

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI – OUZOU

DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL

MEMOIRE DE MAGISTERE

SPECIALITE : Génie civil

OPTION : Structure et Matériaux

Présenté par

Melle TOUZOUTI Kamila

Thème

***Introduction aux nanociments
et nanobétons***

Devant le jury composé de :

M^f MEDDAHI Amar	Professeur	U. de Boumédés	Président
Dr AIT AIDER Hacéne	Maitre de conférences A	UMMTO	Rapporteur
M^f DAHMANI Lahlou	Professeur	UMMTO	Examineur
M^f KACHI Mohand	Professeur	UMMTO	Examineur

Remerciements

Qu'il me soit permis de présenter ici mes remerciements à tout un petit monde de personnes qui ont rendu possible la présente étude , et qui ont contribué à son élaboration sous quelques formes que se soit.

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à mon Promoteur Monsieur AIT-AIDER Hacéne qui, malgré les prérogatives qui sont siennes, a accepté sans réserve, de diriger cette **thèse**. Il s'y est grandement impliqué par ses directives, ses remarques, et suggestions, mais aussi par ses encouragements dans les moments clés de son élaboration.*

Mes remerciements s'étendent également à mes amis (es) et camarades, qui ont toujours été présents, toujours prêt à me renseigner et à me conseiller bien judicieusement, à tout moment du jour et de la nuit, un grand merci à vous.

Mes remerciements vont également à Monsieur AMIROUCHE responsable du laboratoire de chimie de l'université de HASNAOUA, sans qui, je n'aurais pas pu découvrir l'infiniment petit de la matière à savoir « le béton », je tiens aussi à remercier tous les ingénieurs du laboratoire de construction de travaux public « LCTP » d'Alger. Je remercie Monsieur BOUCHAKOUR Kamel directeur du laboratoire des travaux publics de Tizi-Ouzou, qui m'a autorisée à assister aux différents essais, je finis par remercier le responsable du laboratoire de Génie Mécanique, qui m'a autorisé à effectuer l'opération de polissage des différents échantillons du béton.

Merci, à tout ce beau monde, qui ont eu, l'amabilité de discuter avec nous certains points de mon étude, leurs remarques pertinentes m'ont permis de comprendre certains aspects liés aux nanobétons.

*Je ne manquerai pas non plus de dire un grand merci aux membres de jury qui ont accepté, sans réserve aucune, d'évaluer cette **thèse** à sa juste valeur, et de me faire part de leur remarque surement pertinentes qui, avec un peu de recul, contribueront, sans nul doute, au perfectionnement de ce présent travail.*

Dédicaces

Je dédie cet événement marquant de ma vie à ma mère, à mon adorable mère, à celle qui est toujours présente et continue de l'être pour faire mon bonheur. Merci pour t'être sacrifiée pour que tes enfants grandissent et prospèrent. Merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de l'âge, de la santé, de la vie, au bien-être de tes enfants. Enfin ! Merci tout simplement d'être... ma mère.

A mon père, celui qui m'a toujours encourager et soutenu dans mes durs moments.

A mon frère Samir qui m'a beaucoup aidé et surtout soutenu.

A ma sœur Imane qui ne me laisse jamais tomber.

A mes chers grands parents.

A la mémoire de mes grands parents paternels et mon cher cousin Hamid, disparu trop tôt. J'espère que, du monde qui est le leur maintenant, ils apprécient cet humble geste comme preuve d'amour de ma part, moi qui ai toujours prié pour le salut de leurs âmes. Puisse Dieu, le tout puissant, les avoirs en sa sainte miséricorde !

A tous mes oncles et tantes

A ma tata Fatiha. H, je te dis merci pour tout ce que tu m'as donné.

A tous mes cousins et cousines que j'aime très fort.

A mes adorables amis (es) qui sont ma deuxième famille (Camélia, Meriem, Aldjia, Fadila, Karim, Lamine, Ghany, Aziz, Sofiane, les deux Djamel, Mouloud, et Akli et tous les autres).

Kamila

Enfin, j'espère du fond du cœur que tout ce petit monde, trouve ici un mot de reconnaissance, et que chacun se reconnaisse en ce qui le concerne. J'espère aussi que l'effort déployé dans le présent travail réponde aux attentes des uns et des autres.

