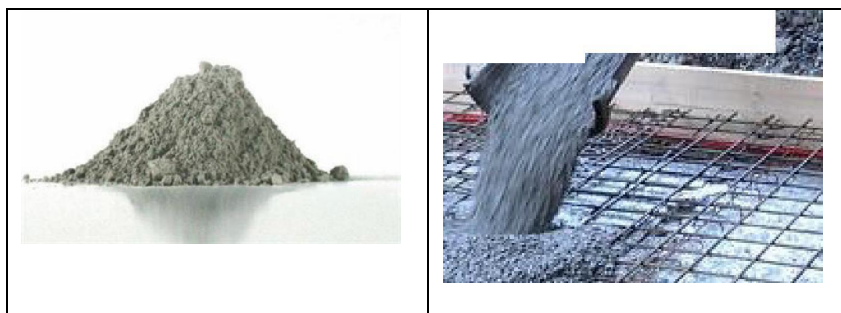


COURS STRUCTURATION **ET HYDRATATION** **DES CIMENTS**

1^{ère} Année Master - Génie Civil (2014/2015)



SOMMAIRE

GENERALITES.....	3
-------------------------	----------

CHAPITRE 1- LE CIMENT PORTLAND ARTIFICIEL

1.1 DEFINITIONS.....	5
1.2 CONSTITUANTS DU CIMENT.....	5
1.3 TYPES DE CEMENTS.....	5
1.4 LE CIMENT PORTLAND ARTIFICIEL.....	6
1.4.1 Le Clinker.....	6
1.4.2 Hydratation du CEM I.....	9

CHAPITRE 2- LE CIMENT PORTLAND AU LAITIER

2.1 LES CEMENTS PORTLAND AU LAITIER.....	15
2.2 LE LAITIER DE HAUT FOURNEAU.....	15
2.2.1 Utilisation du laitier en cimenterie.....	19
2.2.2 Activité du laitier granulé.....	20
2.3 HYDRATATION DES CEMENTS PORTLANDS AU LAITIER.....	23
2.3.1 Caractéristiques des ciments et des bétons à base de laitier.....	25

CHAPITRE 3- LE CIMENT PORTLAND AUX POZZOLANES

3.1 LES CEMENTS PORTLAND AUX POZZOLANES.....	28
3.2 LES POZZOLANES NATURELLES (PZ).....	28
3.3 LES LIANTS POZZOLANICIQUES.....	28
3.4 HYDRATATION DES CEMENTS AUX POZZOLANES.....	29
3.4.1 Caractéristiques des ciments et des bétons à base de pouzzolane.....	30

CHAPITRE 4- LE CIMENT PORTLAND AUX CALCAIRES

4.1 CIMENT PORTLAND AUX CALCAIRES.....	32
4.2 HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND AUX CALCAIRES.....	32
4.3 UTILISATION DE LA POUDRE DE MARBRE.....	32

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	34
---	-----------

GENERALITES

L'industrie cimentière occupe une place importante dans le développement économique des pays. Actuellement, le ciment est considéré comme un des produits stratégiques puisqu'il est à l'amont de toute activité de construction et de réalisation d'infrastructures. Dans certains pays comme l'Espagne la consommation annuelle par an et par habitant est de 1400kg.

La préoccupation majeure de l'industrie cimentière pour palier aux problèmes liés à la fabrication du ciment Portland, consiste à produire un ciment de qualité, à un coût concurrentiel et dans le respect des normes environnementales, en utilisant des déchets industriels et des ressources naturelles.

La plupart des fabricants cherchent à obtenir des ciments exigeant pour leur confection un apport de plus en plus faible d'énergie calorifique et mécanique et incorporant à cet effet toute une série de produits nouveaux naturels ou artificiels à caractère hydraulique ou pouzzolanique, tels que la fumée de silice, le laitier, la pouzzolane et la cendre volante [1].

Au niveau des coûts, le secteur cimentier est caractérisé par une forte intensité capitalistique, la ratio (charges d'exploitation) / (chiffre d'affaire) est de l'ordre de trois, les coûts d'investissement sont élevés. C'est une industrie lourde, fortement consommatrice d'énergie et fabricant un produit pondéreux. Une tonne de ciment nécessite 110kWh.

La consommation du ciment est très liée au développement local. En Algérie le besoin en ciment a fortement augmenté au cours des dix dernières années (vingt millions de tonnes par an) avec un déficit de deux millions de tonnes par an, conséquence du programme de relance économique et des grands travaux initiés (autoroutes, voies ferrées rapides, nouveaux ports, barrages, des millions de logements ...).

Employé dans la construction de bâtiments, d'ouvrages d'art et d'infrastructures, le béton, principale application du ciment contribue à l'amélioration des conditions de vie et du bien être individuel. On réalise environ 6 milliards de mètres cubes de béton par an dans le monde (soit un mètre cube par habitant) [2], cela veut dire, qu'avec un dosage en ciment de 350 kg/m³, il faut en produire 2,1 milliards de tonnes par an.

Aujourd'hui, lorsqu'un ouvrage en béton est dimensionné, il est rare que la question de la formulation du béton soit soulevée. Le type de béton est souvent choisi rapidement en fonction d'ouvrages antérieurs et de la valeur de la résistance à la compression désirée. Il n'existe pas encore de méthode fiable et facile qui permette de déterminer, en tenant compte du coût, une composition optimale de béton en fonction des caractéristiques de l'ouvrage à réaliser.

Depuis ces dernières années, la tendance change. En effet, le développement spectaculaire de la résistance à la compression est relié directement à un nombre de technologies récentes, en particulier la découverte de l'extraordinaire action de dispersion des super plastifiants avec lesquels il est devenu très possible de confectionner des bétons avec des faibles rapports E/C [3] d'une part, d'autre part, la substitution partielle d'une quantité de ciment par un ou plusieurs ajouts cimentaires [4].

En outre, on croit désormais, qu'on peut optimiser les ciments composés ternaires et quaternaires, dans lesquels, un effet synergique permet aux différents composants de compenser leurs points faibles mutuels [5]. Durant les années récentes, plusieurs chercheurs [[6]-[15]] ont rapporté que l'utilisation des ciments ternaires, présente plus d'avantages comparés aux deux ciments binaires et ciment Portland ordinaire.

En effet, la combinaison avec le ciment Portland de plusieurs ajouts cimentaires (2 ou 3) permet de développer de nouveaux types de liants hydrauliques (ciments ternaires ou quaternaires) ayant des propriétés mécaniques et une durabilité de loin supérieures au ciment Portland seul [16].

La production des ciments contenant des ajouts minéraux à caractère pouzzolanique tend à se développer dans notre pays, ce qui répond au souci de valoriser les déchets industriels abondants et économiques. Parmi les ajouts pouzzolaniques utilisés dans l'industrie cimentière en Algérie, on trouve la pouzzolane naturelle de Beni-Saf, produit du volcanisme (région située dans l'ouest algérien), qui est disponible en grande quantité. Quant aux déchets industriels, on peut citer le laitier granulé de l'unité métallurgique d'Annaba, qui est le principal sous-produit de l'industrie sidérurgique, généré lors de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux.

CHAPITRE 1- LE CIMENT PORTLAND ARTIFICIEL

1.1 DEFINITIONS

Le ciment est un liant hydraulique, c'est une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau [17].

Le ciment conforme à la norme européenne EN 197-1, gâché et mélangé avec des granulats et de l'eau de façon appropriée, doit être capable de produire un mortier ou un béton qui conserve une ouvrabilité pendant un temps suffisamment long et doit, après des périodes déterminées, atteindre des niveaux de résistances donnés et aussi présenter une stabilité de volume à longue échéance.

En géologie le terme est utilisé en référence aux minéraux à grains fins qui collent ensemble une matrice de grains plus grossiers dans les roches sédimentaires. De tels ciments sont composés typiquement de minéraux calcaires, quartz ou d'argile.

1.2 CONSTITUANTS DU CIMENT

Les ciments sont des liants hydrauliques, formés de constituants anhydres, cristallisés ou vitreux. Ils résultent du broyage et de l'homogénéisation de divers composants qui sont essentiellement : le clinker et les ajouts ou additions minérales tels que le laitier granulé de haut fourneau, les pouzzolanes naturelles et naturelles calcinées (artificielles), les cendres volantes, les schistes calcinés, les calcaires, les fumées de silice et les additifs. A ces minéraux, est ajouté un régulateur de prise dont le rôle est de retarder la réaction d'hydratation du clinker pour permettre la manipulation du béton frais. Il s'agit du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de l'anhydre (CaSO_4) à l'état naturel ou artificiel.

1.3 TYPES DE CEMENTS

Le type informe sur les constituants entrant dans la composition du ciment et fixe les limites de leurs proportions. Celles-ci sont rapportées au noyau du ciment, c'est-à-dire à l'ensemble formé par le clinker, les constituants autres que le clinker et les constituants secondaires, à l'exclusion des sulfates de calcium et les additifs. On a par convention [18] :

$$(\text{Clinker}) + (\text{autres constituants}) + (\text{constituants secondaires}) = 100$$

Les principales catégories de ciment sont classées ci-après selon la norme [17].

- I Ciment Portland, noté CEM I, composé de 95 à 100 % de clinker ;
- II Ciment Portland composé : on distingue deux types : le CEM II/A-M qui est composé de 80 à 94 % de clinker et de 6 à 20 % d'ajouts et le CEM II/B-M qui est composé de 65 à 79 % de clinker et de 21 à 35 % d'ajouts ;
- III Ciment de haut fourneau : on distingue trois types : le CEM III/A qui est composé de 35 à 64 % de clinker et 36 à 65 % de laitier, le CEM III/B qui est composé de 20 à 34 % de clinker et de 66 à 80 % de laitier et le CEM III/C qui est composé de 5 à 19 % de clinker et de 81 à 95 % de laitier ;
- IV Ciment pouzzolanique : on distingue deux types : le CEM IV/A qui est composé de 65 à 89 % de clinker et 11 à 35 % d'un mélange de pouzzolane, de cendres volante et de fumée de silice et le CEM IV/B qui est composé de 45 à 64 % de clinker et de 36 à 55 % de même mélange ;
- V Ciment composé : on distingue deux types : le CEM V/A qui est composé de 40 à 64 % de clinker, 18 à 30 % de laitier et 18 à 30 % de pouzzolane et cendres volante siliceuse et le CEM V/B qui est composé de 20 à 38 % de clinker, 31 à 50 % de laitier et 31 à 50 % de pouzzolane et cendres volante siliceuse.

La proportion de fumées de silice est limitée à 10 % dans tous les ciments et celle de filler est à 5 %.

1.4 LE CIMENT PORTLAND ARTIFICIEL

Le ciment portland s'obtient par broyage d'une roche artificielle, le clinker (K), à laquelle on mélange environ 5 % de sulfate de calcium destiné à réguler la prise.

