



Journal of Materials and Engineering Structures

Research Paper

Durabilité des ciments Portland composés de fillers de déchets industriels dans un milieu acide

Durability of Portland Cements Composed of Industrial Waste Fillers in an Acidic Environment

Ibrahim MESSAOUDENE^a, Mohammed EZZIANE^{b,}, Laurent MOLEZ^c*

^a *Laboratoire de Caractérisation et Valorisation des Ressources Naturelles, Université de Bordj Bou Arréridj, Algérie*

^b *Laboratoire Materiaux (LABMAT), Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, Algérie*

^c *Laboratoire Génie Civil Génie Mécanique (LGCGM), INSA de Rennes, France*

ARTICLE INFO

Historique de l'article :

Reçu : 31 mai 2018

Révisé : 14 octobre 2018

Accépté : 5 novembre 2018

Mots clés:

Durabilité

Acide sulfurique

Laitier

Marbre

Keywords :

Durability

Sulphuric acid

Slag

Marble

RESUME

Ce travail expérimental étudie la durabilité de mortiers réalisés avec un ciment Portland composé de fillers industriels : laitier granulé et poudre de marbre. Les échantillons sont conservés durant 12 mois dans l'acide sulfurique. L'évolution des phases cristallines est suivie par diffraction X et les minéraux sont observés au MEB. La microanalyse (EDS) qui lui est associée permet de confirmer leur composition chimique. Les résultats montrent qu'à une concentration de 0,05M, les hydrates du ciment (CSH, CH, ettringite) ne semblent pas affectés à l'intérieur de l'échantillon, le soufre est y totalement absent. En revanche, les mortiers exposés à une forte concentration (0,25M) en acide sulfurique développent un dépôt extérieur dense de gypse. Le mécanisme de l'attaque est principalement dû à l'action expansible du gypse.

ABSTRACT

This experimental work studies the durability of mortars made with Portland cement composed of industrial fillers: granulated slag and marble powder. Samples of normal mortar were exposed for 12 months to sulphuric acid. The evolution of crystalline phases was analyzed by XRD and minerals were observed by SEM. Microanalysis (EDS linked to SEM) confirms their chemical composition. For a low concentration of sulphate (0.05 mol/l), the results show that the hydrates of cement (CSH, CH, ettringite) seem unaffected in the interior of the sample where the sulphur is completely absent. However in the case of attack by a high concentration (0.25 mol/l) of sulphuric acid, samples develop a dense surface gypsum deposit. The mechanism of the attack is mainly due to the expansive action of gypsum.

* *Corresponding author. Tel.: +213 772154050.*

E-mail address: ezzmed44@yahoo.fr

1 Introduction

L'attaque du béton par les sulfates est un processus très complexe et plusieurs facteurs tels que, le type de ciment, le type de cation lié au sulfate, la concentration en sulfate, les ajouts minéraux utilisés et la période d'exposition peuvent affecter la résistance des bétons. Une grande variété de sulfates, provenant le plus souvent des sols, des eaux souterraines, de certaines nappes aquifères, des eaux d'infiltration ou des eaux de mer, peut entrer en contact avec le béton et réagir chimiquement avec les hydrates. Les sulfates représentent un risque majeur d'agression chimique pour le béton, ils sont la deuxième cause de la dégradation des ponts dans le monde après la corrosion des armatures [1].

La détérioration du béton due à l'attaque par les sulfates a suscité beaucoup plus d'attention comparée à tout autre attaque [2-9]. La modification de la structure des pores, due à la dissolution chimique ou à la précipitation, joue un rôle principal dans la cinétique de la détérioration. Il a été démontré que la peau du béton joue un rôle important dans la durabilité des matériaux cimentaires. Lorsqu'un mortier de ciment CEM I (ciment Portland artificiel) est exposé à l'acide sulfurique, une couche dense de gypse est formée. Cette couche est donc capable de retarder le processus de dégradation en agissant en tant que couche extérieure de protection. Le gypse existe également dans les pores et les fissures proches de la zone extérieure, indiquant que l'attaque est due à une cristallisation expansive. L'effet du pH des mélanges cimentaires est considéré comme un facteur important dans l'étude de l'agressivité des sulfates [10]. L'introduction du laitier de haut fourneau granulé broyé peut consommer une grande partie de portlandite fournie par le ciment Portland lors de son hydratation. Il réduit le pH du mélange et par conséquent améliore les résistances dans les milieux agressifs acides [11]. Aussi il a été montré que l'augmentation de la surface spécifique de 3500 cm²/g à 4200 cm²/g améliore les résistances mécaniques pour les mortiers et bétons contenant jusqu'à 30% de laitier (résistances comparables à celles d'un mortier témoin sans ajouts) [12,13], le béton est plus compact et donc moins perméable et résiste mieux aux attaques sulfatiques.

Récemment, l'utilisation de la poudre de marbre (PM) comme matériau de remplacement a été étudiée. Agarwal et Gulati [14] ont démontré que la présence de poudre de marbre dans la matrice cimentaire améliore la résistance à la compression au jeune âge. Topçu [15] 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 par m³ de béton). 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 est observée par l'incorporation de brique broyée (22%) en plus de la poudre de marbre [16]. 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% CaCO₃). 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.

Afin de réduire la consommation d'énergie et d'émissions de CO₂ et augmenter la production, les fabricants de ciment utilisent des additions minérales telles que le laitier, la pouzzolane et le calcaire [17]. C'est dans ce sens que cette partie expérimentale étudie la durabilité dans un milieu acide de mortiers réalisés avec des liants binaires et ternaires, composés de fillers de sous-produits industriels : laitier granulé et poudre de marbre. Les échantillons sont conservés pendant 1an dans deux solutions d'acide sulfurique de concentration 0,05M et 0,25M.

2 Préparation des différents mélanges de ciment

Trois liants ont été préparés en substituant une partie du ciment Portland par 30% d'ajouts (tableau 1). Tous les matériaux utilisés proviennent de l'Algérie. Le clinker Portland et le gypse (Cimenterie SCAEK-Ain-El-Kebira), le laitier granulé (sidérurgie d'El-Hadjar) et la poudre de marbre d'une unité industrielle de Bordj Bou Arréridj. L'analyse minérale et chimique de ces produits a déjà fait l'objet de publication [18-20]. Leurs compositions chimiques sont présentées dans le tableau 1. Les produits ont été concassés à une granulométrie inférieure à 1mm avant d'être soigneusement mélangés, puis quartés et préparés suivant les proportions arrêtées dans le tableau 2. Une désignation conforme à la norme NF EN 197-1 est donnée pour information.