*Je suis, néanmoins, seule et unique responsable des oublis, des lacunes et des faiblesses que puisse contenir la présente étude. Ceci étant, les propos contenus dans cette **thèse** n'engage que ma propre responsabilité.*

kamila

RESUME

Si « le » béton est toujours un mélange de granulats, de liant et d'eau, sous le mot « béton » se cache en réalité une multitude de matériaux d'usages différents. Un béton de voussoir n'est pas un béton de chape et encore moins un béton architectonique de façade. Résistance, densité, aspect, maniabilité sont les principales caractéristiques qu'il faut adapter à l'usage. Formuler un béton pour atteindre ces caractéristiques, c'est d'abord maîtriser l'art du mélange de grains, de liquide et d'adjuvants. Cette maîtrise repose sur un mélange de bases théoriques solides, d'approches semi-empiriques et sur le bilan raisonné d'une très grande pratique, de ce fait, les matériaux cimentaires sont – et de loin – les matériaux les plus utilisés au monde. Ce sont essentiellement eux qui façonnent notre environnement. Voies de circulation, ouvrages d'art et d'assainissement, bâtiments de toute nature, édifices historiques, rien n'échappe à leur omniprésence. Comprendre et maîtriser leur mécanique et leur physicochimie constitue un des enjeux majeurs du développement durable.

Cette étude nous a permis d'apporter les explications sur les avancées actuelles des nanomatériaux tout en rappelant les principes et les différents phénomènes d'hydratation du ciment, en particulier celui de Portland, celui-ci nous a permis la connaissance des différents constituants du ciment, ainsi que ses mécanismes d'hydratation. Notre curiosité nous a commandé d'aller plus dans les détails, ce qui nous a conduits à étudier la structure du matériau béton à l'échelle nano, en l'occurrence, le comportement mécanique et rhéologique de la pâte de ciment. Dans notre étude, le caractère multi-échelle de la microstructure des matériaux cimentaires est approfondi. On peut y découvrir comment cette microstructure évolue dans le temps et, surtout, d'effectuer une comparaison entre la microstructure d'un béton ordinaire et celle des bétons à ultra haute performance et des nanobétons, ainsi comment elle est corrélable aux performances mécaniques. Cette présentation est également une initiation aux « nanociments, et nanobétons », ces automates cellulaires qui permettent, d'une part, de comprendre les phénomènes collectifs qui accompagnent l'hydratation et, d'autre part, de prédire avec un réalisme surprenant – pour autant que les données de départ soient les bonnes – le développement de la microstructure, et des propriétés mécaniques.

Lors de cette étude, une analyse par microscopie électronique à balayage « MEB » a été faite. Cette procédure de caractérisation s'applique principalement aux pâtes de ciment. Elle permet d'obtenir des informations sur la distribution spatiales des différentes phases de la pâte de ciment (porosité, anhydres, et hydrates). Cette procédure peut aussi être utilisée pour caractériser d'un point de vue qualitatif le matériau « béton », elle permet alors de visualiser de manière comparative la microstructure de ce matériau.

Enfin, évoluer la relation avec des aspects du développement durable, et les exigences de l'heure en termes de résistance, durabilité, économie, et énergie seront bien entendu mises en exergue.

Mots clés : Nanomatériaux, résistance, béton, et développement durable.

ABSTRACT

If the concrete is always a mixture of aggregates, binder and water, under the word "concrete" actually hides a multitude of materials of different uses. A voussoir concrete is not a concrete screed and even less concrete architectural façade. Strength, density, appearance, handling are the main characteristics that must be adapted for use. Formulate concrete to achieve these characteristics, first master the art of mixing grain, liquid and additives. This control is based on a mixture of theoretical solid, semi-empirical approaches and the reasoned assessment of a very large practice; therefore, cementitious materials are - by far - the most widely used materials in the world. These are basically the ones who shape our environment. Roads, bridges and sanitation, buildings of all kinds, historical buildings, nothing escapes their omnipresence. Understand and control their mechanical and physical chemistry is one of the major challenges of sustainable development.

This study has allowed us to provide explanations of the current advanced nanomaterials while recalling the principles and the various phenomena of hydration of cement, in particular that of Portland, it has allowed us the knowledge of the various constituents of the cement and its hydration mechanisms. Our curiosity has commanded us to go into more detail, which led us to study the structure of concrete material at the nanoscale, ie, the mechanical and rheological behavior of cement paste. In our study, the multi-scale microstructure of cementitious materials is extensive. You can discover how the microstructure evolves over time and, above all, to make a comparison between the microstructure of a plain concrete and the concrete ultra high performance and nanobétons and how it is correlated to the mechanical performance. This presentation is an introduction to "nanociments and nanobétons", these cellular automata that allow, on one hand, to understand the collective phenomena that accompany hydration and, secondly, to predict with surprising realism, for provided that the initial data are good - the development of the microstructure and properties mechanical.

