particle Coagulation, 2nd Edition. Oxford University Press, p. 581-637.

ISO. (1968). Essai de pouzzolanité pour le contrôle des ciments pouzzolaniques. Recommandation ISO R 863 Genève.

Israelachvili, N. (1991). Intermolecular and Surface Forces 2nd Ed. Academic Press.

Jeng-Ywan, S., Ta-Peng, C. et Tien-Chin. H. (2006). Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering A* 424: 266–274.

Ji, H. (2005). Preliminary study on water permeability and microstructure of concret eincorporating nano-SiO₂, *Cem. Concr. Res.* 35: 1943–1947.

Jiang, J., Oberdörster, G. et Biswas, P. (2008). Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies .*Journal of Nanoparticle Research*, vol 11, numéro 1, p. 77–89.

Jo, B.W., Kim, C. H., Tae, G. H. et Park, J. B. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, 21 (6), 1351-1355.

Johnson, B.J.S. et Stein, A. (2004). *Inorg. Chem.*, p. 40, 801-808.

Jolicoeur, C. et Simard, M.A. (1998). Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composite*, vol 20, numéro 2-3, p. 87-101.

Jolicoeur, C., Nkinamubanzi, P. C., Simard, M. A. et Piotte, M. (1994). Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in freshc oncrete. *Proceedings of 4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, ACI SP-148, p. 63-88.

Justnes, H., Meland, I., Bjoergun, J.O. et Krane, J. (1990). A ²⁹Si MAS NMR Study of hepozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di-and tricalcium silicates. *Adv Cement Res*, 3(11):111–116.

Kadri, E. H. (1998). Contribution à l'étude de l'influence de la fumée de silice sur les caractéristiques des bétons à hautes performances. Thèse de Doctorat, Université de Cergy Pontoise.

Kallury, K.M.R., Lee, W.E. et Thomson, M. (1993). *Anal. Chem.*, 65: 2459-2467.

Kantro, D.L. (1980). Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – A miniature slump test. *Journal of Cement, Concrete and Aggregates*, vol 2, numéro 2, p. 95-102.

Khayat, K. (1996). Effect of silica fume on fresh and mechanical properties of concrete, *CANMET-ACI Intensive Course on Fly Ash, Slag, Silica Fume. Other Pozzolanic Materials and Super plasticizers in Concrete*, Ottawa, Canada, p.34.

Klein, I. et Luckham, P.F. (1984). Forces between Two Adsorbed Poly (ethyleneoxide) Layers in a Good Aqueous Solvent in the Range 1-150 nm. *Macromolecules*, vol 17, p. 1041- 1048.

Kobayashi, K. et Uno, Y. (1990). Influence of alkali on carbonation of concrete, 2. Influence of alkali in cement on rate of carbonation of concrete. *Cem. Concr. Res.*, vol 20, numéro 4, p. 619-622.

Korpa, K., Kowald, T. et Trettin, R. (2008). Hydration behavior, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives, *Cem. Concr. Res.* 38: 955–962.

Krejger, P.C. (1980). Plasticizers and dispersing admixtures. International congress on admixtures, Londres, Royaume-Uni.

Lam, L., Wong, Y. et Poon, C. (2000). Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume flyash/ cement systems. *Cem Concr Res*, 30 (8):747–56.

Land, G. et Stephan, D. (2012). The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *J Mater.* 47:1011–7.

Langan, B., Wang, K. et Ward, M. (2002). Effect of silica fume and flyash on heat of hydration of Portland cement. *Cem Concr Res*, 32(7):1045–51.

Larbi, J., Fraay, A. et Bijen, M. (1990). *Cem. Concr. Res.*, 20: 506. Lea, F.M. (1998). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Edité par P.C. Hewlett. Londres: Wiley, John and Sons, p. 1092.

Lee, K.G., Mitchell, A.E. et Shibamoto, V. (2000). Determination of antioxidant properties of aroma extracts from various beans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10), 4817-4820.

Legrand, C. (1982). « La structure des suspensions de ciment », in *Le Béton Hydraulique*. École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.

Leong, Y.K., Scallan, P.L., Healy, T.W. et Boger, D.V. (1995). Interparticle Forces Arising from Adsorbed Polyelectrolytes in Colloidal Suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 95, p. 43-52.