1.4.1 Le clinker (K)

Le clinker est le principal constituant des ciments courants. Il est produit par cuisson (clinkérisation) vers 1450 °C d'un mélange convenablement dosé et homogénéisé de calcaire (80 % environ) et d'argile (20 % environ). Sa fabrication peut être réalisée selon quatre méthodes : par voie humide, semi-humide, sèche (la plus courante) et semi-sèche.

Le clinker est principalement composé d'oxydes métalliques, les quatre principaux : l'oxyde de calcium (CaO), de silicium (SiO₂), d'aluminium (Al₂O₃) et de fer (Fe₂O₃), représentant environ 95 % en masse. La composition chimique moyenne du clinker est présentée dans le tableau 1.1.

Tableau 1-1: Composition chimique du clinker de ciment Portland ordinaire [19]

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
%	19-25	2-9	1-5	62-67	0-3	1-3	0,6	0,2

Le rapport en masse (CaO)/ (SiO₂) ne doit pas être inférieur à 2,0 et la teneur en oxyde de magnésium (MgO) ne doit pas dépasser 5,0 % en masse [17].

On calcule, à partir de ces éléments simples, certains modules caractéristiques. Ces modules sont importants pour le bon contrôle de la régularité de la fabrication dans les cimenteries, afin d'obtenir un clinker de qualité constante [20].

- Module hydraulique (M_a), compris entre 1,7 et 2,3 :

$$M_a = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

- Module silicique (M_b), compris entre 2 et 3 :

$$M_b = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

- Module alumino-ferrique (M_c), compris entre 1,5 et 2,5 :

$$M_c = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

- Le degré de saturation en chaux (M_s), compris entre 0,90 et 0,95 :

$$M_s = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

C'est le rapport de la chaux (CaO) totale présente à la chaux susceptible de se combiner totalement avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde ferrique (Fe₂O₃).

La réaction du mélange finement broyé de carbonate de calcium (CaCO₃) et d'argile (kaolin) conduit à la décarbonatation du CaCO₃, à l'élimination de l'eau du kaolin et à la réaction de CaO avec les produits de l'argile pour former des silicates et des aluminates de calcium.

Divers composés chimiques se forment, dont les principaux sont :

- le silicate tricalcique, $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$: C_3S ;
- le silicate bicalcique, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$: C_2S ;
- l'aluminate tricalcique, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$: C_3A ;
- l'alumino-ferrite tétracalcique, $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$: C_4AF .

Le clinker Portland est un matériau hydraulique qui doit être constitué d'au moins deux tiers, en masse, de silicates de calcium $[(\text{CaO})_3.\text{SiO}_2]$ et $[(\text{CaO})_2.\text{SiO}_2]$, la partie restante contenant de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres oxydes [17].

Parmi les quatre composants minéralogiques du clinker, ce sont surtout les silicates de calcium (C_3S et C_2S) qui génèrent les performances mécaniques, C_3A et C_4AF permettent surtout la fabrication du clinker à une température industriellement réalisable ($\pm 1450^\circ\text{C}$).

La composition minéralogique moyenne du clinker est comprise dans les limites suivantes (tableau 1.2) :

Tableau 1-2 : Composition minéralogique moyenne du clinker [21]

Minéral	Alite C_3S	Bélite C_2S	Célite C_3A	Célite C_4AF
Proportion en masse (%)	60-65	10-20	8-12	8-10

La détermination numérique de la composition des phases du clinker d'après Bogue [22], est la suivante:

- Le silicate tricalcique ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) :
 $\text{C}_3\text{S} = 4,07. \text{CaO} - 7,6. \text{SiO}_2 - 1,43. \text{Fe}_2\text{O}_3 - 6,72. \text{Al}_2\text{O}_3$
- Le silicate bicalcique ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$) :
 $\text{C}_2\text{S} = 2,87. \text{SiO}_2 - 0,75. \text{C}_3\text{S}$; dans le cas où C_2S est négatif, alors $\text{C}_3\text{S} = 3,80. \text{SiO}_2$
- L'aluminate tricalcique ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) :
 $\text{C}_3\text{A} = 2,65. \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,69. \text{Fe}_2\text{O}_3$
- L'alumino-ferrite tétracalcique ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3. \text{Fe}_2\text{O}_3$) :
 $\text{C}_4\text{AF} = 3,04. \text{Fe}_2\text{O}_3$

La composition minéralogique du clinker peut être déterminée par d'autres moyens plus ou moins précis : microscope optique et diffraction X.

Les propriétés des différents minéraux sont données par le tableau 1.3.

Tableau 1-3 : Propriétés des principaux constituants du CEM I [23]

Composants	Alite	Bélite	Célite	Célite
Composition chimique	Silicate tricalcique $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C ₃ S)	Silicate bicalcique $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C ₂ S)	Aluminate tricalcique $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (C ₃ A)	Alumino-ferrite tétracalcique $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. Fe_2O_3 (C ₄ AF)
Taux d'hydratation	Rapide (heures)	Lent (semaines)	Instantané	Très rapide (1 jour)
Développement de la résistance	Rapide (jours)	Lent	Très rapide (1 jour)	Très rapide (1 jour)
Chaleur d'hydratation	Moyenne (≈ 500 j/g)	Basse (≈ 250 j/g)	Très haute (≈ 850 j/g)	Moyenne (≈ 450 j/g)
Remarques	Constitue les caractéristiques du CEM I	Contribue à l'augmentation des résistances à long terme	Instable dans l'eau, sensible aux attaques des sulfates	Donne au ciment la couleur grise

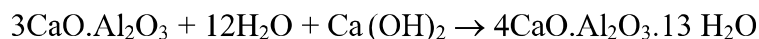
Ces composés sont refroidis, très finement co-broyés avec du sulfate de calcium pour former le ciment [23]. La granulométrie de la poudre du ciment varie de moins $1\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ [[21], [24].

1.4.2 Hydratation du CEM I

Les réactions qui se passent dès le début du gâchage et qui se poursuivent dans le temps, sont extrêmement complexes. Les constituants anhydres donnent naissance à des silicates et des aluminates de calcium hydratés, pratiquement insolubles dans l'eau. Mais les phénomènes de prise et la bonne résistance des ciments en présence d'eau sont variables.

Différentes théories sur la prise des liants ont été émises (théorie cristalloïdale et colloïdale). On peut dire que les cristaux formés sont très petits et que leur domaine dimensionnel peut être celui d'un gel (gel colloïdal micro-cristallin). Le développement et la multiplication de ces micro-cristaux dans le temps expliquent l'augmentation des résistances mécaniques. Le ciment durci est une véritable roche artificielle mais qui évolue dans le temps et suivant les conditions extérieures [25].

Dans le cas du ciment portland, les quatre principaux constituants minéralogiques et le gypse ajouté donnent naissance aux réactions d'hydratation suivantes [26]:



Ces réactions sont quasi concomitantes. Le pH de la solution est fortement basique (voisin de 13) et le gypse ajouté joue le rôle de retardateur de prise (pour les aluminates) en donnant naissance à une couche protectrice sur les grains, ce qui retarde l'hydratation, surtout dans le cas de ciments fortement dosés en aluminat tricalcique. Les principales propriétés des constituants hydratés formés sont les suivantes [26]:

- le silicate de calcium $[2\text{SiO}_2.3\text{CaO}.3\text{H}_2\text{O}]$: (tobermorite), c'est le composé essentiel qui donne la résistance du ciment ;
- l'hydroxyde de calcium $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$: Portlandite,
 - elle contribue peu à la résistance, c'est un élément souvent nocif car conduisant à la formation de l'ettringite secondaire ou gypse expansibles. Au contact de l'air (ou de l'eau), elle se carbonate naturellement. Elle peut aussi être lessivée par l'eau [27],
 - il se décompose à 400 °C environ pour donner naissance à la chaux vive (CaO), qui pourra lors du refroidissement se réhydrater avec une augmentation considérable du volume. C'est la raison pour laquelle le liant hydraulique (ciment portland) ne peut pas être utilisé à une température supérieure à 400 °C. Cet hydroxyde de chaux pourra réagir avec (ou être fixé par) les laitiers, les cendres volantes, les pouzzolanes naturelles.
- l'aluminat tétracalcique $[4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.13\text{H}_2\text{O}]$, il dégage lors de sa formation une grande quantité de chaleur. Ce composé se combine avec les sulfates contenus dans les eaux agressives pour donner un sulfo-aluminat expansif (sel de Candlot) qui entraîne la destruction du liant durci.

La chaux et la magnésie libres (c'est-à-dire non combinées aux autres constituants minéralogiques) peuvent provoquer des gonflements en s'hydratant après la prise. Des essais de laboratoire permettent de doser dans les ciments, les quantités de chaux et de magnésie libres. De même, une quantité trop importante d'alcalis solubles ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) peut amener certains inconvénients (tâches de pierres calcaires, augmentation du retrait, influence sur la vitesse de prise, . . .).

La figure 1.1 montre l'évolution dans le temps des différents hydrates. Au contact de l'eau, les silicates tricalciques C_3S et les silicates bicalciques C_2S donnent divers hydrosilicates de calcium C-S-H et de l'hydroxyde de calcium ou Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Le C_3A réagit très rapidement avec l'eau en donnant des hydrates sous forme C_4AH_n , plus tardivement le C_4AF s'hydrate sous forme de C_4AFH_n . Le gypse joue le rôle de régulateur de prise en contrôlant l'hydratation de C_3A . En effet, les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'ettringite TSA (trisulfoaluminate de calcium hydraté). : $((\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3, 32\text{H}_2\text{O})$. Cette réaction est fortement exothermique. Une couche d'hydrates vient entourer les aluminates qui forment alors une couche protectrice autour du grain.

Lorsque le gypse est épuisé, la concentration en sulfates de la solution baisse. L'ettringite devient alors instable et se dissout pour former du monosulfate de calcium hydraté (appelé AF_m) : $((\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4), 12\text{H}_2\text{O})$. Les réactions chimiques s'intensifient et au bout de quelques semaines, en général, l'ettringite se transforme totalement en monosulfo-aluminate.

Il est clair qu'avec la formation des hydrates, la porosité diminue et continue à diminuer à long terme en tendant vers une valeur minimale.