In this study, an analysis by scanning electron microscopy "MEB" was made. This characterization procedure applies mainly to cement pastes. It provides information on the spatial distribution of the different phases of the cement paste (porosity, anhydrous and hydrates). This procedure can also be used to characterize a qualitative point of view the material "concrete", it then allows a comparative view of the microstructure of the material.

Finally, change the relationship with aspects of sustainable development, and current requirements in terms of strength, durability, economy, and energy will of course be highlighted.

Key words: Nanomaterials, strength, concrete, and Sustainable Development

Sommaire

➤ Introduction générale

Chapitre I : Principe d'hydratation du ciment

Introduction

1.1 Principe d'hydratation du ciment.....1

1.1.1 Ciment Portland : un liant hydraulique

➤ Rappel historique

➤ Définition

1.1.2. Composition chimique du ciment Portland

1.2 Principe d'hydratation selon le Chatelier.....4

1.2.1. Hydratation des silicates de Calcium

➤ Réactions d'hydratation des silicates

1.2.2. Hydratation des aluminates en présence de sulfate de calcium

1.3 Comportement mécanique de la pate de ciment.....13

1.3.1. Généralités sur les matériaux cimentaires

1.3.2. Structure de la pâte de ciment durcie et échange avec l'environnement

1.3.3. Les caractéristiques du ciment Portland

1.3.3.1. Prise

1.3.3.2. Durcissement

➤ Prise et durcissement des constituants du clinker

1.3.3.3. Finesse du ciment (finesse de Blaine)

1.3.3.4. Résistance mécanique du gel de ciment

1.3.3.5. Le retrait

1.3.3.6. Chaleur d'hydratation

1.3.3.7. Résistance à la compression

1.3.3.8. Effet de la lixiviation sur le comportement mécanique du mortier

➤ Mécanismes physico-chimiques de la lixiviation

➤ Effets de la lixiviation sur le comportement en compression et traction du mortier

I.4 Structuration et rhéologie des matériaux cimentaires.....25

I.4.1. Essais sur les propriétés du ciment

I.4.1.1. Consistance normalisée de la pâte de ciment

I.4.1.2. Temps de prise

I.4.1.3 Stabilité de volume

- *Ouverture d'aiguille causée par cuisson à 10 mm.*

Chapitre II : L'incorporation des ajouts minéraux

Introduction

II.1 Définition et classification des nanomatériaux.....34

II.1.1 Définition

II.1.2 Classement des nanomatériaux

II.2 Procédé de Fabrication des nano matériaux.....38

II.3 Enjeux économiques.....40

II.4 La nano métrologie.....41

II.4.1 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

II.4.1.1 Atomes et énergie de surface

II.5 Description de quelques travaux déjà réalisés.....44

II.5.1 Ciment et béton, Nano science et Nanotechnologie

- *Introduction*

II.5.2 C-S-H et C-S-H Composites

II.5.2.1 Silicate de Calcium Hydraté (C-S-H)

II.5.2.1.1 Formation et propriétés

II.5.2.1.2 Modèles nano structuraux des C-S-H

II.5.2.1.3. Propriétés mécaniques

II.5.2.2 Ingénierie des C-S-H à base de nanocomposites

II.5.2.2.1 Contexte

II.5.2.2.2 Surface d'adsorption et greffage de polymères aux emplacements de défaut

II.5.2.2.3 Intercalation des espaces intercalaires entre les feuilles de C-S-H

II.5.2.2.4. Hybrides et liaison covalente de polymères avec des C-S-H

II.5.2.2.5. Propriétés mécaniques et la durabilité des nanocomposites C-S-H

II.5.3 Nanotube de carbone /Ciment et matériaux composites

II.5.3.1 Propriétés mécaniques du béton

II.5.3.2 Fibres et renforts nanotubes

II.5.3.3 Développement et les propriétés du CNT/OPC composites

II.5.3.3.1 Dispersion du CNT

II.5.3.3.2 Propriétés des Composites

II.5.3.3.3 Interactions entre OPC et CNT

II.5.4 Technologie des nanoparticules

II.5.4.1 Contexte

II.5.4.2 Nanoparticules dans le ciment et béton

II.5.4.3 Recherche sur l'étude des nanoparticules « A » cas CaO_3

II.6 Facteurs économiques et relatifs affectant l'application de la nanotechnologie au béton.....57

II.6.1 Acceptation de la nanotechnologie dans l'industrie de la construction

II.6.2 Auto-assemblages très résistants

II.6.2.2 Des matériaux soucieux de leur apparence

II.6.3 Comment la nanotechnologie peut changer l'industrie du béton ?