Tableau 1 - Compositions chimiques du clinker, gypse, laitier et marbre (% massique)

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl-	PAF*
Clinker	21,97	4,62	5,13	65,50	1,39	0,57	0,08	0,32	0,0	-
Gypse	7.70	3.20	1.44	26.82	1.40	27.83	-	-	-	30.73
Laitier Granulé	38,52	5,13	1,93	40,20	3,75	1,53	-	0,40	0,03	-
Poudre de Marbre	0.13	0.11	0.04	57.67	0.17	-	0.05	-	-	41.81

*PAF : Perte au Feu

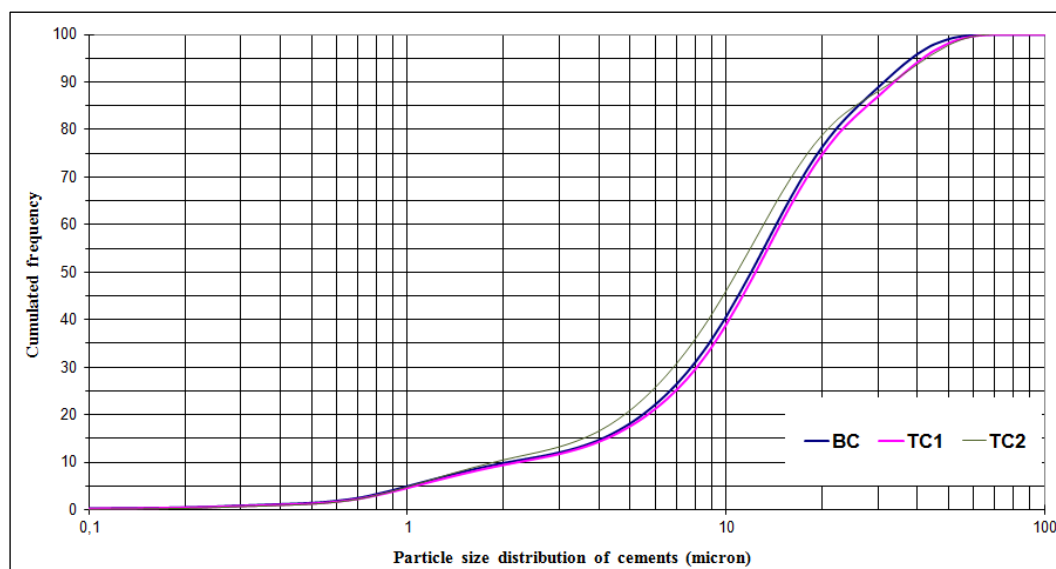
Tableau 2 - Composition des différents mélanges (% massique)

Mélanges	Clinker	Gypse	Laitier	Poudre de Marbre	NF EN197-1
BC	65	5	30	0	Liant Binaire CEM II/B-S
TC1	65	5	25	5	Liant Ternaire
TC2	65	5	20	10	Liant Ternaire CEM II/B-M(S, L)

Les mélanges ont été broyés au moyen d'un broyeur à boulets. Leur composition chimique est déterminée par Fluorescence X, tableau 3. La granulométrie des liants est inférieure à 70µm, avec une fréquence maximale autour de 11µm (figure 1).

Tableau 3 - Composition chimique des liants préparés (% massique)

Liant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl-
BC	24,87	5,33	4,77	58,81	2,36	2,20	0,36	0,06	0,00
TC1	23,03	4,85	3,93	58,16	2,22	2,79	0,40	0,13	0,02
TC2	20,75	4,38	3,69	57,30	2,35	2,29	0,37	0,10	0,04

**Fig. 1 – Granulométrie laser des liants**

L'analyse chimique montre la présence de l'anhydride sulfurique (SO₃) et des ions chlore à des teneurs respectivement inférieures à 4% et à 0,10%, conformément à la norme NF EN 197 1. On remarque que l'incorporation du laitier dans le ciment diminue le rapport CaO/SiO₂ (C/S) mais augmente les oxydes Al₂O₃ et Fe₂O₃, d'autre part l'effet de la poudre de marbre (ajout minéral inerte) est faible (figure 2).

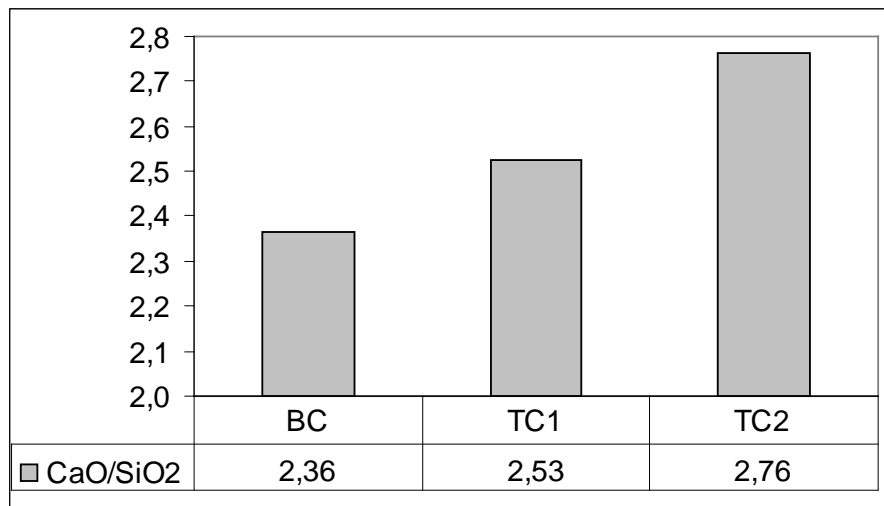


Fig. 2 – Evolution du rapport massique C/S en fonction du type de liant

3 Préparation et conservation des éprouvettes

Trois mortiers sont étudiés dans ce travail expérimental : mortier 1 à base du liant binaire BC, mortier 2 à base du liant ternaire TC1 et mortier 3 à base du liant ternaire TC2. Le mortier est réalisé conformément à la norme EN 196 1 (mortier normal : sable normalisé, eau/liant = 0,5 et ciment/sable = 1/3). La taille des éprouvettes retenue est 4x4x16 cm³. Les échantillons sont démoulés après 24h et conservés dans l'eau (20°C) pendant 30j, puis ils sont conservés en salle climatisée (50% d'humidité relative, 20°C) jusqu'à obtention d'une masse constante. Ensuite, ils sont immergés dans les deux solutions d'acide sulfurique de concentration 0,05M et 0,25M, les échantillons conservés dans l'eau de robinet servent de témoin et ceci pendant 1an. Les échantillons sont ensuite sortis des bains de conservation et mis à nouveau en salle sèche (32 jours) jusqu'à stabilisation des masses (les masses deviennent constantes) avant d'être testés.

4 Analyses minérale et chimique des échantillons conservés dans l'eau de robinet

L'analyse par diffraction X a été faite sur poudre de mortier passant en totalité au tamis de 50µm. Cette poudre est recueillie par broyage des cassures fraîches obtenues par fractures des éprouvettes. La composition minéralogique (figure 3) est pratiquement identique pour les trois types de mortiers : les produits d'hydratation du ciment (CSH et CH) et le quartz (Q) qui représente le sable. Une faible quantité de portlandite (CH) est observée pour tous les types de mortier. Ceci s'explique par la réaction pouzzolanique du laitier après 1an de cure dans l'eau. L'ettringite n'existe qu'à l'état de traces. Les diagrammes des mortiers 2 et 3 montrent des traces de calcite de marbre (C).