Li, G. (2004). Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 1043-1049.

Li, H., Xiao, H., Yuan, J. et Ou, J. (2004). Microstructure of cement mortar with nanoparticle. *Comp: Part B*, 35:185–189.

Li, H., Zhang, M. et Ou, J. (2006). Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement. *Wear*, 260(11–12):1262–6.

Li, S., Roy, D.M. et Kumar, A. (1985). Quantitative determination of pozzolan in hydrated systems of cement or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with flyash or silica fume. *Cem Concr Res*. 15:1079.

Li, X. et Chung, D.D.L. (1998). Improving silica fume for concrete by surface treatment. *Cement and Concrete Research*, vol 28, numéro 4, p.493-498.

Lim, G., Hong, S., Kim, D., Lee, B.J. et Rho, J. (1999). Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slump-releasing dispersant. *Cement and Concrete Research*, vol 29, numéro 2, p. 223-229.

Liu, S.F., Legrand, V., Gourmand, M., Lafuma, F. et Audebert, R. (1996). General phase and rheological behavior of silica/water systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol II, p. 139-145.

Ltifi, M., Guefrech, A., Mounanga, P. et Khelidj, A. (2011). Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars. *Procedia Eng*, 10:900–905.

Lu, P., Sun, G. et Young, J.F. (1993). Phase Composition of hydrated DSP cement pastes. *J Am Ceram Soc*;76(4):1003–7.

Lucas, I. (2007). Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées: Phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique Transfert électronique en milieu colloïdal. Thèse de Doctorat, Université PARIS VI, France, P. 24.

Madani, H., Bagheri, A. et Parhizkar, T. (2012). A comparison between the pozzolanic reactivity of nanosilica sols and pyrogenic nanosilicas, in: Schmidt, M., Fehling, E., Glotzbach, C., Fröhlich, S. et Piotrowski, S. (Eds). *Proceeding of HiPer Mat 3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for High Performance Construction Materials*, Kassel university press GmbH, Kassel, p. 125–131.

Malhotra, V.M. (2010). Global warming and role of supplementary cementing materials and superplasticisers in reducing greenhouse gas emissions from the manufacturing of Portland cement. *International Journal of Structural Engineering*, vol 1, numéro 2, p.116-130.

Maneglia, Y. (1998). Analyse en profondeur des défauts de l'interface Si-SiO₂ par la technique du pompage de charge. Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, France.

Marie-Hélène Noel. (2009). Ciment à comportement rhéologique ajustable. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, p. 12.

Martin, C.Y.R. (1999). Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires optimisation de la poudre de verre dans les systèmes cimentaires binaires. Thèse de Doctorat INSA, Université de Toulouse, France et Université de Sherbrooke, Canada., p.13.

Massazza, F. (1976). Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. *Cemento*, vol 1, numéro 73, p.3-38.

Massazza, F. et Pezzuoli, M. (1980). Cement paste-quartz bond in autoclaved concretes. 7th Proceedings of the International Congress, Chemistry of Cement, Paris, 3 VII.

Meason M. (1981). Étude de l'activité pouzzolanique des matériaux naturels et traités thermiquement en vue de la réalisation des liants hydrauliques. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, p. 133-145.

Meatf. (1977). Ministère de l'équipement et de l'aménagement du territoire de France. Les Pouzzolanes et les Basalts, bull numéro 92, p.91-112.

Mehta, P.K. (1998). Role of Pozzolanic and Cementitious Material in Sustainable Development of the Concrete Industry. Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Ed. Malhotra, V.M., American Concrete Institute, Detroit, U.S.A, SP-178, p. 1-20.

Mehta, P.K. (2001). Reducing the environmental impact of concrete. In Anonyme. *Concrete International*, p. 61-66.

Mehta, P.K. et Gjorv, O.E. (1982). Properties of portland cement concrete containing flyash and condensed silica- fume. *Cement Concr Res*, 12(5):587–595.

Mendoza-Gonzalez, N.Y., Goorani, B.M. et Proulx, P. (2007). Numerical simulation of silicananoparticles production in an RF plasma reactor. *Mat. Sci. Eng*, C27, p. 1265-1269.