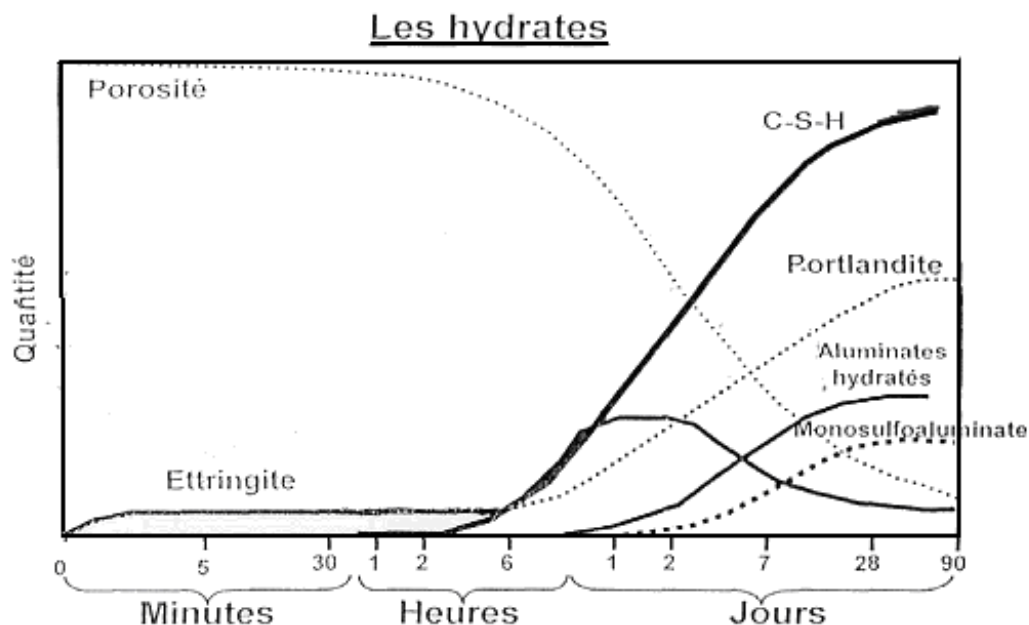


Figure 1-1 : Formation des hydrates par hydratation du ciment [28]

Le rapport Ca/Si du CSH dans une pâte de ciment hydraté peut être déterminé d'une façon directe par microanalyse X en microscopie électronique à transmission (MET). On observe en général, des fluctuations de composition à des échelles nanométriques très fortes. Une moyenne du rapport Ca/Si de l'ordre de 1,7 est généralement admise [19], [29],[30]. Il est également déterminé de façon indirecte par analyse thermo gravimétrique (ATG). La figure 1.2 montre la perte de masse d'une pâte de C_3S (silicate tricalcique) complètement hydratée. La perte de masse observée vers 450 °C correspond à la décomposition de la portlandite que l'on peut ainsi quantifier. On en déduit alors un rapport Ca/Si moyen d'environ 1,7 à 1,8.

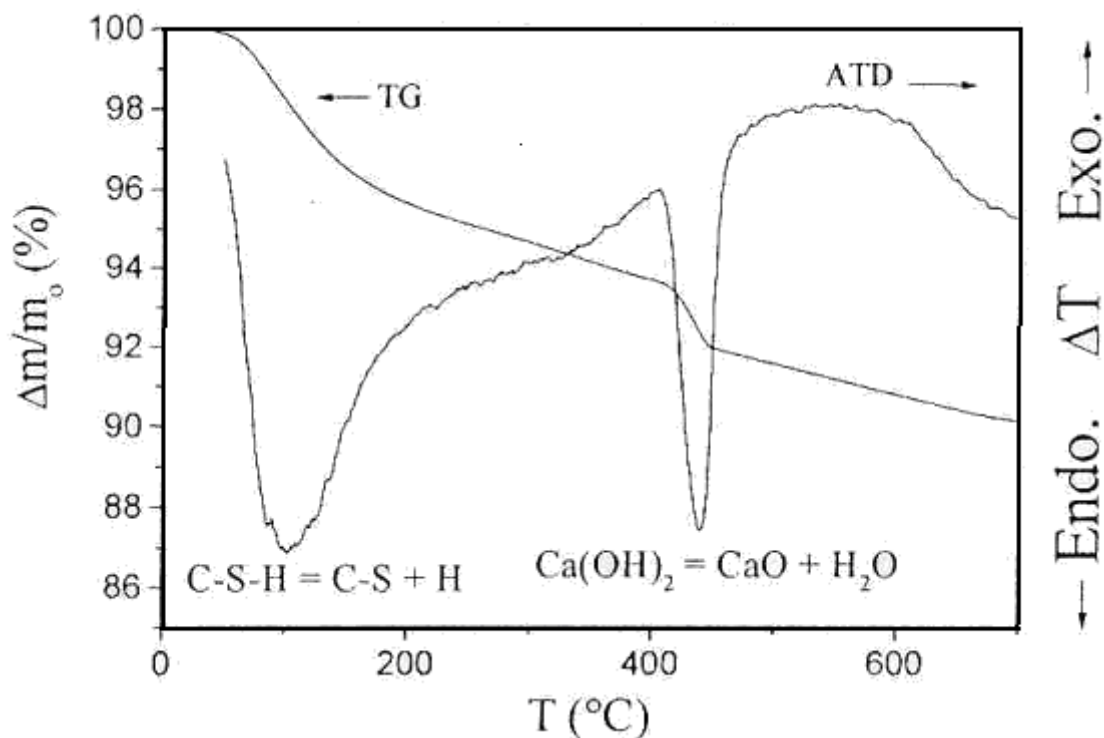


Figure 1-2 : ATG & ATD d'un C₃S hydraté [31]

Les réactions chimiques d'hydratation des liants hydrauliques sont exothermiques, elles se font avec un certain dégagement de chaleur qui commence au début de prise [32].

De grandes différences existent entre les chaleurs dégagées par les différents liants hydrauliques. Elles proviennent :

- des constituants minéralogiques : le C₃A et le C₃S sont les phases qui dégagent le plus de chaleur ; une addition de laitier ou de cendres volantes diminue cette chaleur au moins aux premiers âges,
- de la finesse de mouture : plus le ciment est broyé finement, plus la chaleur d'hydratation est élevée (corrélativement, plus ses résistances mécaniques sont élevées).

Pratiquement, 25 % de la chaleur se dégage entre le début et la fin de prise.

L'hydratation du ciment Portland implique, nous venons de le voir, la réaction des quatre phases minérales qui le composent. Comme le ciment est composé principalement de C₃S, c'est l'hydratation du C₃S qui contrôle la cinétique globale de l'hydratation. Il existe cependant une synergie entre les différentes réactions.

Période 1 : réactions initiales

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment et dure quelques minutes. Le C_3S et le C_3A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables) : les ions entrent en solution.

Période 2 : période dormante

Le dégagement de chaleur est faible. Aucune évolution de la pâte ne semble se produire. Les réactions chimiques ont pourtant commencé : des ions passent en solution dans l'eau durant cette phase (ions calcium, silicates, hydroxydes et sulfates). Quand l'eau de gâchage est saturée en ions, le début de la prise se produit. Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des constituants.

Période 3 : période d'accélération

Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique, la conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. Cette sursaturation induit la précipitation de la portlandite. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H). Cette activité chimique dégage beaucoup de chaleur. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et créent donc un solide.

Période 4 : période de ralentissement

Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel.

La chaleur dégagée diminue. Si le réseau poreux est fermé, une partie du ciment n'est jamais atteinte et donc ne sera jamais hydratée. C'est pendant cette période que l'ettringite de type AFt se dissout afin de se transformer en type AFm.

Les mécanismes complexes à l'origine de la création des différents produits de l'hydratation que sont les silicates et les aluminates sont l'adsorption, l'hydrolyse, la dissolution, la solvation et la cristallisation

CHAPITRE 2- LE CIMENT PORTLAND AU LAITIER

2.1 LES CIMENTS PORTLAND AU LAITIER

Les ciments Portland au laitier sont composés de clinker (minimum 65 %) et de laitier granulé de haut fourneau (maximum 30 %).

2.2 LE LAITIER DE HAUT FOURNEAU

Le laitier de haut fourneau est un sous produit de l'industrie métallurgique. Il est en effet constitué de silico-aluminate de chaux, formé par la gangue de la matière stérile du minerai de fer, des cendres volantes (coke) et des additions de charges minérales (fondants).

Le laitier de haut fourneau résulte donc de la réduction du minerai de fer dans le processus de fabrication de la fonte. La figure 2.1 montre de façon schématique le procédé d'obtention du laitier.

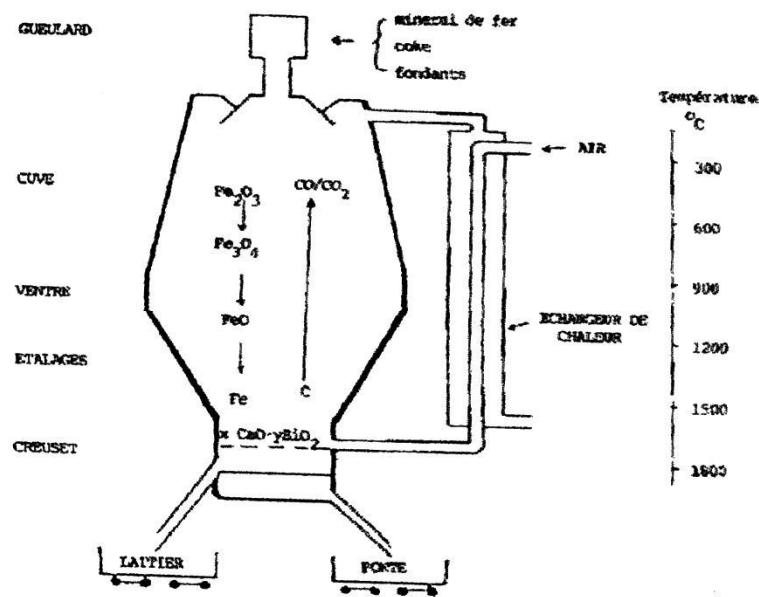


Figure 2-1 : Fonctionnement schématique du haut fourneau [33]

Dans le creuset situé à la partie inférieure du haut fourneau, deux liquides se séparent par différence de densité, le laitier flotte à la surface de la fonte en fusion [31]. La flottation du

laitier au dessus de la fonte, à l'intérieur du haut fourneau, permet sa séparation à la sortie basse (figure 2.1) :

- la fonte, plus lourde, se situe en partie basse ($d = 7$), à une température de 1400 à 1500 °C,
- le laitier, plus léger, qui surnage ($d = 2,7$), est à une température de 1450 à 1500 °C.

Les principales catégories de laitiers sidérurgiques sont :

- les laitiers de haut-fourneau constitués essentiellement de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Le réglage de la composition est fait essentiellement pour permettre l'évacuation de la gangue des matières ferrifères et du coke sous forme d'un laitier liquide à basse température (1450 °C). Un réglage plus précis est motivé par le souhait de réaliser une désulfuration économique de la fonte, d'évacuer les alcalins, . . .
- les laitiers d'affinage (convertisseur ou four électrique) constitués essentiellement de $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$. Le réglage de leur composition, par enfournement de calcite et dolomite, permet de contrôler la formation d'oxydes de fer. Il est réalisé dans le but d'assurer la déphosphoration de l'acier.

Les matières premières utilisées dans l'industrie sidérurgiques pour l'élaboration de la fonte et de l'acier sont :

- minerais : oxyde de fer ;
- coke métallurgique : provient de la distillation de la houille ;
- fondants : pour éliminer la gangue du minerai par formation du laitier qui se sépare de la fonte par différence de densité : si la gangue (résidu terreux et rocheux) est acide (SiO_2 ou Al_2O_3), on ajoute de la calcite (CaCO_3) sous forme de castine ou de la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Si la gangue est basique (CaO ou calcaire), on ajoute de l'argile ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) ;
- air chaud : introduit à la base du haut-fourneau (vers 800 °C), cet air est suroxygéné et souvent on ajoute du fuel qui, par craquage thermique, fournit du H_2 (autre réducteur possible pour Fe_2O_3).