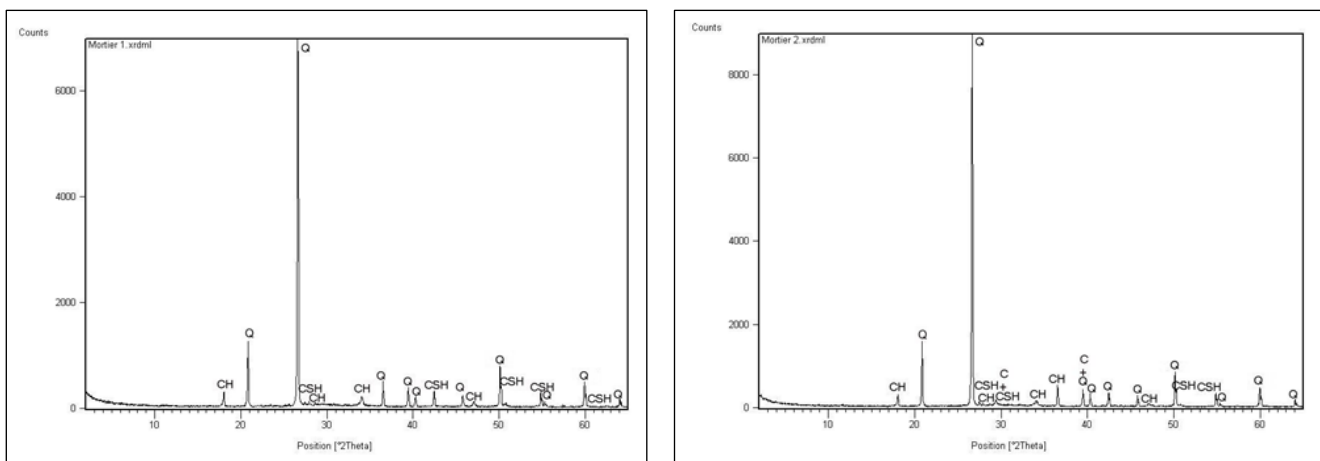


Fig. 3 – Diagrammes de diffraction X (rayonnement ka Cu) : à gauche mortier 1 et à droite mortier 2

On a quantifié de façon indirecte par analyses thermiques gravimétrique et différentielle (ATG et ATD) les quantités de portlandite et de calcite présentes dans chaque type de mortier (figures 4, 5 et 6). Les résultats confirment les intensités trouvées par diffraction X. Les analyses thermiques sont effectuées de 25°C à 950°C (rampe de 5°C/min). La perte de masse vers 430°C correspond à la décomposition de la portlandite suivant la réaction : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. La perte de masse vers 700°C correspond à la décarbonation de la calcite (CaCO_3) qui donne naissance à la chaux vive (CaO) suivant la réaction : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