Metso, J. et Kajaus, E. (1979). Activation of blast furnacesla, By Some Inorganic Materials, American Concrete Institute, SP, Fly Ash, Silica Fume, Slag Other Miner. By Products in concrete, vol 2, p. 1059-1073.

Meukam, P. (2004). Caractérisation de matériaux locaux en vue de l'isolation thermique de bâtiments. Thèse de Doctorat, Université de Gergy-Pontoise.

Migliorini, S. (2000). Agent de couplage et surface modèles de silice, suivi en infrarouge ATR du greffage d'organosilanes sur oxyde de silicium. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, France.

Mija, H., Thomas, J. et Jennings, H. (2011). Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste. *Cem Concr Res*, 41(8):842–6.

Mikanovic, N. (2006). Rhéologie et stabilité des pâtes de ciment portland et de carbonate de calcium comme système modèle. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, p. 179-182.

Mikanovic, N. et Jolicoeur, C. (2008). Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol 38, numéro 7, p. 907–919.

Mitchell, D.R.G, Hinczak, I. et Day, R.A. (1998). Interaction of silica fume with calcium hydroxide solution and hydrated cement pastes. *Cem Concr Res*, 28:1571–1584.

Mondal, P. (2008). Nano mechanical properties of cementitious materials. PhD thesis, Northwestern University, USA.

Morrow, B.A., Farlen, M.A. et Non-Crys, J. (1990). Solids Chemical reaction at silica surface. P. 120, 61-71.

Myers, D. (1999). Surfaces, interfaces, and colloids 2nd Ed., John Wiley et Sons Ltd, p. 79-96.

Nawa, T. et Eguchi, H. (1992). Effect of cement characteristics on the fluidity of cement paste containing an organic admixture. *Proceeding of the 9th International Congress on Cement Chemistry, New Dehli, Inde*, vol 4, p. 579-603.

Nazari, A. et Riahi, S. (2011). The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. *Comp Part B: Eng*, 42(3):570–8.

Neuville, A. M. (2007). Les fluidifiants du plâtre. Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France.

Neville, A. M. (2000). Propriétés des bétons, traduction CRIB. Editions Eyrolles, p. 229-253, 806.

Nkinamubanzi, P.C. (1993). Influence des dispersants polymériques (superplastifiants) sur les suspensions concentrées et les pâtes de ciment. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, p. 77-78, 91-94.

Notes de cours de Chimie des solutions et colloïdes CPH 509. (2012). Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Ohta, A., Sugiyama, T. et Tanaka, Y. (1997). Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers. Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Roma. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, p. 359- 378.

Older, I. (1998). Lea's chemistry of Cement and Concrete. 4th ed. London: Arnold.

Paillere, A. M. (1980). Influence des résines de synthèse fluidifiantes sur la rhéologie et la déformation des pâtes de ciment avant et en cours de prise. 7^{ème} Congrès International de la chimie des ciments, Paris, vol 3, p. 186-191.

Palacios, M. et Puetas, F. (2005). Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. Cement and Concrete Research, vol 35, numéro 7, p. 1358-1367.

Papadakis-Vagelis, G. (1999). Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete. Cem Concr Res. 29:79–86.

Papo, A. et Piani, L. (2004). Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. Cement and Concrete Research, vol 34, numéro 11, p. 2097–2101.

Park, S.K., Kim, K.D. et Kim, H.T. (2002). Preparation of silica nanoparticles: determination of optimal synthesis conditions for small and uniform particles, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects, vol 197, p.7–17.

Park, S.K., Ponomarev, A.L., Sewell, T.D. et Durning, C.J. (2000). Adsorption of isolated, flexible polymers onto a strongly attracting surface. Macro molecules, volume 33, p. 2662-2669.

Perche, F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.

Perraton, D., Aïtcin, P.C. et Vézina, D. (1988). Permeabilities of silica fume concrete. ACI Spécial Publication SP-108, Detroit, P. 63-84.

Persello, J. (2000). Adsorption on silica surfaces, Chp. 10 - Surface and Interface Structure of Silicas, Edité par Papirer, E., Marcel Dekker Inc, p. 297-342.

Persson, B. (1992a). Hydration, Structure, and Strength of High Performance Concrete. Data and Estimations. Report TVBM-7011. LTH Building Materials: Lund, Sweden.