Les produits obtenus après cuisson à haute température (1500 °C) sont :

- fonte liquide : à 1500-1600 °C (alliage fer-carbone avec $2,0 \% < C < 6,7\%$ essentiellement sous forme de cémentite Fe_3C) ;
- laitier : au-dessus de la fonte (silicate double de calcium et d'aluminium + oxyde de fer et MgO) ;
- gaz de haut-fourneau : à la sortie du «gueulard» ($T = 300\text{ °C}$), essentiellement $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$.

Un haut-fourneau moderne fait 100m de haut, 14m de diamètre et produit 10.000 tonnes/jour.

Selon le mode de refroidissement (traitement du laitier : refroidissement à l'air, granulation et bouletage), il existe deux grandes sortes de laitier : le laitier cristallisé ou laitier rocheux et le laitier vitrifié ou laitier granulé (figure 2.2).

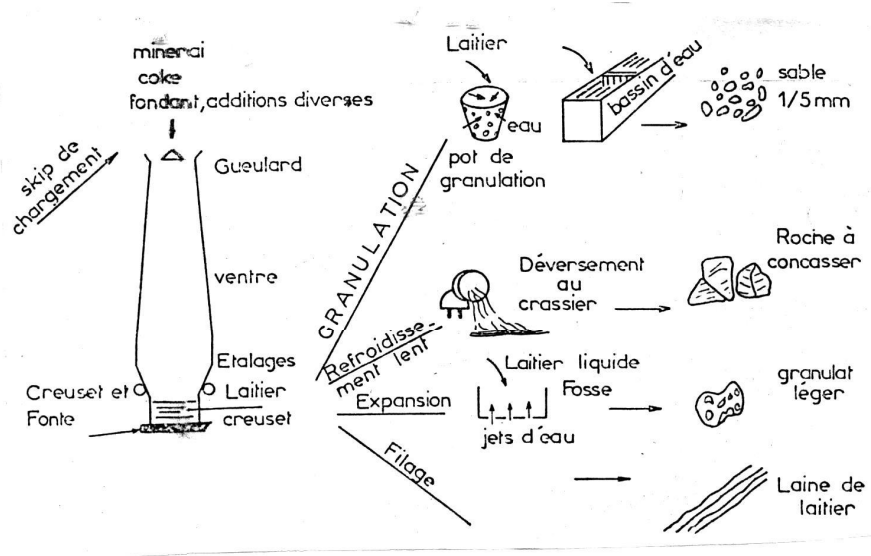


Figure 2-2 : Schéma des différents traitements du laitier à la sortie du haut fourneau [34]

Le laitier granulé de haut fourneau s'obtient par trempe dans un courant d'eau (jet d'eau), ce qui permet de freiner le processus de cristallisation et d'obtenir ainsi, un matériau vitrifié et granulé [35]. Ce matériau amorphe sera plus réactif que s'il était cristallisé.

Il existe deux modes essentiels de granulation [36] :

- si le refroidissement est direct par jet d'eau (courant d'eau froide), on obtient un laitier granulé présentant l'aspect d'un sable à grains déchiquetés de dimensions

inférieures à 5 mm (un sable vitreux de couleurs variées : blanchâtre, brunâtre, grisâtre . . .), qui sera utilisé comme ajout au ciment ;

- le refroidissement peut se faire dans un tambour rotatif tout en arrosant le laitier, on obtient ainsi du laitier bouleté, qui a l'aspect d'un sable à grains arrondis de dimensions inférieures à 15mm. Cette opération est appelée bouletage. Les granulats bouletés dont les dimensions sont inférieures à 5mm sont utilisés en cimenterie tandis que les autres servent de granulats pour les travaux routiers et comme sables pour béton. Cette technique offre notamment l'avantage d'une faible consommation d'eau ($1\text{m}^3/\text{t}$), soit 8 à 10 fois moins qu'en granulation classique (soit un abaissement de l'humidité de 14 % à 5 %).

Le laitier granulé de haut fourneau a une composition chimique constante en comparaison avec les cendres volantes, la pouzzolane et les fumées de silice, elle est proche de celle du ciment portland, comme on peut le constater dans le tableau 2.1. Les principaux oxydes présents dans le laitier le sont également dans le ciment portland, ce qui permet d'envisager son emploi en qualité d'ajout cimentaire (clinker + laitier).

Tableau 2-1 : Composition chimique du laitier et du ciment Portland [36]

Composants chimiques (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Laitier	38-44	34-39	08-14	06-10
Ciment Portland	64-66	19-22	05-07	01-1,5

La composition chimique du laitier varie suivant le rapport pondéral de chargement du haut fourneau en minerai, coke et fondant. On distingue deux sortes de laitier : le laitier basique et le laitier acide.

Le laitier acide contenant en majeure partie de la silice (SiO₂) fondue de 50 à 60%, un faible pourcentage d'alumine (Al₂O₃) et de 25 à 30% de chaux (CaO). Le rapport pondéral des principaux constituants (chaux et silice), pour ce type de laitier est inférieur à 1,0 [(CaO/SiO₂) < 1,0]. Il se vitrifie par refroidissement, cela est dû à l'épuisement rapide de la silice fondue, qui empêche les mouvements moléculaires nécessaires au rangement des molécules en vue de la formation de cristaux (cristallisation de la structure atomique). Ce type de laitier ne possède pas les propriétés hydrauliques, malgré sa structure vitreuse [36].

Le laitier basique ayant un rapport pondéral $\text{CaO/SiO}_2 > 1,0$ possède un bon pouvoir hydraulique [37]. Dans la production du laitier, un chargement correct du haut fourneau en minerais de fer, coke et fondant conduit à une composition chimique du laitier parfaitement prédéterminée. L'obtention du laitier basique est fortement recommandée. En effet, pour établir une bonne fonte, cette dernière doit avoir une teneur en soufre inférieure à 0,05%. L'élimination du soufre de la fonte ou la désulfuration est très difficile. En fait, le soufre dans la fonte se trouve sous la forme (FeS) qui réagit avec la chaux (CaO) suivant la réaction chimique suivante [37] : $\text{CaO} + \text{FeS} \rightarrow \text{CaS} + \text{FeO}$

La désulfuration de la fonte n'est possible que si la concentration en chaux (CaO) est supérieure à celle du sulfure de calcium (CaS). Autrement dit, il faut avoir un laitier riche en chaux c'est à dire basique ($\text{CaO/SiO}_2 > 1,0$).

On peut conclure que la composition chimique du laitier varie d'une coulée à une autre et d'un pays à un autre. Cependant il est important de produire un laitier basique pour assurer la désulfuration de la fonte. Un tel laitier n'est possible à obtenir que par un bon réglage du chargement du haut fourneau en minerais, fondant et coke.

2.2.1 Utilisation du laitier en cimenterie

Seul le laitier granulé est utilisé en cimenterie, il possède des caractéristiques intéressantes en tant que constituant principal du ciment [17] et en tant qu'addition minérale [38].

Dans plusieurs pays, le laitier granulé de haut fourneau (GBFS, Granulated Blast Furnace Slag) est utilisé généralement en combinaison avec le ciment Portland dans le mortier et le béton. En Algérie, son taux de remplacement est limité entre 15 à 20 %.

L'addition du laitier de haut fourneau au ciment présente un intérêt économique dans l'industrie du ciment et un intérêt technique dans le domaine de la construction [39],[40]. Le coût énergétique de ce sous-produit est pratiquement nul, néanmoins il requiert un peu plus d'énergie de broyage que le clinker [41].

Le laitier granulé de haut fourneau utilisé en cimenterie doit avoir la composition chimique suivante (tableau 2.2) [42] :

Tableau 2-2 : Composition chimique du laitier granulé

Eléments principaux	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	S*	SO ₃ **
Teneur en (%)	40-48	29-36	13-19	< à 4	< à 6	< à 2	< à 2	< à 0,5

* Soufre des sulfures, exprimé en S.

** Soufre des sulfates, exprimé en SO₃.

Si la proportion de laitier granulé de haut fourneau dans le ciment excède 5 % en masse (constituant principal), seuls les laitiers satisfaisant aux spécifications suivantes doivent être utilisés [17] :

- le laitier granulé de haut fourneau doit contenir au moins deux tiers, en masse, de laitier vitreux ;
- le laitier granulé de haut fourneau doit être constitué d'au moins deux tiers, en masse, de la somme CaO+MgO+SiO₂. Le restant contient Al₂O₃ avec, en outre, de faibles quantités d'autres oxydes ;
- le rapport en masse (CaO + MgO)/(SiO₂) doit dépasser 1,0.

Indiquons toutefois qu'il est possible d'utiliser, comme agrégats des laitiers granulés contenant plus de 15% de MgO, à condition de satisfaire la règle suivante de Parker et Nurse [43] :

- si le laitier granulé contient moins de 15% de magnésie (MgO), il est à la fois bon comme sable et utilisable en cimenterie à condition de satisfaire la règle pondérale suivante :

$$\%CaO > [(1,20 (\%SiO_2) + 0,9 (\%Al_2O_3)) + 1,75 (\%S)] - [0,80 (\%MgO)];$$

- si le laitier contient plus de magnésie (MgO) il peut encore servir à condition de satisfaire la règle pondérale suivante :

$$\%CaO > [0,93 (\%SiO_2) + 0,95 (\%Al_2O_3)] + 1,75 (\%S)].$$

2.2.2 Activité du laitier granulé

Le refroidissement brusque du laitier par jet d'eau arrête le processus de cristallisation dans une configuration désordonnée, d'où la formation d'oxydes amorphes similaires aux silicates.

La trempe rend le laitier actif car elle lui permet de conserver sa chaleur de cristallisation. Cette structure figée dans le temps confère au laitier ses propriétés hydrauliques [44].

Les facteurs déterminant l'hydraulicité latente du laitier granulé sont : l'état vitreux, l'indice d'hydraulicité et les principaux constituants C_2S et C_2AS [45],[46].

Cependant, la présence de l'oxyde de fer dans le laitier fondu faciliterait la granulation mais abaisserait le pouvoir hydraulique. Ainsi, il faut veiller à ce que la présence de l'oxyde de fer dans le laitier soit négligeable (opération de réduction).

La composition chimique est importante dans l'évaluation des propriétés hydrauliques, elle détermine la basicité du laitier ainsi que sa structure vitreuse. Il est à préciser que plus le laitier est basique, plus son pouvoir hydraulique est élevé [44].

Compte tenu des compositions chimiques différentes des laitiers, on peut délimiter leurs zones dans le diagramme de fusion du système ternaire $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (C-A-S), appelé diagramme de Rankin et Wright représenté par la figure 2.3.