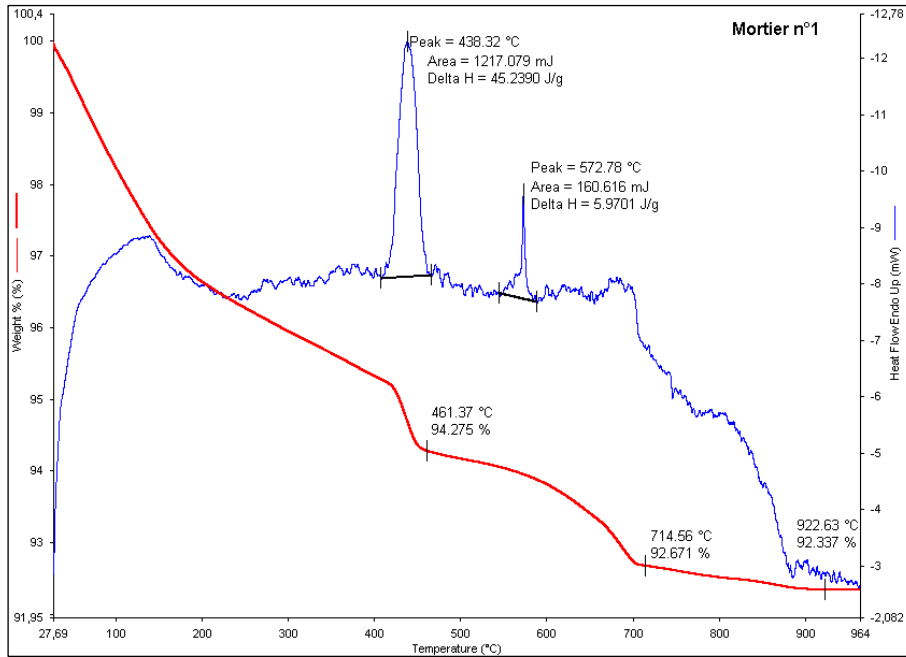


Fig. 4 – ATG & ATD de poudre du mortier 1

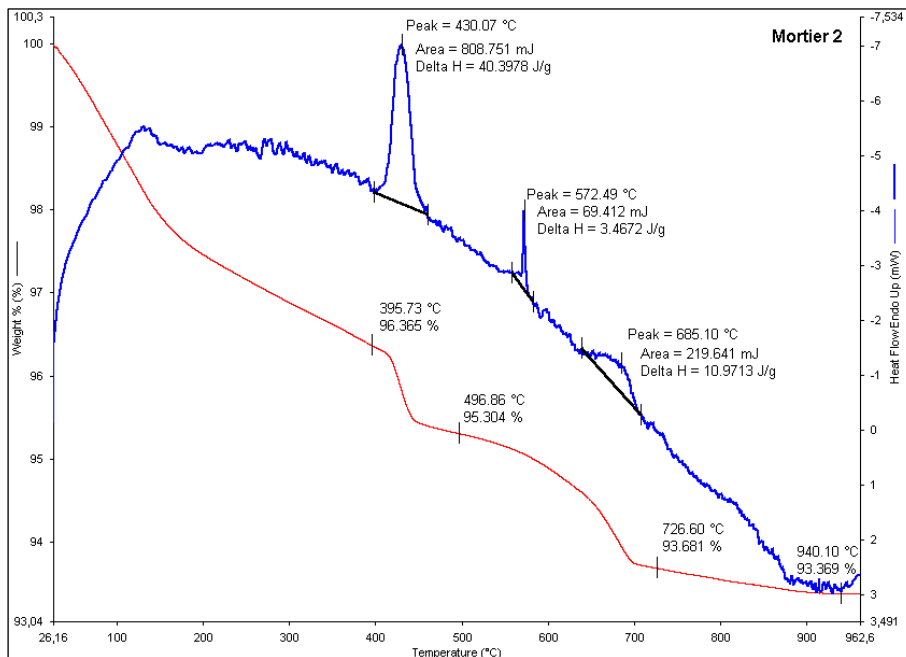


Fig. 5 – ATG & ATD de poudre du mortier 2

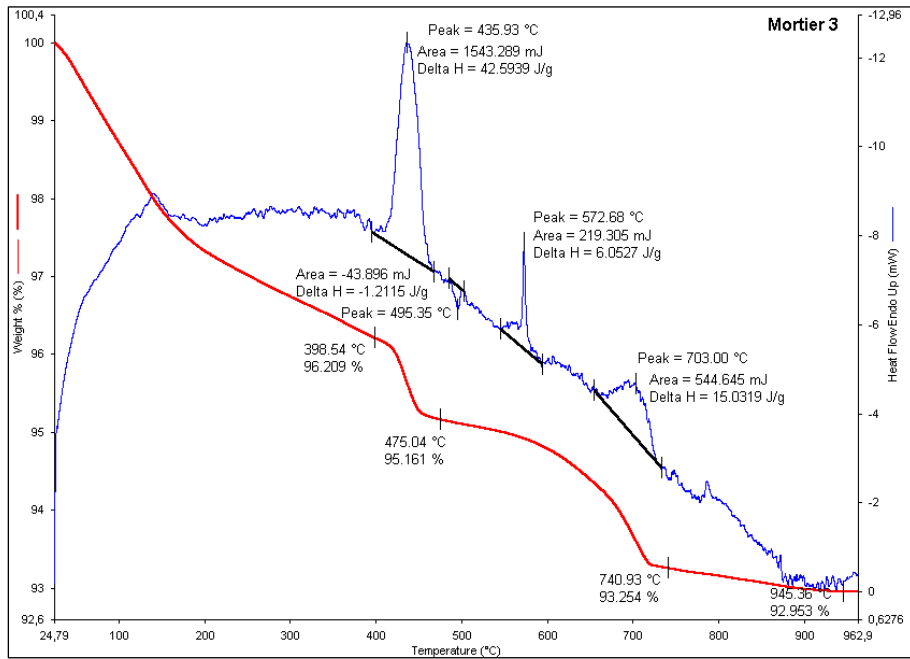


Fig. 6 ATG & ATD de poudre du mortier 3

En s'appuyant sur les masses molaires (atomiques), les quantités de portlandite et de calcite présentes dans chaque type de mortier sont présentées dans tableau 4. La valeur présentée correspond à la moyenne de trois essais. Les écarts-type constatés sont relativement faibles (inférieurs à 0.3). Le taux de calcite (CaCO₃) est nul pour le mortier 1, ceci est évident car il est à base du liant BC avec 0% de poudre de marbre.

Tableau 4 - Quantités de portlandite et de calcite dans les mortiers (% massique)

Type de mortier	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
Mortier 1	4	0
Mortier 2	4	4
Mortier 3	4	4

La microstructure interne a été observée au MEB, sur des cassures fraîches obtenues par fractures des éprouvettes, après 12 mois d'immersion dans l'eau de robinet. L'hydratation de la matrice cimentaire a conduit à la formation de gel C-S-H (sous formes mieux cristallisées), de faibles quantités de portlandite CH et de l'ettringite (fines aiguilles).

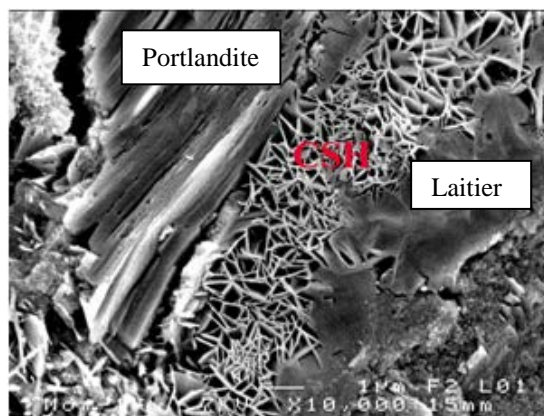


Fig. 7 – Observation des fractures de mortier 1 au MEB (réaction Laitier-Portlandite)

Un exemple des observations au MEB est présenté sur la figure 7. La photo met en évidence la formation de nouveaux cristaux C-S-H (en forme d'araignée) issus de la réaction pouzzolanique du laitier (sous forme granulée trempée avec une porosité fermée nettement apparente) avec la portlandite (plaquettes hexagonales) libérée lors de l'hydratation du ciment Portland. Ces observations confirment les analyses par diffraction X et thermo gravimétrique et différentielle.

5 Perte de masse et auscultation visuelle

Les pertes de masses stabilisées en salle sèche (HR = 50%) sur les masses initiales à la sortie des bains d'acide sulfurique sont déterminées suivant la formule $\frac{m(t) - m(i)}{m(i)} \%$; Où $m(t)$ est la masse au temps t et $m(i)$ est la masse initiale. Les masses des échantillons sont relevées dix (10) fois depuis la mise en salle sèche (1.5h, 3h, 6h, 12h, 24h, 48h, 96h, 192h, 384h et 768h), ceci correspond à 32 jours le temps final à la stabilisation des masses. La masse correspond à la moyenne de trois échantillons. Les écarts-type constatés sont relativement faibles (inférieurs à 1.2%)

La figure 8 présente la perte de masse pour les différents mortiers et pour un même bain. On observe une légère perte de masse des échantillons conservés dans le bain H_2SO_4 (0,05M). La perte observée (3 à 4%) est probablement due à la teneur en humidité et à la porosité des spécimens. En revanche, la perte est deux fois plus forte que pour l'autre solution (7 à 8%) dans le bain H_2SO_4 (0,25M), cela peut être expliquée par la dissolution des carbonates (calcite de marbre) dans un acide fort tel que l'acide sulfurique, ces carbonates redeviennent du CO_2 gazeux et le mortier devient alors, plus poreux.

L'auscultation visuelle des surfaces des échantillons (figure 9) montre que, dans le bain H_2SO_4 (0,05M), la surface des échantillons est légèrement corrodée. En revanche, dans le bain H_2SO_4 (0,25M), la surface des échantillons est fortement attaquée par l'acide, probablement, c'est une couche dense de gypse qui s'est formée et les grains de sable se retrouvent déchaussés.

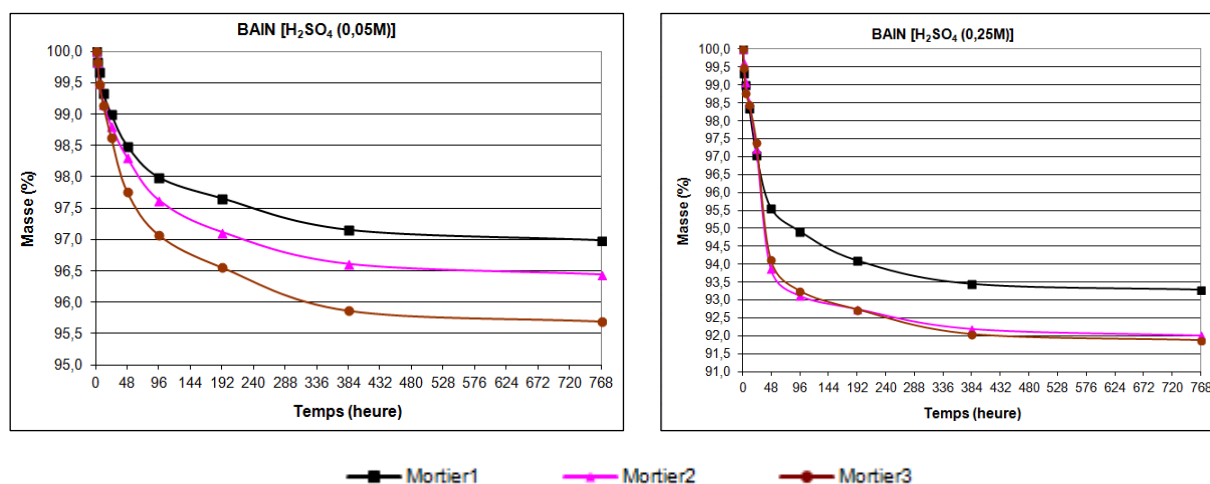


Fig. 8 – Perte de masse des différents mortiers pour 2 bains différents : à gauche 0,05M et à droite 0,25M



Fig. 9 – Observation visuelle de la surface des échantillons

6 Analyse de la surface par diffraction X

Les modifications à la surface de mortier qui était en contact avec la solution d'acide sulfurique avec une concentration de 0,25M sont examinées par diffraction X (DRX) en y effectuant un brossage léger. La matière recueillie est finement broyée, passant en totalité au tamis de 50 μ m. Les échantillons sont fortement dégradés avec des grains du sable déchaussés. Entre les grains de sable, la surface est couverte d'une couche blanche très dense. Comparativement aux mortiers conservés dans l'eau de robinet (figure 3), l'analyse par diffraction a confirmé la présence du quartz (Q) entouré par le gypse (G), comme indiqué par les grands pics sur le diagramme. Le reste est composé de calcite (C) comme indiqué par les pics de très faibles intensités (figure 10). A une concentration de 0,05M, il était difficile de gratter, la surface était peu altérée et donc n'a pas fait l'objet d'analyse.