Persson, B. (1998). Seven-yearstudy on the effect of silica fume in concrete. Advn.Cem.

Pétrov, N. (2003). Effets combinés de différents facteurs sur l'expansion des bétons causée par la formation différée de l'ettringite. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Phan, T.H., Chaouche, M. et Moranville, M. (2006). Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. Cement and Concrete Research, vol 36, numéro 10, p. 1807–1813.

Pinsonneault, P. (1983). Influence des fumées de silice sur les propriétés physiques et mécaniques des bétons et des mortiers. Mémoire de Maitrise, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Plank, J. (2004). Current Developments on Concrete Admixtures in Europe Proceeding of the Symposium on Chemical Admixtures in Concrete, Dalian, Chine, p. 13-27.

Plank, J. et Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. Cement and concrete research, vol 37, p. 537-542.

Plank, J. et Stephan, D. et Hirsch, C.M. (2004). Bauchemie. Dans: Winnacker/Küchler :Chemische Technik – Prozesseund Produkte. Wiley – VCH, Weinheim, p. 1-168.

Plank, J., Schwerd, R., Vlad, D., Bbrandl, A. et Chatziagorastou, P. (2004). Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten. GDCh-Monographie, vol 31, p. 58 -69.

Popescu, M. (1996). Les rayons X et la structure des amorphes. Journal de Physique IV, Colloque C4, supplément au Journal de Physique III, vol 6, 33-40.

Porro, A., Dolado, J.S., Campillo, I., Erkizia, E., De Miguel, Y.R., Saez de Ibarra, Y. et Ayuela, A. (2005). Effects of nanosilica additions on cement pastes. In: Dhir, R.K., Newlands, M.D. et Csetenyi, L.J, editors. Applications of Nanotechnology In Concrete Design. Thomas Telford, London. p. 87–95.

Powers, T.C., Copeland, L.E., Hayes, J.C. et Mann, H.M. (1954). Permeability of Portland cement paste. Journal of American Concrete Institute, vol 51, numéro 3, p. 285-298.

Price, P.M., Clark, J.H., Macquarrie, D.J. et Chem, J. (2000). Modified silicas for clean technology. Soc., Dalton Trans, 101-110.

Prior, M. E. et Adams, A. B. (1960). Introduction to producers papers on water reducing admixtures and set retarding admixtures for concrete, ASTM Sp. Tech. Publ, numéro 266, p. 170-9.

Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K. et Rongshen, C. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. Constr Build Mater, 21(3): 539-45.

Rachas, L., Tadros, T.F. et Taylor, P. (2000). The displacement of adsorbed polymer from silica surfaces by the addition of a non-ionic surfactant. Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.161, p. 307-319.

Rahhal, V. (2002). Characterization of pozzolanic additions by conduction calorimetry. Ph.D. Tesis, Polytechnic University of Madrid, Spain.

Rahhal, V., Cabrera, O. et Talero. R. (2004). Synergistic Calorific Effect of the pozzolanic reaction. XXV Congreso Argentino de Química, vol 5-062.

Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J. et Sato, T. (2005). La nanoscience et la nanotechnologie du béton et du ciment. Institut de recherche en construction. Conseil National de Recherches Canada.

Ramachandran, V.S., Malhotra, V.M., Jolicoeur, C. et Spiratos, N. (1998). Superplasticizers: properties and applications in concrete. CANMET, p. 404.

Regourd, M. (1983a). Pozzolanic activity of condensed silica fume. Condensed Silica Fume, Édition de l'Université de Sherbrooke, Québec, Canada, p. 20-24.

Regourd, M. (1983b). Caractérisation et activation des produits d'addition. Rapport Principal, Thème III, 9ème Congrès International de la Chimie du Ciment, Rio de Janeiro, vol 1, p. 199- 229.

Regourd, M., Motureux, B. et Hornain, H. (1986). Use of Silica Fume as Filler in Blended Cements.2, ACI SP-79, p.747-764.

Rice-Evans, C.A., Miller, N.J. et Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. Trends Plant Sci, 4, 304-309.

Rickert, J. (2005). Wechselwirkungen zwischen Zementen und Betonzusatzmitteln. Technisch-wissenschaftliche Zementtagung, Nuremberg, Allemagne.