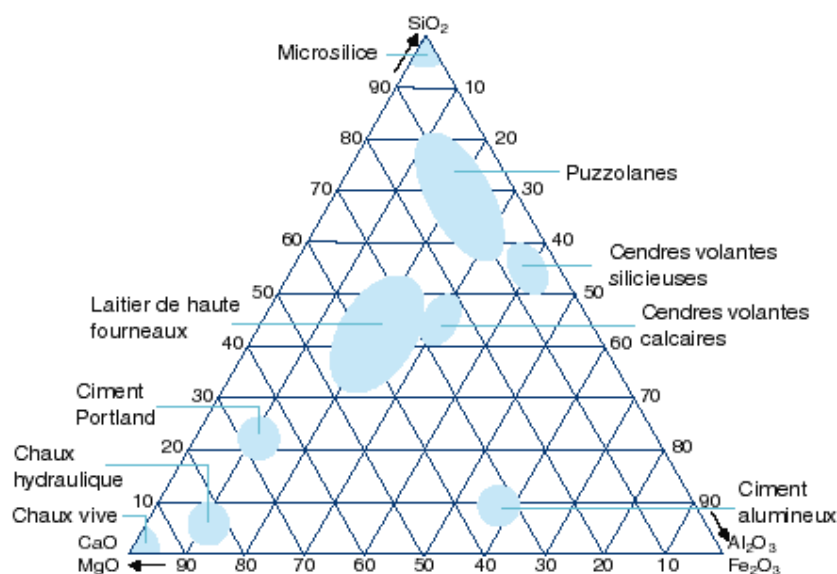


Figure 2-3 : Diagramme ternaire $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ [44]

Afin d'évaluer l'activité du laitier plusieurs indices ont été définis. Ces modules déterminent la valeur hydraulique ou la qualité métallurgique du laitier (le rapport des constituants chimiques essentiels, SiO_2 , CaO , Al_2O_3 et MgO).

Divers indices ont été proposés et tirés de l'expérience ou d'essais à partir des valeurs obtenues concernant les résistances mécaniques des ciments à base de laitier, exprimant soit la basicité (Ib) soit l'hydraulicité (α) du laitier.

Les indices chimiques de basicité «Ib» indiquent si un laitier est basique (Ib > 1,0) ou acide (Ib < 1,0). Les indices les plus utilisés sont les suivants [47] :

$$I_{b1} = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2}, \quad I_{b2} = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad \text{et} \quad I_{b3} = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + Al_2O_3}$$

L'indice hydraulique (taux ou degré de vitrification : richesse du laitier en éléments silicatés) sert d'indication de l'activité hydraulique du laitier de haut fourneau.

L'indice d'activité hydraulique (méthode de Keil) est calculé de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{S_p \cdot F}{1000}, \quad \text{avec :}$$

S_p : surface spécifique de Blaine des fines du laitier (en cm^2/g),

F : pourcentage des fines du laitier (Friabilité : < 80 μ).

Le tableau 2.3 donne la classification de l'indice d'activité hydraulique du laitier granulé (le coefficient α varie en général entre 15 et 100) :

Tableau 2-3 : Indice d'activité hydraulique du laitier granulé

Classe	α	Qualité de laitier
1	$\alpha < 15$	laitier très pauvre
2	$15 < \alpha < 40$	laitier pauvre
3	$40 < \alpha < 55$	laitier acceptable
4	$55 < \alpha < 85$	laitier bon
5	$85 < \alpha < 100$	laitier très bon
6	$\alpha > 100$	laitier excellent

Les indices chimiques à eux seuls ne permettent pas au cimentier de s'assurer de la valeur réelle du laitier à utiliser, encore faut-il que le laitier soit bien trempé. Il existe des tests globaux permettant d'apprécier les qualités hydrauliques des laitiers [47]:

- les laitiers légers, poreux, de teinte claire, provenant de laitier granulé à température élevée se broyant facilement, retiennent beaucoup d'eau, peuvent s'hydrater rapidement, ont une valeur hydraulique finale moyenne ;
- les laitiers foncés, denses, provenant de laitier granulé à température plus basse, se sèchent plus facilement mais sont plus durs à broyer. Leur valeur hydraulique est parfois meilleure à long terme, mais ils s'hydratent plus tardivement que les laitiers légers.

Les principales méthodes de contrôle sont les suivantes [48] :

- examen visuel ou à la lumière de Wood ;
- analyse thermique différentielle ;
- essais de recalcination (chaleur latente de cristallisation) ;
- mesure des résistances mécaniques sur des éprouvettes de laitier broyé, accéléré à la soude caustique ou par étuvage.

Parmi tous ces procédés, il semble qu'actuellement ceux basés sur les mesures des résistances mécaniques soient les plus sûrs.

2.3 HYDRATATION DES CIMENTS PORTLANDS AU LAITIER

L'hydratation des liants hydrauliques se fait par l'intermédiaire d'un processus de dissolution des composés du produit anhydre dans l'eau interstitielle, suivie d'une cristallisation ou une précipitation des hydrates par combinaison des ions présents dans la solution ainsi formée.

Les laitiers sont composés de mêmes principaux oxydes que le ciment Portland, mais de proportions et composition minéralogique différentes. La principale différence réside dans la proportion relative en oxydes, lesquels se combinent pour produire le CSH composé le plus résistant du ciment hydraté [49].

Dans la phase initiale, ce sont les éléments structuraux les plus basiques qui passent en solution, $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Le rapport C/S du C-S-H étant plus faible que celui du laitier, la solution devient plus riche en chaux. L'alcalinité du milieu et la concentration en ion Ca^{++} entraînent l'hydratation des silicates, des alumino-silicates et des aluminates de calcium. De plus, elles entraînent l'intensification du processus de destruction des liaisons covalentes [50].

Dans les ciments Portland aux laitiers, l'activant est le clinker qui apporte de la chaux nécessaire à la formation des hydrates stables. Par conséquent, l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est produit durant l'hydratation du clinker. Il est la source principale d'alcalinité pour l'activité hydraulique et pour la réaction avec le SiO_2 du laitier. Il se forme des CSH semblables à ceux qui proviennent de l'hydratation du clinker.

Ainsi, il faut noter que la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ décroît avec l'augmentation de la teneur en laitier. En effet, les travaux de recherches effectués par Dron [52] et Regourd [53] affirment que la cinétique d'hydratation des ciments aux laitiers s'effectue en deux phases :

- la première phase, très rapide, est due à la réaction des alcalins (CaO , K_2O et Na_2O) produits par l'hydratation du clinker,
- la deuxième phase très lente est due aux réactions de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lors de l'hydratation du laitier.

L'hydratation du laitier produit principalement des C-S-H, des aluminates et des silicoaluminates de calcium hydratés. Elle ne produit pas de Portlandite, il semble même qu'une partie de la Portlandite provenant de l'hydratation du ciment portland soit consommée dans un processus réactif de type pouzzolanique [54].

I.MESSAOUDENE [93] a montré que l'étude de la microstructure montre qu'après 1an, l'hydratation de la matrice cimentaire conduit à la formation de nouveau cristaux C-S-H (en forme de toile d'araignée) issus de la réaction du laitier avec la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment Portland (figure 2.4).

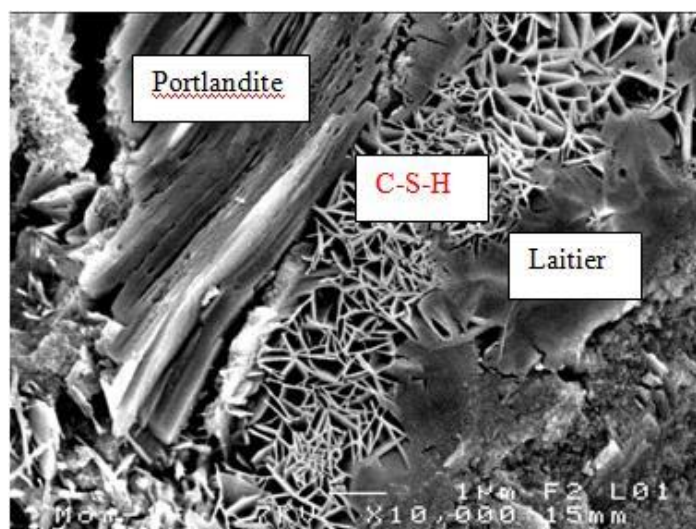
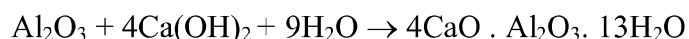
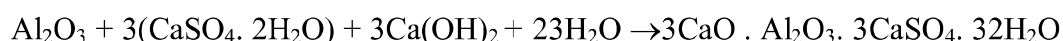
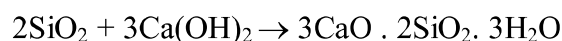
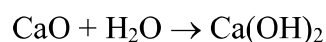


Figure 2-4 : Observation MEB du mortier à base de 30% de laitier granulé

Le pouvoir hydraulique des laitiers granulés vitreux est à l'état latent. Il suffit de catalyseurs pour amorcer les réactions d'hydratation. Parmi ces catalyseurs, se trouvent les bases fortes comme la soude et la chaux. Ainsi, le laitier mélangé à du CEM I sera catalysé par la chaux provenant de l'hydratation de ce ciment.

Il est intéressant de noter qu'il est possible d'activer les ciments aux laitiers de hauts fourneaux par étuvage (traitement thermique) [50]-[51]. L'étuvage ou l'activation thermique induit une forte accélération de l'hydratation des ciments aux laitiers à court terme (jeunes âges) et une réduction de l'accroissement de résistance à long terme.

L'activité d'hydratation des ciments à base de laitier peut être décrite par les réactions chimiques suivantes :



Par ailleurs la propriété latente de l'hydratation du laitier granulé peut être mise en évidence par la mesure du degré d'hydratation qui, à son tour, se détermine soit par [55] :

- l'analyse qualitative des réactifs résiduels,
- la détermination de la quantité d'eau non évaporable, la chaux et le gypse libre,
- la mesure de la chaleur d'hydratation.

Toutes ces méthodes confirment la propriété latente de l'hydratation du laitier nécessitant l'emploi d'un bon activant chimique, thermique ou mécanique [56]-[57].

Actuellement, des recherches sont entreprises sur l'hydratation des ciments de laitier à l'aide du microscope optique, de la microsonde et du MEB (microscope électronique à balayage), ceci afin de visualiser les néoformations de cristaux en lamelles formant dans la phase interstitielle de véritables ponts entre les grains de laitier.

2.3.1 Caractéristiques des ciments et des bétons à base de laitier

Le ciment et le béton utilisant le laitier présentent de nombreuses caractéristiques favorables par rapport au ciment Portland ordinaire et au béton obtenu à partir du ciment Portland seul.

Les ciments de laitier ont des temps de prise un peu plus longs que les ciments Portland sans ajouts (CEM I). En effet, le laitier a un effet retardateur de prise [58], ce qui influence la résistance à court terme du béton.