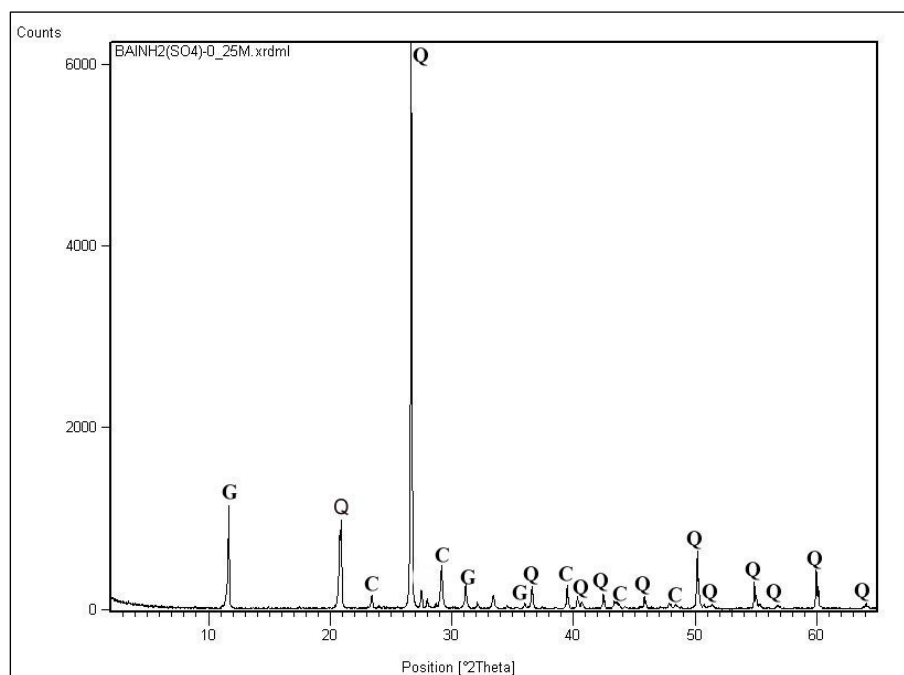


Fig.10 – Diagramme de diffraction X de la surface de mortier en contact avec l'acide sulfurique (0,25M) (rayonnement α Cu)

7 Profondeur d'alcalinité réduite

La profondeur de l'alcalinité réduite du mortier a été déterminée par pulvérisation avec une solution de phénol phtaléine (1g dans 100ml d'éthanol) sur les cassures fraîches des échantillons obtenues par flexion. Des photographies de la section examinée sont montrées dans la figure 11. Les échantillons conservés dans le même bain d'acide sulfurique ont la même profondeur d'alcalinité réduite : elle est nulle à une concentration de 0,05M et de l'ordre du millimètre à une concentration de 0,25M. Les valeurs de la profondeur de l'alcalinité réduite après 1an d'immersion dans les solutions de sulfates sont présentées dans le tableau 5. Rendell et Jauberthie [8] ont montré que la dureté Vickers sur la surface est en corrélation avec la profondeur d'alcalinité réduite.

Tableau 5 - Profondeur de l'alcalinité réduite (mm)

Mortier	H ₂ SO ₄ (0.05M)	H ₂ SO ₄ (0.25M)
Mortier 1	0	1
Mortier 2	0	1
Mortier 3	0	1

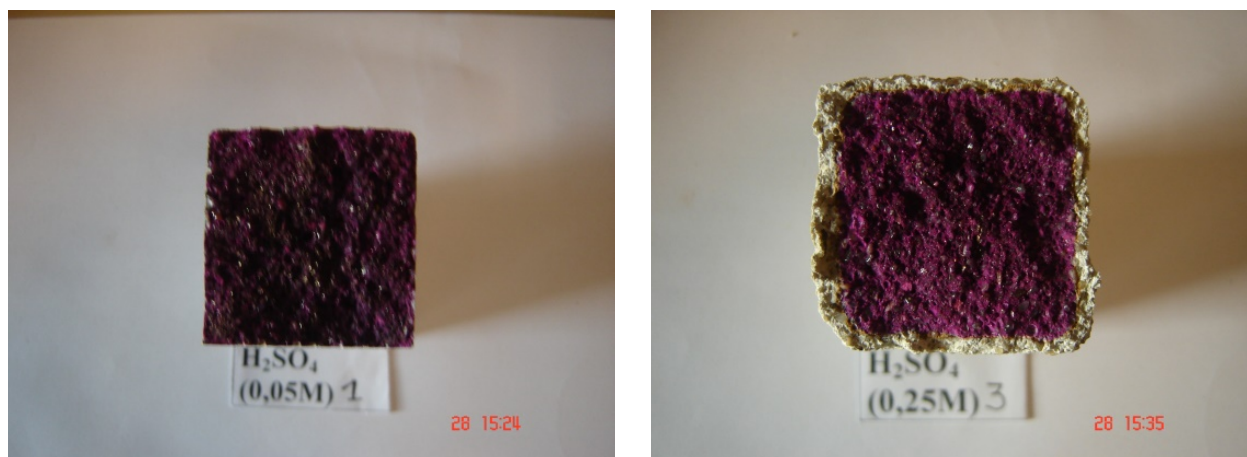


Fig. 11 – Profondeur de l'alcalinité réduite des mortiers

8 Résistances mécaniques

Les essais de flexion quatre points sont pratiqués avec un taux de chargement de 0,5 mm/min. Les essais de compression ont été pratiqués avec un taux de chargement de 0,25 mm/min. La valeur présentée correspond à la moyenne de trois éprouvettes. Les écarts-type constatés sont relativement faibles (inférieurs à 5.5)

La figure 12 présente les valeurs des résistances à la compression. Les résistances des échantillons exposés à l'acide sulfurique de concentration 0,05M sont plus grandes que celles des échantillons conservés dans l'eau, des hautes performances sont enregistrées. En revanche, pour une concentration 5 fois supérieure (0,25M), les résistances ont chuté de plus de 50%, toutefois elles sont acceptables (34MPa pour le mortier 1 et 28MPa pour le mortier 2 après 1 an sous une solution d'acide sulfurique) sauf pour le mortier 3 (22MPa). Le mortier 1 a la plus grande résistance (34MPa).