Rixom, M. R. et Mailvaganam, P. (1986). Chemical admixture for concrete. E et F. N. Spon Ltd, New York, U.S.A.

Roberts, W.O. (2006). Silica manufacturing and applications of water-borne colloidal silica, in: Bergna, H.E. et Roberts, W.O. (Eds.), Colloidal Silica, Fundamentals and applications, Taylor and Francis group, Boca raton, p. 131–176.

Robit, P., Cyr, M., Husson, B., Casaux-Gineste, G. et Trinh, Q.M. (2012). Coulis de faible émission carbone à base de métakaolin. Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur JNGG2012–Bordeaux, p. 403-410.

Rosenberg, A.M. et Gaidis, J.M. (1989). A new mineral admixture for high-strength concrete. *Concrete International*, 11(4), p. 31-36.

Russel, W.B., Saville, D.A. et Schowalter, W.R. (1989). *Collidal Dispersions*. Cambridge University Press.

Sakai, E. et Daimon, M. (1997). Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graftchains. *Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Roma. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, p. 187- 201.

Sakai, E. et Daimon, M. (1999). Mechanisms of superplastification. *Materials Science Concrete Vol. IV, The American Ceramic Society*, p. 91-111.

Sakai, E., Kasuga, T., Sugiyama, T., Asaga, K. et Daimon, M. (2006). Influence of superplasticizers on the hydration of cement and pore structure of hardened cement. *Cement and concrete research*, vol36, p. 2049-2053.

Salmang, H. et Scholze, H. (2007). *Keramik*. 3ème édition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Samar, M., Benmounah, A., Kherib, R. et Saidi, M. (2001). Influence de la nature des superplastifiants sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires: application à la formulation des bétons autoplaçants. *Séminaire International, Innovation & Valorisation en Genie Civil & Matériaux de Construction, Rabat (Maroc)*, numéro 1, p. 302.

Sanchez, M., Rivera, J. et Frias, M. (1999). Influence of micro-silica state on pozzolanic reaction rate. *Cem. Concr. Res*, p. 945-949.

Sato, T. et Beaudoin, J. (2007). The Effect of nano-sized CaCO₃ addition on the hydration of cement paste containing high volumes of fly ash. In: *12th international congress on the chemistry of cement, Montreal, Québec, Canada*, p. 1–12.

Schwarz, W., Sujata, K., Jennings, H.M., Gerdes, A. et Wittmann, F.H. (1997). Chemically modified hydration of Portland cement and its implication for the kinetics of the hydration of ordinary Portland cement. Why do cement set? Second RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon, France, p. 235-253.

Scrivener, K.L (2004). Back scattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cem Concr Comp*, 26(8):935-45.

Scrivener, K.L. et Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cem Concr Res* 41: 651-65.

Sellevold, E.J. et Radjy, F.F. (1983). Condensed silica fume (Microsilica) in concrete: water demand and strength development. *Fly-Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete ACI SP-79*.

Senff, L., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., Hotza, D. et Repette, W.L. (2009). Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials* 23: 2487-2491.

Senff, L., Hotza, D., Repette, W.L., Ferreira, V.M. et Labrincha, J.A. (2010). Effect of nanosilica and microsilica on microstructure and hardened properties of cement pastes and mortars. *Adv Appl Ceram*, 109(2):104-10.

Seo, J.H., Kim, D.U., Nam, J.S., Hong, S.H., Sohn, S.B. et Song, S.M. (2007). Radio frequency thermal plasma treatment for size reduction and spheroidization of glass powders used in ceramic electronic devices. *Journal of the American Ceramic Society*, vol 90, p.1717-1721.

Sersale, R. (1980). Structure and characterization of pozzolanas and of fly ashes. 7th Proceedings of the International Congress, Chemistry of Cement, Paris, 1 IV.

Shane, J.D., Aldea, C.M., Bouxsein, N.F., Mason, T.O., Jennings, H.M. et Shaw, S.P. (1999). Microstructural and pore solution changes induced by rapid chloride permeability test measured by impedance spectroscopy, *Concrete Science and Engineering*, vol 1, p. 110-119.