On sait que les temps de prise peuvent être raccourcis [59] :

- grâce à une finesse de mouture plus grande,
- grâce à l'emploi d'adjuvants accélérateurs (la soude, la potasse, les chlorures de sodium, . . .).

Ainsi, le développement de résistance du béton au jeune âge est affecté par les facteurs suivants [26] :

- le rapport eau/ciment (E/C) ;
- la composition du mélange du béton ;
- les ajouts minéraux dans le ciment ;
- et les conditions environnementales.

Les résistances aux premiers jours sont moins élevées que pour les ciments Portland sans constituants secondaires, mais cet effet s'atténue souvent à long terme à 20 °C, c'est-à-dire après 28 jours de durcissement. Les ciments au laitier conservés humides présentent de très fortes résistances finales. Leur utilisation n'est donc pas souhaitée lorsque une résistance élevée au jeune âge est exigée [60].

Le béton fabriqué avec le laitier granulé se caractérise par l'amélioration de maniabilité, de durabilité et des avantages économiques [61], une faible chaleur d'hydratation et une résistance accrue aux sulfates et aux acides [62]-[64]. Leur emploi sera donc privilégié dans certains cas : béton de masse, bétonnage par temps chaud et utilisation dans les milieux agressifs.

La décision d'utiliser ou non un laitier de haut fourneau comme ajout dépend, évidemment de sa disponibilité à un prix économiquement viable. A l'heure actuelle, l'utilisation des laitiers dans les BHP est relativement limitée, mais, chaque fois qu'ils ont été utilisés, les laitiers offrent des performances aussi bonnes que le ciment Portland dans les bétons usuels et dans les BHP. Jusqu'à présent, les laitiers ont été utilisés en parallèle avec la fumée de silice pour fabriquer des BHP de classe I, II et III (50 à 125 MPa). Il n'est pas mentionné que de tels laitiers ne puissent être utilisés dans le futur pour faire des BHP de classes IV et V [4].

Les laitiers ont été jusqu'à présent utilisés à des dosages variant entre 15 et 30 %, ce dosage peut varier selon les conditions climatiques et environnementales. L'augmentation de la surface spécifique de 3500 cm²/g à 4200 cm²/g améliore les résistances mécaniques pour le mortier contenant jusqu'à 30% de laitier (résistances comparables à celles d'un mortier témoin sans ajouts) [65]. Cependant, dans le futur, on utilisera très certainement des dosages en laitier supérieurs. Un essai de chantier dans une centrale à béton de Montréal au Canada, [66] a conduit à un BHP avec une résistance à la compression à 91 jours de 130 MPa. Le liant était composé de 60 % de laitier, 30% de ciment portland et 10% de fumée de silice. Le laitier de hauts fourneaux offre aux BHP une certaine maniabilité, tandis que la fumée de silice reste le meilleur ajout qui offre une grande maniabilité au béton [67].

En général, selon la résistance visée, l'activité du laitier et les facteurs climatiques déterminent le taux d'utilisation d'un laitier.

CHAPITRE 3- LE CIMENT PORTLAND AUX POZZOLANES

3.1 LES CIMENTS PORTLAND AUX POZZOLANES

Les ciments Portland aux pouzzolanes sont composés de clinker (minimum 65 %) et de pouzzolane (maximum 30 %).

3.2 LES POZZOLANES NATURELLES (PZ)

Les pouzzolanes naturelles sont des substances d'origines volcanique ou bien des roches sédimentaires, ayant une composition chimique et minéralogique appropriées. Les argiles calcinées constituent, elles aussi, des pouzzolanes naturelles mais calcinées, appelées pouzzolanes artificielles (Figure 3.1).

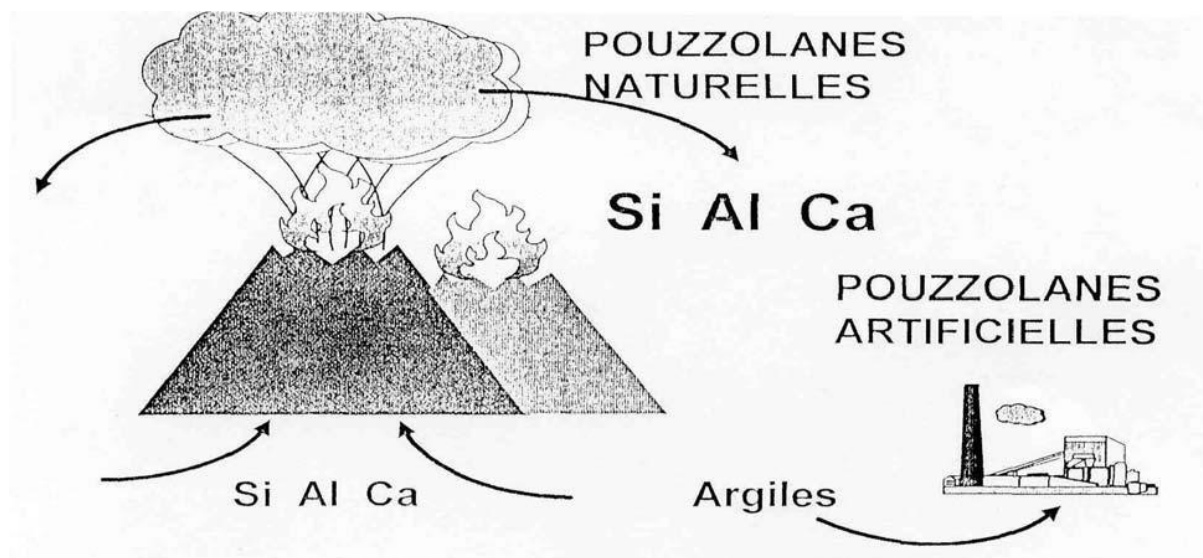


Figure 3-1 : Origines des pouzzolanes [28]

3.3 LES LIANTS POZZOLANIKES

Les définitions rencontrées mettent en évidence deux propriétés typiques fondamentales du phénomène de pouzzolanité. Un matériau pouzzolanique [28]:

- est pauvre en oxyde de calcium disponible ou lié,
- en présence d'oxyde de calcium et d'eau, fait prise et durcit à température ordinaire.

On englobe ainsi, sous un vocabulaire unique, outre les sables volcaniques qui constituent la base des liants utilisés dans l'antiquité, tous les produits naturels d'origine sédimentaire et les pouzzolanes artificielles.

Ainsi pour acquérir des propriétés mécaniques, le matériau pouzzolanique doit consommer de l'oxyde de calcium. Toutefois, il est reconnu qu'il n'existe pas une relation unique pour tous les produits pouzzolaniques, entre la quantité de CaO (ou Ca(OH)_2) fixée et le résultat mécanique. L'activité pouzzolanique définit les phénomènes qui, à température ordinaire, transforment en un temps raisonnable les mélanges de pouzzolanes, de chaux et d'eau en matériaux durs et compacts [68].

C'est à leur haute teneur en constituants acides, silice et alumine, que les pouzzolanes doivent cette propriété.

3.4 HYDRATATION DES CIMENTS AUX POUZZOLANES

Les pouzzolanes naturelles peuvent être utilisées en tant que constituant principal du ciment [17] et en tant qu'addition minérale [69].

Les pouzzolanes doivent être composées essentiellement de SiO_2 réactif et d' Al_2O_3 . La partie restante contient de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres oxydes. La proportion de CaO réactif est négligeable vis-à-vis du durcissement. La teneur en SiO_2 réactif doit être au moins égale à 25 % en masse [17].

Ces ciments sont des mélanges de clinker portland et de pouzzolanes dont les proportions doivent être telles que la chaux libérée lors de l'hydratation du clinker corresponde aussi exactement que possible à la quantité qui peut se combiner à la pouzzolane.

A priori l'hydratation du CEM I libère de la chaux à raison de 20 à 25 % de son poids, la substitution de pouzzolane est envisagée dans les mêmes proportions [28].

L'étude de l'évolution chimique des hydrates formés montre qu'il y a d'abord hydratation du clinker et formation de portlandite, ensuite réaction pouzzolanique :



I.MESSAOUDENE [93] a montré que l'étude de la microstructure montre qu'après 1an, l'hydratation de la matrice cimentaire conduit à la formation de C-S-H (sous formes mieux cristallisées) (figure 3.2).

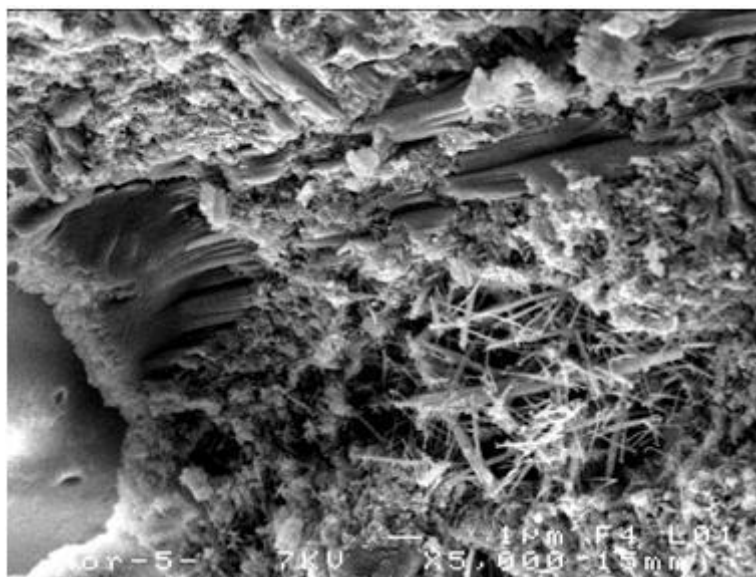


Figure 3-2 : Observation MEB du mortier à base de 22% de pouzzolane

Les ciments pouzzolaniques sont élaborés avec les deux préoccupations suivantes :

- la détermination de la quantité de produit pouzzolanique à combiner avec le ciment,
- l'évaluation du pouvoir pouzzolanique de l'ajout.

3.4.1 Caractéristiques des ciments et des bétons à base de pouzzolane

Les ciments pouzzolaniques ont des performances plus recherchées que celles du ciment Portland du fait de leur porosité la plupart du temps plus faible et donc un meilleur comportement vis-à-vis de leur durabilité.

Ces ciments sont caractérisés par une basicité plus faible, due à la consommation de la chaux, et par des résistances mécaniques finales comparables à celles des ciments Portland.

Plusieurs études [70]-[75] ont montré que la pouzzolane naturelle a été employée couramment comme un matériau de remplacement pour le ciment Portland dans beaucoup d'applications, en raison de propriétés avantageuses (réduction des coûts, dégagement de chaleur faible, diminution de la perméabilité et résistance chimique accrue).

Bien que certaines pouzzolanes naturelles soient toujours utilisées dans certains pays, il ne semble pas qu'elles soient utilisées à grande échelle pour fabriquer des bétons à hautes performances (BHP). La plupart de ces pouzzolanes proviennent de coproduits industriels. Parmi les pouzzolanes les plus utilisées, on retrouve les cendres volantes et la fumée de silice.