II.6.3.1 Travail expérimental

II.6.3.1.1 Matériaux

II.6.3.1.2 Ciment Portland Ordinaire (OPC)

II.6.3.1.3 Fumée de silice

II.6.3.1.4 Nano Silice

II.6.3.1.5 Superplastifiant de base de naphthalène de Superplasticité

II.6.3.1.6 Granulats :

II.6.3.1.6.1 Conception du mélange de béton avec et sans nanoparticules

II.6.3.2 Procédé de mélange

II.6.3.3 Méthode d'essai

II.6.4 La microscopie électronique à balayage « MEB »

II.6.5 La diffraction en rayon X

II.6.6 Analyse et discussion des résultats d'essai

II.6.6.1 Résistance à la compression

II.6.6.2 La microstructure

Chapitre III : Les nanobétons

Introduction

III.1 Les bétons aux nouvelles performances.....70

III.1.1 Les Bétons à Hautes Performances « BHP »

III.1.1.1 Définition des BHP

III.1.1.2 Formulation, constituants et essais

III.1.1.3 Les étapes de la formulation

III.1.1.4 Optimisation de la formulation d'un BHP

- *Les fumées de silice*

- *Quelques exemples de formulation pour 1 m³ de BHP*

III.1.1.5 Avancées récentes

III.1.1.6 Propriétés physico-chimiques et mécaniques des BHP

III.1.1.7 Performances des BHP

III.1.1.8 Association de bétons et d'armatures à hautes performances

III.1.1.9 Atouts des BHP

III.1.1.10 Analyse économique

III.1.1.11 Principaux domaines d'application

- *Traduction des performances mécaniques des BHP*

III.1.2 Les bétons autoplaçants

III.1.2.1 Propriétés des BAP

III.1.2.2 Principe de formulation des BAP

III.1.2.3 Fabrication et transport

III.1.2.4 Mise en œuvre des BAP sur chantier

III.1.2.5 Domaines d'utilisation privilégiés des BAP

III.1.2.6 Précautions pour l'emploi des BAP

III.1.2.7 Les atouts des BAP

III.1.2.8 Atouts des BAP pour la réalisation des parements

III.1.2.9 Contrôle des BAP

III.1.2.10 Le projet national Français BAP

III.1.3 Les bétons fibrés

III.1.3.1 Généralités

III.1.3.2 Les différents types de fibres

III.1.3.3 Les caractéristiques et les propriétés des fibres

III.1.3.4 Le rôle des fibres

III.1.3.5 Les atouts des fibres

III.1.3.6 Les domaines d'application des bétons fibrés

III.1.3.7 Les fibres polypropylène

- *Atouts des fibres polypropylène pour la tenue au feu des bétons*

III.1.3.8 Les fibres métalliques

- *Atouts des fibres métalliques dans les bétons structurels*
- *Spécificité du comportement des bétons fibrés avec des fibres métalliques*

III.1.3.9 Les fibres de verre

- *Atouts des fibres de verre comme armatures de parois minces*

III.1.3.10 Les techniques de mise en œuvre

III.1.4 Les bétons fibrés à ultra hautes performances

- *Principe de formulation des nouveaux bétons*

III.1.4.1 Principe de formulation des BFUP

III.1.4.2 Microstructure des BFUP et potentiel de cicatrisation

III.1.4.3 Performances mécaniques

III.1.4.4 Traitement thermique

III.1.4.5 Propriétés des BFUP

III.1.4.6 Fabrication, transport et mise en œuvre des BFUP

III.1.4.7 Durabilité des BFUP

III.1.4.8 Domaines d'applications potentiels des BFUP

III.1.4.9 Dimensionnement des structures en BFUP

III.2 Nanobétons et les nanociments.....108

III.2.1 Historique

III.2.2 Formulation des nanobétons

III.2.2.1 Ensemencement des CSH :