Shi, C., Wu, Y., Riefler, C. et Wang, H. (2005). Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. *Cement and Concrete Research*, vol 35, numéro 5, p.987.

Shi, T.Y., Tanigawa, Y., Mori, H. et Kurokawa, Y. (1998). A study of effect of superfine powders on fluidity of cement paste. *Transactions of the Japan Concrete Institute*, vol 20, p. 9-14.

Shih, J.Y, Chang, T.P. et Hsiao, C.T. (2006). Effect of nanosilica on characterization of Portlandcement composite. *Mater Sci Eng: A*; 424(1–2):266–74.

Shiyuan, H. (1981). Hydration of fly ash cement and microstructure of fly ash cement pastes. Swedish cement and Concrete Research Institute, Stockholm, p.15.

Sneff, L., Hortza, D., Repette, W.L., Ferreria, V.M. et Labrincha, J.A. (2012). Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Mater. Sci. Eng. A* 532 :354–361.

Sobolev, K. et Ferrada-Gutiérrez, M. (2005). How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2. *American Ceramic Society Bulletin*, numéro 1, p. 16-19.

Sobolev, K. et Shah, S.P. (2008). Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives. *Mater J*.

Sobolev, K., Flores, I., Hermosillo, R. et Torres-Martinez, L.M. (2010). Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. In: Sobolev, K. et Shah, S.P., editors. *Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives*, p. 93–120.

Song, H.W et Saraswathy, V. (2007). Corrosion monitoring of reinforced concrete structures - A Review. *International Journal of Electrochemical Science*, vol 2, p. 1-28.

Song, H.W. et Kwon, S.J. (2007). Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. *Cement Concrete Research*, 37 (6), p. 909–915.

Spiratos, N. et Jolicoeur, C. (2000). The Sixth Canmet/ACI conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. *ACI. SP 195-1*.

Spiratos, N., Pagé, M., Mailvaganam, N.P., Malhotra, V.M. et Jolicoeur, C. (2003). *Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology, and Practice*, Ed. CANMET, Ottawa, Canada.

Stankovich, J. et Carnie, S. L. (1996). Electrical Double Layer Interaction between Dissimilar Spherical Colloidal Particles and between a Sphere and a Plate: Nonlinear.

Stein, H.N. et Stevels, J.M. (1964). Influence of silica on the hydration of 3CaO.SiO₂, *J. Appl. Chem.* 14: 338–346.

Stöber, W. et Fink, A. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci*, vol 26, p.62-69.

Suciu, C.V. et Al. (2003). Investigation of colloidal dampe. *J. Colloid Interface Sci*, vol 259, p.62-71.

Tadmor, R. et Klein, J. (2002). Additional Attraction between Surfactant-Coated Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 247, p. 321-326.

Tadmor, R., Hernaàndez-Zapata, E., Chen, N., Pincus, P. et Israelachvili, J. N. (2002). Debye length and double-layer forces in polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, vol 35, numéro 6, p. 2380-2388.

Tattersall, G.H. et Banfill, P.F.G. (1983). *The rheology of fresh concrete*. Pitman Publishing Inc., Londres, Royaume-Uni, p. 356.

Taylor, H.F.W. (1990). *Cementchemistry*. London, UK: AcademicPress, p. 305–7, 374–8.

Thermkhajornkit, P. et Nawa, T. (2004). The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, vol 34, p. 1017-1024.

Thomas, J.J et Jennings, H. (2010). The nanostructure of low-CO₂ concrete for a sustainable infrastructure. Report on year 1 activities and recommendations for future work, A Scientific Collaboration Between Lafarge Center for Research (LCR) and NorthwesternUniversity (NWU).

Thomas, J.J., Jennings, H.M. et Chen, J.J. (2009). Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. *J Phys Chem*, 113(11):4327–34.

Thuadajj, N. et Nuntiya, A. (2008). Synthesis and characterization of nanosilica from ricehuskash prepared by precipitation method. *J Nat Sci Special Issue on Nanotechnology*; 7(1):59–65.

Tinnea, R., Tinnea, J., Kuder, K., Daudistel, R., Hassane, B., Stoll, C. et Tomosada, K. A. (2009). Testing of high-resistivity concrete. *International Corrosion Conference Series*, 22-26.