L'Algérie possède une quantité appréciable de matériaux pouzzolaniques d'origine volcanique qui s'étend sur 160km entre la frontière Algéro-Marocaine et le sahel d'Oran (Béni-Saf). Plusieurs travaux de recherche, réalisés sur des mortiers et bétons, ont montré que le remplacement partiel par la pouzzolane naturelle de Béni-Saf améliore les performances mécaniques et la durabilité [76]-[80].

Grâce à l'ajout de pouzzolane ultrafine, l'utilisation de super plastifiant et moyennant une composition correctement ajustée, Chaid a obtenu des bétons de résistance mécanique en compression à 28 jours supérieure à 50 MPa [81].

De vieilles études américaines sur l'usage de la pouzzolane indiquent déjà que les ciments mélangés à la pouzzolane possèdent des qualités hydrofuges. Celle-ci a servi à la construction du pont Golden Gate de San Francisco.

CHAPITRE 4- LE CIMENT PORTLAND AUX CALCAIRES

4.1 CIMENT PORTLAND AUX CALCAIRES

Les fillers sont des produits obtenus par broyage fin ou par pulvérisation de certaines roches naturelles ou non, agissant sur certaines qualités du ciment (maniabilité, diminution de la perméabilité et de la capillarité, réduction de la fissurabilité...) grâce à leur granulométrie appropriée. Les fillers les plus utilisés en France et en Algérie sont des fillers calcaires [82]. Ils sont inertes car ils n'ont aucune action sur le ciment en présence d'eau, ils jouent essentiellement un rôle de remplissage, permettant d'optimiser la compacité des bétons.

Le calcaire doit satisfaire les exigences suivantes : [17] :

- la teneur en carbonate de calcium (Ca CO_3) ≥ 75 % en masse ;
- la teneur en argile, adsorption de bleu de méthylène $\leq 1,20$ g/100 g ;
- la teneur totale en carbone organique (TOC) $\leq 0,50$ % en masse.

La norme européenne 197-1 identifie deux types de ciment Portland - calcaire contenant respectivement, 6-20% de calcaire (type II/A-L) et 21-35% de calcaire (type II/B-L).

4.2 HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND AUX CALCAIRES

A l'inverse de ce qui a été dit précédemment (4.1), certains auteurs considèrent que la calcite a une certaine influence sur l'hydratation de C_3A et C_3S . Le changement dans les C-S-H et la formation de zone de transition entre les fillers et la pâte de ciment démontre la réactivité des fillers calcaires [83]-[85]. En conséquence, cette réactivité améliore la résistance au jeune âge, mais l'effet associé d'addition de calcaire est la réduction de la résistance postérieure par l'effet de dilution [86].

4.3 UTILISATION DE LA POUDRE DE MARBRE

Le marbre est une roche métamorphique résultant de la transformation d'un calcaire pur. Le degré de pureté du marbre est responsable de sa couleur et de son aspect : il est blanc si la roche dont il provient était uniquement composée de calcite (100 % CaCO_3). Mis en œuvre dans la construction et la décoration, le marbre se révèle être une matière noble et durable très recherchée. Une grande quantité de poudre est générée lors de la découpe. Son utilisation en remplacement du calcaire, dans la production de ciment, dans la mesure où elle n'altère pas trop les caractéristiques du béton, permettra de réduire l'impact de sa mise en décharge.

Récemment, l'utilisation de la poudre de marbre (PM) comme matériau de remplacement a été étudiée. Agarwal et Gulati [87] ont démontré que la présence de poudre de marbre dans la matrice cimentaire améliore la résistance à la compression au jeune âge. Topçu [88] a précisé l'effet de filler de la poudre de marbre. La maniabilité des bétons n'est pas affectée mais la résistance mécanique diminue pour une grande quantité de poudre de marbre (200 kg/m^3). Selon d'autres auteurs, l'incorporation de la poudre de marbre avec un taux de 8 % a eu comme conséquence une réduction des résistances des mortiers. Cependant, une augmentation significative des résistances (comparables à un mortier témoin sans ajouts) est observée par l'incorporation de brique broyée (22 %) (Pouzzolane artificielle) en plus de la poudre de marbre [89].

I.MESSAOUDENE [93] a démontré que l'association de ciment Portland (CEM I), de laitier de haut fourneau et d'une quantité modérée de poudre de marbre (5%) donne les meilleures performances (figure 4.1). Ce résultat est particulièrement intéressant et rejoint les problématiques très actuelles sur l'optimisation des liants composés. L'optimum en poudre de marbre indiqué est tout à fait comparable aux résultats de MENENDEZ et al. [90], CARRASCO et al. [91] et DE WEERDT et al. [92], obtenus avec du filler calcaire.



Figure 4-1 : Observation MEB du mortier à base de filler de marbre

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] BESSA, A., BIGAS, J.P., GALLIAS, J.L. (2003) *Influence des additions minérales naturelles et industrielles sur les principaux paramètres de formulation de mortiers*, XXI^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, La Rochelle, France, pp.71-8.
- [2] REYNOUARD, J-M., PIJAUDIER-CABOT, G. (2005) *Comportement mécanique du béton*, Traité MIM, Hermes Science, Paris.
- [3] AITCIN, P-C. (1995) *Developments in the application of high-performance concretes*, Construction and Building Materials, 9(1): 13-7.
- [4] AITCIN, P-C. (2001) *Bétons Haute Performance*, Eyrolles, Paris.
- [5] NEHDI, M. (2001) *Ternary and quaternary cement for sustainable development*, Concrete Int., 23(4): 35-42.
- [6] ISAILA, G.C. (1999) *Synergic action of fly ash in ternary mixtures of high performance concrete: durability aspects*, In: Malhotra VM, Helene P, Prudencio LR, editors. CANMET/ACI international conference, Gramado, Brazil, ACI SP-186, pp. 481-502.
- [7] BAI, J., SABIR, B., WILD, S., KINUTHIA, J.M. (2000) *Strength development in concrete incorporating PFA and metakaolin*, Mag Concrete Res., 52(2): 153-62.
- [8] BLESZYNSKI, R., HOOTON, R.D., THOMAS, M.D.A., ROGERS, C.A. (2002) *Durability of ternary blend concrete with silica fume and blast-furnace slag: laboratory and outdoor exposure site studies*, ACI Mater J., 99(5): 499-508.
- [9] KHAN, M.I., LYNSDALE, C.J. (2002) *Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete*, Cement and Concrete Research., 32(1): 123-31.
- [10] MENENDEZ, G., BONAVETTI, V., IRASSAR, E.F. (2003) *Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag*, Cement and Concrete Composites, 25(1): 61-7.
- [11] LI, Z., DING, Z. (2003) *Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag*, Cement and Concrete Research, 33(4): 579-84.
- [12] SOUSA COUNTINHO, J. (2003) *The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures*, Cement and Concrete Composites, 25(1): 51-9.
- [13] BAI, J., WILD, S., SABIR, B.B. (2003) *Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC-PFA-MK binder compositions exposed to synthetic seawater*, Cement and Concrete Research, 33(3) : 353-62.
- [14] CARRASCO, M.F., MENENDEZ, G., BONAVETTI, V., IRASSAR, E.F. (2005) *Strength optimization of tailor-made cement with limestone filler and blast furnace slag*, Cement and Concrete Research, 35(7) : 1324-31.
- [15] KHATIB, J.M., HIBBERT, J.J. (2005) *Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin*. Construction and Building Materials, 19(6) : 460-72.

- [16] LALDJI, S., PHITHAKSOUNTHONE, A., TAGNIT-HAMOU, A. (2004) *Synergie des ajouts cimentaires dans les bétons*, 1er congrès international sur la technologie et la durabilité du béton, Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, U.S.T.H.B, Alger, 36 p.
- [17] NF EN 197-1 (P 15-101-1) : *Ciment – partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité de ciments courants*.
- [18] BARON, J., OLLIVIER, J-P. (1997) *Les bétons - bases et données pour leur formulation*, Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques, Eyrolles, Paris.
- [19] TAYLOR, H.F.W. (1997). *Cement chemistry*. 2nd ed. Thomas Telford.
- [20] KURDOWSKI, W., SZUMMER, A. (1978) *L'influence des composants mineurs sur les propriétés hydrauliques du clinker Portland*, *Silicates Industriels*, 33 (6) : 183-91.
- [21] STUTZMAN, P. (2004) *Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure*, *Cement and Concrete Composites*, 26: 957-966.
- [22] BOGUE, R.H. (1955) *The chemistry of Portland cement.2*, Auflage, New York: Reinhold Publishing corp.
- [23] KURZ, W., MERCIER, JP., ZAMBELLI, G. (1991) *Comportement élastique du solide isotrope*, In *Traité des matériaux : 1. Introduction à la science des matériaux*. Ed Presses polytechniques et universitaires Romandes, pp.103-128.
- [24] DIAMOND, S. (2004) *The microstructure of cement paste and concrete-a visual primer*, *Cement and Concrete Composites*, 26: 919-933.
- [25] BENSTED, J. (1981) *Hydratation of Portland cement*, *Advances in Cement Technology*, S. N. Ghosh, ed., New York, NY: Pergamon Press., pp. 307-35.
- [26] SCHINDLER, AK. FOLLIARD, KJ. (2003) *Influence of supplementary cementing materials on the heat of hydration of concrete*, *Proceedings of Advances in Cement and Concrete IX Conference Copper Mountain Conference Resort in Colorado*, August 10-14.
- [27] AITCIN, P-C. (2000) *Bétons haute performance*, Édition Eyrolles.
- [28] SEMCHA, A. (2006) *Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug*, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 105 p.
- [29] RICHARDSON, I.G. (2000) *The nature of the hydration products in hardened cement pastes*, *Cement and Concrete Composites*, 22: 97-113.
- [30] BROUWERS, H.J.H. (2004) *The work of Powers and Brownnyard revisited: Part1*, *Cement and Concrete Research*, 34: 1697-1716.
- [31] LEQUEUX, N. (2003) *Les hydrates, Structure des CSH*, cours école thématique CNRS et ATILH sur les matériaux cimentaires.
- [32] RICHARDON, I.G., GROVES, G.W. (1992) *The composition and structure of C-S-H gels in cement paste containing blast furnace slag*, *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemical of Cement*, New Delhi, pp. 350-6.
- [33] STEINHAEUER, M.E. (1993) *Matériaux I et II, Métaux*, Cours Polycopié, Laboratoire de métallurgie des soudures, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL.