Pour les bains à forte concentration en acide sulfurique, l'attaque de surface entraîne une diminution de la section des éprouvettes. D'autre part, les grains de quartz se trouvant déchaussés vont provoquer un poinçonnement de l'échantillon : ces deux phénomènes contribuent à une diminution importante de la résistance en compression. Aussi, un ajout de 10% de fillers de marbre s'avère exagéré. Les carbonates (calcite de marbre) sont facilement solubles dans un acide fort tel que l'acide sulfurique, ces carbonates redeviennent du CO₂ gazeux et le mortier devient alors, plus poreux.

La figure 13 présente les valeurs des résistances à la traction par flexion 4 points obtenues pour les différents types de mortiers. Il est à noter la bonne corrélation avec la profondeur d'alcalinité réduite. Par rapport aux échantillons conservés dans l'eau, les résistances en flexion n'ont pratiquement pas changé. Pour les mortiers exposés à l'acide sulfurique, on note même une légère augmentation à une concentration de 0.05M. Cela est dû à l'effet de la couche de gypse qui recouvre la surface et qui sert de couche extérieure de protection [6]. Pour une concentration de 0,25M, on note une légère baisse de résistance de tous les mortiers sauf celle du mortier 1 (30% de laitier dans le ciment), toutefois ces résistances sont acceptables (entre 5 et 7MPa).

La figure 14 présente les courbes contraintes-déformations en compression des mortiers dans les différents bains de conservation. Les courbes mettent en évidence une meilleure résistance à la déformation (meilleure ductilité) quand le mortier est conservé dans l'eau (H₂O) ou dans les solutions d'acide sulfurique à une concentration de 0,05M, ce qui se traduit par une rupture graduelle. En revanche, la phase ductile diminue dans les bains à forte concentration (0,25M). L'énergie dissipée avant la ruine de l'échantillon, caractérisée par l'aire sous la courbe charges déplacements, est diminuée (tableau 6). Cela est en bonne corrélation avec les résistances mécaniques, la section des éprouvettes en contact avec l'acide sulfurique (0,25M) est diminuée. Le mortier devient fissuré et plus fragile.

Une comparaison qualitative des raideurs des courbes montre que le module d'élasticité des trois mortiers reste pratiquement inchangé à une concentration de 0,05M. En revanche, il diminue sensiblement, pour tous les mortiers exposés à une forte concentration (0,25M).

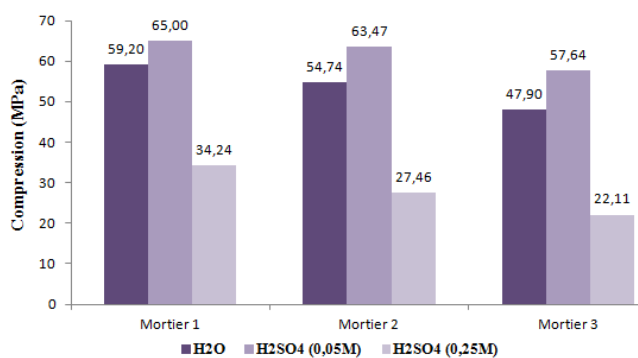


Fig.12 – Résistance à la compression

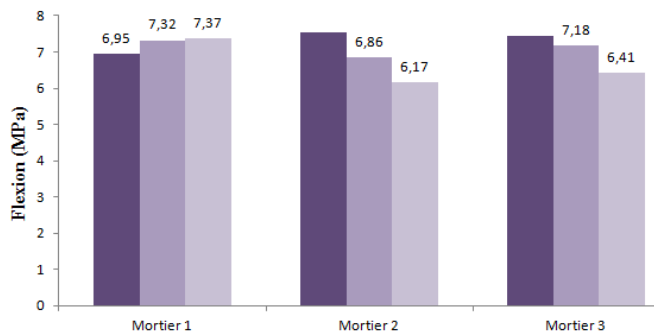


Fig. 13 – Résistance à la flexion

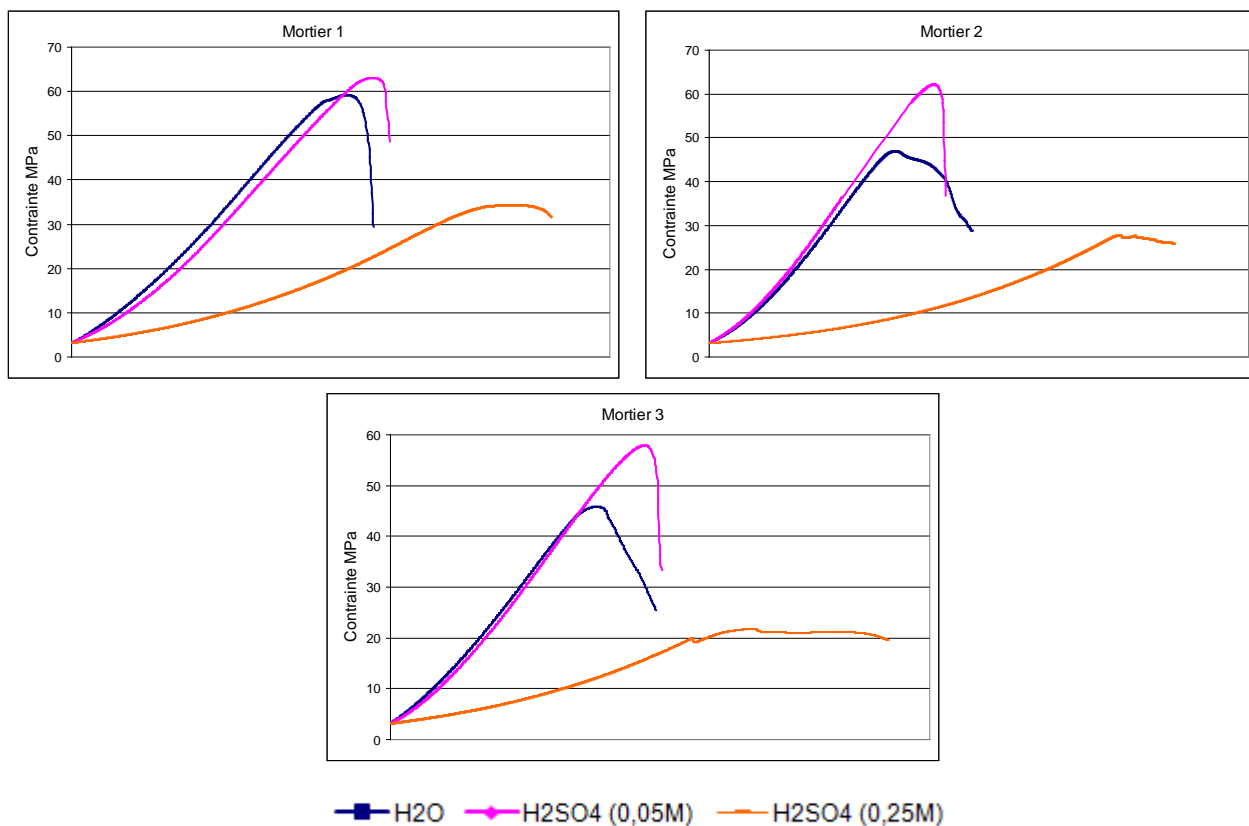


Fig. 14 – Courbes contraintes déformations en compression des mortiers

Tableau 6 - Aire sous la courbe charges déplacements (kN.mm)

Mortier	H ₂ O	H ₂ SO ₄ (0,05M)	H ₂ SO ₄ (0,25M)
1	53	56	47
2	53	54	45
3	43	49	42

9 Analyse par microscopie électronique

Les surfaces externes des échantillons exposés à l’acide sulfurique ont été examinées au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une microanalyse (EDS). Pour la surface exposée à une forte concentration (0,25M), la microanalyse confirme l’analyse par diffraction, la surface est fortement dégradée avec des grains de sable déchaussés. Entre

les grains de sable, la surface est couverte d'une couche très dense de gypse (figure 15). Même à une profondeur de plus d'un millimètre (environ 2mm), la quantité de soufre était considérable (figure 16). En revanche, le soufre est totalement absent à l'intérieur de l'échantillon (plus de 1mm) exposé à une concentration moins forte (0,05m) (figure 17).