Tripp, C.P., Hair, M.L. et Langmuir, A. (1992). An infrared study of the reaction of octadecyl trichloro silane with silica. 1120-1126.

Tucker, G. R. (1938). *Concrete and Hydraulic Cement*, US Patent 2141569.

Uchikawa, H., Uchida, S. et Hanehara, S. (1987). Flocculation structure of fresh cement paste determined by sample freezing-back scatterd electron image method. *II Cemento*, vol 84, p. 3-22.

Uchikawa, H., Uchida, S., Ogawa, K. et Hanehara, S. (1984). Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the initial hydration of clinker having different burning degree. *Cement and Concrete Research*, vol 14, numéro 5, p. 645-656.

Vansant, E.F., Van-der-Voortet, P. et Vrancken, K.C. (1997). Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.

Vernet, C. et Cadoret, G. (1991). Compte- rendus du Colloque «Voies Nouvelles du Béton», Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bétons à hautes performances pendant les premiers jours. Cachan, France, p. 17.

Wall, S. (2002). *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* Chp.1. Solid Dispersions, Edited by Holmberg, K., John Wiley et Sons Ltd, vol 2, p. 3-21.

Winslow, D.N. et Liu, D. (1990). Pore structure of paste in concrete. *Cement Concrete Research* 20 (2): 227–235.

Wu, Z.Q. et Young, J.F. (1984). The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica, *J. Mater, Sci.* 19: 3477–3486.

Xianglong, Y. et Alastair, N. (1996). Cormack, Local structure of MD-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses. In *Materials Research Society*, Ed. by C.A. Angell, Boston.

Xin, W., Xunyan, T., Yansheng, Y. et Yu, Z. (2000). Analysis on Toughening Mechanisms of Ceramic Nano-Composites. *J Ceram*, 2: 107–11.

Xu. Y et Chung. D.D.L. (1999). Improving the workability and strength of silica fume concrete by using silane treated silica fume. *Cement and Concrete Research* 29 (3): 451- 453.

Xu. Y et Chung, D.D.L. (2000). Improving silica fume cement by using silane. *Cement and Concrete Research* 30: 1305-1311.

Yamada, K., Ogawa, S. et Hanehara, S. (2001). Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement Concrete Research*, vol 31, numéro 3, p. 375-383.

Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M. et Kitahara, A. (1997). Role of sterichindrance in the performance of superplasticizers for concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, vol 80, numéro 10, p. 2667-2671.

Zaki, S.I. et Ragab, K.S. (2009). How nanotechnology can change concrete industry. Housing and blinding national research centre. Cairo, Egypt. SBEIDCO, 1st

International Conference on Sustainable built environment Infrastructures in Developing Countries, ENSET, Oran, Algeria.

Zaman, A.A. et Delonne, N. (2002). Effect of polymer bridging on rheological properties of dispersions of charged silica particles in the presence of low-molecular weight physically adsorbed poly (ethyleneoxide). *Rheologica Acta*, vol 41, p. 408-417.

Zelic, J., Rusic, D., Veza, D. et Krstulovic, R. (2000). The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration. *Cem Concr Res* .30:1655–62.

Zhang, Y., Yang, M., Portney, N.G., Cui, D., Budak, G., Ozbay, E., Ozkan, M. et Ozkan, C.S. (2008). Zeta potential: a surface electrical characteristic to probe the interaction of nanoparticles with normal and cancer human breast epithelial cells. *Biomed Microdevices*, 10 (2): 321-8.

Zhang, Y.L., Li, C.D. (2002). *Nano-structured technology and nano-structured plastics*. Beijing, China: China Light Industry Press, p. 8–15, 386–9.

Zhao, X.S. et Lu, G.Q. (1998). Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchloro silane and adsorption study. *102*, 1556-1561.

Zholkovskij, B.K., Czarnecki, J. et Masliyah, J.H. (2001). Electrostatic Repulsion in Concentrated Disperse Systems 1 Contribution of Electrostatic Interaction to Osmotic Pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 234, p. 293-315.

Zhuravlev, L.T. (2000). *Colloids and surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173, 1-38.

Zidol, A. (2009). *Optimisation de la poudre de verre dans les systèmes cimentaires binaires*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, p. 156.