- [34] VENUAT, M., (1976) *La pratique des ciments et des bétons*, Editions du Moniteur des Travaux Publics et de Bâtiment, Paris.
- [35] BEHIM, M., REDJEL. B., JAUBERTHIE, R. (2002) *Réactivité du laitier de haut fourneau d'Annaba (Algérie) en substitution partielle du ciment*, J.Phys.IV France (12): 223-8.
- [36] BEHIM, M. (1987) *Utilisation du laitier granulé d'El-Hadjar pour la fabrication des ciments*, Thèse de Magister, Université de Annaba- Algérie.
- [37] DOUGLAS, E., WILSON, H., MALHOTRA, V.M. (1988) *Production and evaluation of a new source of granulated blast furnace slag*, Cement Concrete and Aggregates, 10 (2): 75-87.
- [38] NF P 18-506 : *Additions pour béton hydraulique – Laitier vitrifié moulu de haut fourneau*.
- [39] PAL, S.C., MUKHERJEE, A., PATHAK, S.R. (2003) *Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete*, Cement and Concrete Research, 33: 1481-1486.
- [40] SAMET, B., CHAABOUNI, M. (2004) *Characterization of the Tunisian blast furnace slag and its application in the formulation of a cement*, Cement and Concrete Research, 34: 1153-1159.
- [41] RICHARDSON, J.T.G., HAYNES, D.J. (2001) *Slag bound materials in composites roads*, Society of Chemical Industry, 5: 1-16.
- [42] SONG, S. (1998) *Hydration of Ground Granulated Blast Furnace*, PhD. Thesis, Northwestern University, Evanston.
- [43] RAMACHANDRAN, V.S. (1995) *Utilisation des déchets et sous-produits comme granulats du béton*, Institut de Recherche en Construction, Publications de l'IRC-CNRC, Canada.
- [44] HERMANN, K. (1995) *Les ajouts*, Bulletin du ciment, N° 4, Paris.
- [45] ERGUL, Y., CENGIZ DURAN, A., ALAETTIN, K. (2004) *High strength lightweight concrete made with ternary mixtures of cement fly ash silica fume and scoria aggregate*, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 28: 95-100
- [46] HUIWEN, W., ZHONGHE, S., ZONGSHOU, L. (2004) *Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties*, Cement and Concrete Research, 34: 133-7.
- [47] RICHARDON, I.G., GROVES, G.W. (1992) *Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag*, Journal of Materials science, 27(22): 6204-12.
- [48] RICHARDON, IG., WILDING, CR., DIKSON, MJ. (1989) *The hydration of blast furnace slag cements*, Advanced Cement Research, 2(8): 147-57.
- [49] ACI 233R-95, (1995) *Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete*, ACI Manual of Concrete Practice, Materials and General Properties of Concrete, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, 1995.
- [50] HWANG, CL., LIN, CY., (1986) *Strength development of blended blast Furnace slag cement mortars*", 2nd International Conference on Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolan in Concrete, Farmington Hills, pp. 1323-1340.
- [51] BESSA, A. (2003) *Evaluation de la contribution des additions minérales naturelles à l'activité liante du ciment dans les mortiers*", XXI^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, La Rochelle, France, pp. 39-48.

- [52] DRON, R. (1974) *Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline*, Rapport de Recherches, N° 38, L.C.P.C.
- [53] REGOURD, M. (1986) *Slag and slag cements*, Cement Replacement Materials, In: R.N. Swamy, Editor, Slags and Slag Cement, Concrete Technology and Design vol. 3, Surrey University Press, pp. 73-99.
- [54] MALTAIS, Y. (1996) *Étude de l'évolution du degré d'hydratation de ciments et du développement des résistances mécaniques de mortiers et de bétons soumis à différentes températures de mûrissement*, Mémoire de maîtrise, Université Laval, Québec, Canada, 188p.
- [55] ONER, M., EADOGLU, K., GUNLU, A. (2003) *Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement*, Cement and Concrete Research, 33:463-9.
- [56] NACERI, A., BENIA, M. (2006) *The effect of fineness of cements at minerals admixtures on the mechanical response of mortar*, Asian Journal of Civil Engineering, 7(3): 239-48.
- [57] BARNETT, S.J., SOUTSOS, M.N., MILLARD, S.G., BUNGEY, J.H. (2006) *Strength development of mortars containing ground granulated blast furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies*, Cement and Concrete Research, 36: 434-40.
- [58] BROOKS, J., MEGAT JOHARI, M.A., MAZLOOM, M. (2000) *Effect of admixtures on the setting times of high strength concrete*, Cement & Concrete Composites, 22: 293-301.
- [59] LEILA, Z., BOUZIDI, M. (2006) *The effect of replacement of natural aggregates by slag products on the concrete strength*, World Journal of Engineering, 3(1): 42-8.
- [60] DUBOSC, A. (1998) *Avantage technique et économique de l'utilisation du laitier granulé en cimenterie*, Colloque International sur l'utilisation des sous-produits et déchets industriels dans le génie civil, Paris, pp. 297-301.
- [61] TIKALSKY, P., FREEMAN, R.L. (1998) *The effect of pouzzolan and slag on the resistance of concrete*, Master's Thesis, University of Texas, 112 p.
- [62] BIJEN, J. (1998) *Blast Furnace Slag Cement for Durable Marine Structures*, Association of the Netherland Cement Industry.
- [63] BAIG, M.N., FAN, J.S., NIE, J.G. (2006) *A concise study on properties of short CFT and DSCFT columns including hollowness, ductility and strength of DSCFTs*, World Journal of Engineering, 3(2): 61-9.
- [64] (2007) *Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBS) as a concrete additive*, State of the Art Report, VDZ.
- [65] NACERI, A., MESSAOUDENE, I. (2006) *The chemical and physical effects of the granulated blast furnace slag on concrete compressive strength*, World Journal of Engineering, 3(3): 43-51.
- [66] BAALBAKI, W., AITCIN, P-C., BALLIVY, G. (1992) *On predicting elastic modulus of high-strength concrete*, ACI Materials Journal, 89(5): 517-20.
- [67] PARK, C.K., NOH, M.H., PARK, T.H. (2005) *Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixture*, Cement and Concrete Research, 3: 842- 9.

- [68] DRON, R. (1975) *Les pouzzolanes et la pouzzolanité*. Revue de matériau de construction, N°692, L.C.P.C, France.
- [69] NF P 18-308 : *Bétons-Pouzzoulane*.
- [70] MEHTA, PK. (1981) *Studies on blended Portland cements containing Santorin earth*, Cement and Concrete Research, 11 (4): 507-18.
- [71] RAMEZANIANPOUR, AA. (1987) *Engineering properties and morphology of pozzolanic cement-concrete*, PhD Thesis, University of Leeds,
- [72] MASSAZZA, F. (1993) *Pozzolanic cements*, Cement & Concrete Composites 15(4): 185-214.
- [73] KOULOUMBI, N., BATIS, G., PANTASOPOULOU, P. (1995) *Efficiency of natural Greek pozzolan in chloride-induced corrosion of steel reinforcement*, Cement Concrete Aggregate, 17(1): 18-25.
- [74] RODRIGUEZ-CAMACHO, RE. (1998) *Using natural pozzolans to improve the sulfate resistance of cement mortars*, In Malhotra VM, editors, International conference, Bangkok, Thailand, ACI SP-178: 1021-39.
- [75] TAGNIT-HAMOU, A., PERTOVE, N., LUKE, K. (2003) *Properties of concrete containing diatomaceous earth*, ACI Mater. J., 100 (1): 73-8.
- [76] MEBROUKI, A., BELAS BELARIBI, N., BOUHAMOU, N., CYR, M. (2004) *Contribution à l'étude de l'influence de la pouzzolane de BENI-SAF sur les caractéristiques mécaniques des mortiers*, 1er congrès international sur la technologie et la durabilité du béton, U.S.T.H.B, Alger, 28 p.
- [77] ALI AICHOUBA, A. (2005) *Effet des pouzzolanes naturelles sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire*, Mémoire de magistère en génie civil, USTMB d'Oran, Algérie.
- [78] SENHADJI, Y. (2006) *L'influence de la nature du ciment sur le comportement des mortiers vis-à-vis des attaques chimiques (acides et sulfatiques)*, Mémoire de magistère en génie civil, USTMB d'Oran, Algérie.
- [79] GHRICI, M. (2006) *Etude des propriétés physico Mécaniques et de la durabilité des ciments à base de pouzzolane naturelle*, Thèse de doctorat d'état en génie civil, USTMB d'Oran, Algérie.
- [80] KAID, N., CYR, M., JULIEN, S., KHELAFI, H. (2009) *Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance- based approach*, Construction and Building Materials, 23(12) : 3457–3467.
- [81] CHAID, R., JAUBERTHIE, R., BALI, A., ABADLIA, MT. (2004) *Résistances mécaniques et chimiques des bétons à base de pouzzolane naturelle*, 1er congrès international sur la technologie et la durabilité du béton, U.S.T.H.B, Alger, 35 p.
- [82] NF P 18 -508 : *Additions pour béton hydraulique – Additions calcaires - Spécifications et critères de conformité*.
- [83] HEIKAL, M., EL-DIDAMONY, H., MORSY, MS. (2000) *Limestone-filled pozzolanic cement*, Cement and Concrete Research, 30 (12): 1827-34.
- [84] KAKALI, G., TSIVILIS, S., AGGELI, E., BATI, M. (2000) *Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$* , Cement and Concrete Research, 30 (7):1073-7.

- [85] BONAVETTI, V.L., RAHHAL, V.F., IRASSAR, E.F. (2001) *Studies on the carboaluminate formation in limestone filler blended cements*, Cement and Concrete Research, 31 (6): 853-9.
- [86] LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E. (2003) *Mineral admixtures in mortars: effect of inert materials on short-term hydration*, Cement and Concrete Research, 33 (12): 1939-47.
- [87] AGARWAL, S.K., GULATI, D. (2006) *Utilisation of industrial wastes and unprocessed micro-fillers for making cost effective mortars*, Construction and Building Materials, 20, 999-1004.
- [88] TOPCU, I.B., BILIR, T., UYGUNOGLU, T. (2009) *Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete*, Construction and Building Materials, 23, 1947-1953.
- [89] KAVAS, T., OLGUN, A. (2008) *Properties of cement and mortar incorporating marble dust and crushed brick*, Ceramics – Silikàty, 52 (1): 24-28.
- [90] MENENDEZ, G., BONAVETTI, V., IRASSAR, E.F. (2003) *Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag*, Cement & Concrete Composites, 25: 61–67.
- [91] CARRASCO, M.F., MENENDEZ, G., BONAVETTI, V., IRASSAR, E.F. (2005) *Strength optimization of tailor-made cement with limestone filler and blast furnace slag*, Cement and Concrete Research, 35 (7) : 1324-31.
- [92] DE WEERDT, K., KJELSEN, K.O., SELLEVOLD, E., JUSTNES, H. (2011) *Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements*, Cement & Concrete Composites, 33 (1) : 30-38.
- [93] MESSAOUDENE, I. Thèse de Doctorat en cotutelle (INSA de Rennes et Université de M'sila) « *Formulation, Caractérisation et Durabilité des Matériaux Cimentaires aux Ajouts Minéraux Locaux* », Octobre 2012.