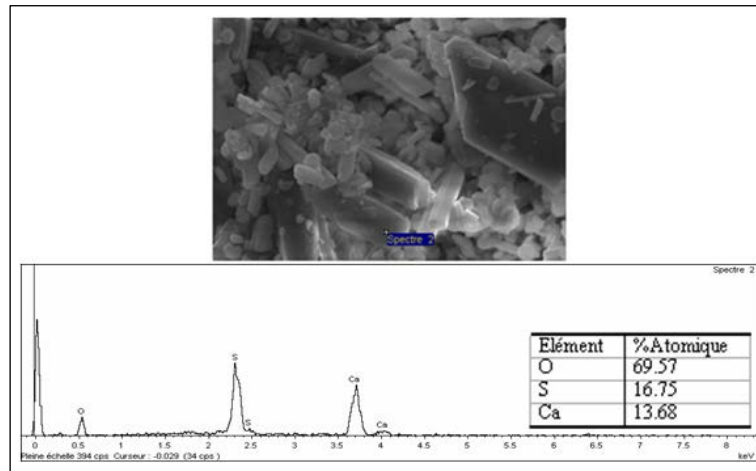


Fig. 15 – Observation et microanalyse de l'extérieure de la surface attaquée par l'acide sulfurique (0,25M)

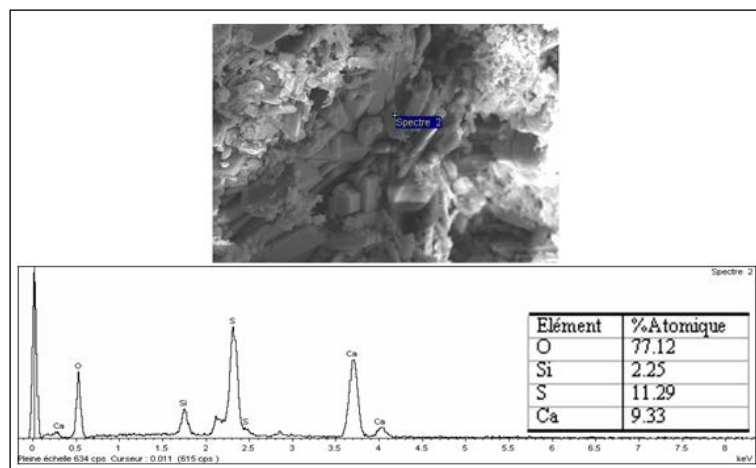


Fig. 16 – Observation et microanalyse de l'intérieure de la surface attaquée par l'acide sulfurique (0,25M) à + de 1mm

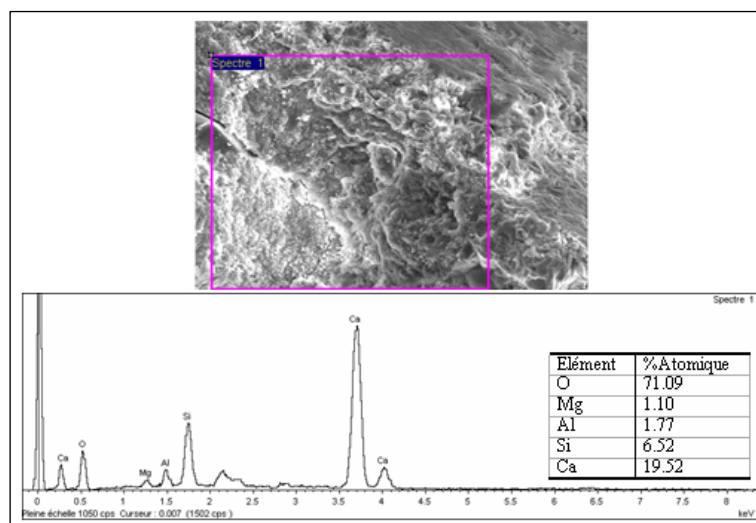


Fig. 17 – Observation et microanalyse de l'intérieur de l'échantillon attaqué par l'acide sulfurique (0,05M) à + de 1mm

10 Discussion

La peau du béton joue un rôle important dans la durabilité des matériaux de ciment. En considérant l'impact de la surface substantielle sur la migration de solution dans un mortier, on doit considérer deux facteurs ; premièrement la variation des propriétés matérielles à la surface et deuxièmement le mécanisme de blocage induit par l'écoulement d'un fluide. Pendant qu'un écoulement soutenu par l'eau se déplace dans le béton, une réduction de perméabilité du matériau se produit. Le mécanisme du blocage peut être attribué au dépôt chimique, au gonflement du gel et au blocage physique causé par le déplacement des solides emportés par le fluide. Hearn et Morley [21] ont identifié que la dissolution et les dépôts chimiques ont une influence importante sur les changements de perméabilité du matériau. Krejjer [22-24], Emerson [25] et Mehta et Manmohan [26] ont discuté la nature non homogène de la peau externe du béton ; les changements dans le rapport Eau/Ciment, dans le rapport Ciment/Sable et de la porosité livrent la surface aux conditions de traitement extérieure. L'influence du traitement a été observée dans des travaux précédents [27] où l'effet de l'attaque chimique sur l'absorption extérieure a été examiné. Dans ces essais, l'absorption extérieure était mesurée par capillarité, avant et après une période d'exposition. Il a été constaté qu'un mortier mal traité (compacité et résistance faibles) immergé dans l'acide sulfurique tend à exhiber une augmentation de l'absorption extérieure relativement aux mortiers bien traités d'un ciment Portland ordinaire.

Une concentration forte (0,25M) en acide sulfurique cause à un dépôt dense de gypse. Cependant, on note que le gypse est déposé aux profondeurs (jusqu'à 2mm) dans les fissures et les vides. Un tel mécanisme de l'attaque est provoqué par la production du gypse expansible responsable de l'ouverture progressive de la structure du matériau par dislocation de sa surface. L'attaque de surface entraîne une diminution de la section des éprouvettes. D'autre part, les grains de quartz se trouvant déchaussés vont provoquer un poinçonnement de l'échantillon : ces deux phénomènes ont contribué à une diminution importante de la résistance en compression, surtout pour le mortier à base d'un ciment avec ajout de 10% de filler de marbre (mortier 3), cela peut être expliquée aussi, par la dissolution de la calcite de marbre en présence d'un acide fort tel que l'acide sulfurique. En revanche, les échantillons exposés à une concentration moins forte (0,05M), les résistances en compression n'ont pas varié, des hautes performances sont enregistrées. Cela confirme qu'à de faible concentration en acide sulfurique, la couche de gypse joue un rôle de protection extérieure des bétons.

11 Conclusions

Les mortiers exposés à une forte concentration (0,25M) en acide sulfurique développent un dépôt extérieur dense de gypse. Le mécanisme de l'attaque est principalement un phénomène extérieur, l'action expansible du gypse est responsable de l'ouverture progressive de la structure du matériau par dislocation de sa surface. Pour une concentration de 0,05M, le microscope électronique MEB couplé à la microanalyse prouve que le soufre est pratiquement inexistant dans la matrice des mortiers. Pour viser une durabilité meilleure en milieu sulfurique à des concentrations supérieures à 0,05M, les quantités de filler de marbre et de laitier seront limitées à 5% et entre 25 et 30%, respectivement. Pour optimiser cette durabilité, la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment doit être entièrement consommée par l'effet pouzzolanique : le laitier doit être en quantité suffisante et le délai suffisant à cause d'une cinétique de réaction lente. D'autre part, le filler de marbre qui joue un rôle important sur la compacité, son dosage devra être limité à 5%. Ces résultats rejoignent ceux de Menendez [28], Carrasco [29] et De Weerd [30] obtenus avec du filler calcaire.

REFERENCES

- [1]- L. Divet, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Réf. 4447, 240 (2002) 87-94.
- [2]- O.S.B. Al-Amoudi, Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement Concrete Comp.* 24 (2002) 305-316. doi:10.1016/S0958-9465(01)00082-8
- [3]- M. Santhanam, M. Cohen, J. Olek, Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. *Cement Concrete Res.* 36 (12) (2006) 2132-2137. doi:10.1016/j.cemconres.2006.09.011
- [4]- R. Jauberthie, I. Robu, CH. Lanos, FX. Mortreuil, J-P. Camps, Caractérisation par diffraction X de l'attaque superficielle de pâtes de ciment en milieu sulfatique. *J. Phys IV*, 8 (1998) 519-523. doi:10.1051/jp4:1998566
- [5]- R. Jauberthie, CH. Lanos, M. Temimi, M. Laquerbe, F. Rendell, Concrete damage due to sulphate attack. In: *Proceedings of Second International Conference on Concrete under Severe Conditions*, Tromso, Norway, vol. 1, London E and FN Spon, (1998) 232-241.
- [6]- R. Jauberthie, M. Laquerbe, F. Rendell, Dégradation de mortiers sous différents milieux sulfatiques. *Annales du*

- Bâtiment et des Travaux Publics, 4 (1999) 21- 28.
- [7]- F. Rendell, R. Jauberthie, J-P. Camps, The influence of surface absorption on sulphate attack. In: Proceedings of Creating with Concrete, Concrete Durability and Repair Technology, Dundee, London, 1999, pp. 197-208.
- [8]- F. Rendell, R. Jauberthie, The deterioration of mortar in sulphate environments. *Constr. Build. Mater.* 13 (1999) 31-8. doi:10.1016/S0950-0618(99)00031-8
- [9]- R. Jauberthie, F. Rendell, Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. *Cement Concrete Res.* 33 (2003) 85-91. doi:10.1016/S0008-8846(02)00929-8
- [10]- H.T. Cao, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian, The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. *Cement Concrete Comp.* 19 (2) (1997) 161-71. doi :10.1016/S0958-9465(97)00011-5
- [11]- D. Achoura, B. Redjel, R. Jauberthie, C. Lanos, Influence des conditions de maturation sur les comportements physico-chimique et mécanique des mortiers à base de laitier granulé en substitution partielle au ciment. *Mater. Tech.* 96 (2008) 189-99. doi:10.1051/mattech/2009002
- [12]- A. Nacéri, I. Messaoudene, The chemical and physical effects of the granulated blast furnace slag on concrete compressive strength. *World J. Eng.* 3(3) (2006) 43-51.
- [13]- A. Nacéri, I. Messaoudene, Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier. *Lebanese Sci. J.* 7 (2) (2006) 85-96.
- [14]- S-K. Agarwal, D. Gulati, Utilization of industrial wastes and unprocessed micro-fillers for making cost effective mortars. *Constr. Build. Mater.* 20 (2006) 999-1004. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.06.009
- [15]- IB. Topçu, T. Bilir, T. Uygunoglu, Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete. *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1947-1953. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.09.007
- [16]- T. Kavas, A. Olgun, Properties of cement and mortar incorporating marble dust and crushed brick. *Ceramics–Silikâty* 52 (1) (2008) 24-28.
- [17]- S. Kenai, W. Soboyejo, A. Soboyejo, Some engineering properties of limestone concrete. *Mater. Manuf. Proc.* 19 (5) (2004) 949-61. doi :10.1081/AMP-200030668
- [18]- I. Messaoudene, R. Jauberthie, L. Molez, A. Nacéri, Formulation, caractérisation des mortiers à base de sable de dune et de ciments aux ajouts minéraux locaux. In : Proceedings of the Colloque E3D, Alexandrie 28-31 mars 2010.
- [19]- I. Messaoudene, L. Molez, D. Rangeard, R. Jauberthie, A. Nacéri, Mortiers à base de sable pliocène et de ciments aux ajouts : fillers de déchets industriels et cendres volcaniques. *Matér. Tech.* 100 (5) (2012) 377-386. doi:10.1051/mattech/2011131
- [20]- I. Messaoudene, R. Jauberthie, L. Molez, A. Nacéri, Ecological and economical mortars made with dune sand and cements in combination with local mineral additions. *Agric. Eng. Int. CIGR J.* 12 (3) (2010) 38-47.
- [21]- N. Hearn, C.T. Morley, Self-sealing properties of concrete. *Mater. Struct.* 30 (1997) 404-411. doi:10.1007/BF02498563
- [22]- P.C. Kreijer, The skin of concrete composition and properties. *Mater. Constr.* 17(4) (1984) 275-283. doi:10.1007/BF02479083
- [23]- P.C. Kreijer, The skins of concrete - research needs. *Mag. Concrete Res.* 39 (140) (1987).
- [24]- P.C. Kreijer, Inhomogeneity in concrete and its effect on degradation: a review of technology. Protection of concrete. In: Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, 1990.
- [25]- M. Emerson, R.K. Dhir, J.W. Green, Mechanisms of water absorption by concrete. In: Conference Proceedings edition: Creating with concrete, Dundee, 1999, pp. 689-700.
- [26]- P.K. Mehta, D. Manmohan, Pore size distribution and permeability of hardened cement paste. In: Proceedings of the 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, 1980, pp. 1-6.
- [27]- F. Rendell, R. Jauberthie, J-P Camps, The influence of surface absorption on sulphate attack. In: Conference Proceedings edition: Creating with concrete, Dundee, 1999.
- [28]- G. Menendez, V. Bonavetti, EF. Irassar, Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement Concrete Res.* 25(1) (2003) 61-67. doi:10.1016/S0958-9465(01)00056-7
- [29]- M.F. Carrasco, G. Menéndez, V. Bonavetti, EF. Irassar, Strength optimization of “tailor-made cement” with limestone filler and blast furnace slag. *Cement Concrete Res.* 35(7) (2005) 1324-1331. doi:10.1016/j.cemconres.2004.09.023
- [30]- K. De Weerd, K.O. Kjellsen, E. Sellevold, H. Justnes, Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cement Concrete Comp.* 33(1) (2011) 30-38. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006