III.2.2.1.1 Présentation

III.2.2.1.2 Matériaux et méthodes

III.2.2.1.3 Résultats et discussion

III.2.3 La chimie et la physique des nano-Ciments et des nano-bétons

III.2.3.1 Introduction

III.2.3.2 Contexte

III.2.3.3 Ciment de Portland

III.2.3.4 Processus du Sol-Gel

III.2.3.5 Hydratation

III.2.3.6 Matériaux et méthodes

III.2.3.6.1 Préparation de l'échantillon témoin

III.2.3.6.2 Microscope électronique à balayage « MEB »

III.2.3.7.2 Diffraction en rayon x « XRD »

III.2.3.7 Résultats et discussion

III.2.3.7.1 MEB :

III.2.3.6.3 Essai de Compression

III.2.3.7.3 Taux D'Hydratation

III.2.3.7.4 Essai de Compression

III.2.4 Technologie des nano-bétons et des nano-ciments

III.2.4.1 Action physique de différents ciments

- *La clef de voûte des ciments d'avenir*

III.2.4.2 Les avantages des nanobétons

III.2.5 Nano-ciments et peintures autonettoyants

- *Quoi et comment ?*
- *Que nous apprenaient-elles ?*

III.2.5.1 Agents et résidus

III.2.5.2 Physique-chimie du phénomène

- *Que signifie "le TiO_2 est oxydoréducteur" ?*

III.2.5.3 La taille

III.2.6 Propriétés spécifiques des nanobétons

1) Amélioration des propriétés

2) Nouvelles propriétés

III.2.6.1 Enjeux techniques d'aujourd'hui

III.2.6.2 Enjeux techniques de demain

Chapitre IV : Microstructure des nanobétons

Introduction

IV.1 Identification des matériaux utilisés.....136

IV.1.1 Le ciment

IV.1.2 Granulats

I.V.1.2.1 Le sable 0/3

IV.1.2.2 Graviers 8/15 et 15/25

IV.2 Formulation du béton normalisé.....138

IV.2.1 Composition du béton

IV.2.3 Composition des bétons à haute performance « nanobétons »

IV.3 Analyse par microscopie électronique à balayage « MEB ».....139

IV.3.1 Description du dispositif expérimental

IV.3.1.1 Définition du « MEB »

IV.3.1.2 Historique

IV.3.2 Préparation des échantillons

IV.3.2.1 Préparation de l'échantillon du béton normalisé

- *Essai d'écrasement des éprouvettes*
- *Opération de polissage*

IV.3.3 Principe du « MEB »

IV.3.3.1 Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

- ❖ *Emission d'électrons secondaires*
- ❖ *Emission d'électrons rétrodiffusés*
- ❖ *Emission de rayons X (ou photons X)*
- ❖ *Emission d'électrons Auger*
- ❖ *Cathodoluminescence*
- ❖ *Canalisation d'électrons*

IV.3.3.2 Instrumentation

- 1) Canon à électrons*
- 2) La colonne électronique*
- 3) Détecteur d'électrons secondaires :*
- 4) Détecteur d'électrons rétrodiffusés :*
- 5) Détecteur de rayons X (EDS)*
- 6) Formation de l'image*

IV.3.3.3 Différents types d'imageries

- ❖ *Imagerie en électrons secondaires*
- ❖ *Imagerie en électrons rétrodiffusés*
- ❖ *Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés*
- ❖ *Imagerie en courant d'échantillon*
- ❖ *Imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X*
- *Mesure sous vide partiel, microscope environnemental (ESEM)*

IV.3.4 Résultat et discussion

IV.3.4.1 Visualisation des échantillons par microscopie

- *Conditions optimales de réglage du microscope*
- 1) Sable 0/3*
- 2) Granulat 3/8*

- 3) Granulat 8/15
- 4) Granulat 15/25
- 5) Ciment CPJ 42.5
- 6) Béton normalisé
- 7) Béton autoplaçant « BAP »
- 8) Béton contenant des fibres métalliques « BFUHP »
- 9) Béton avec ajout de pouzzolane

9.1 La pouzzolane

9.1.2 Définition

9.1.2 Types de pouzzolane

- ❖ Pouzzolane naturelle
 - ❖ Pouzzolane artificielle
- 10) Béton avec fumée de silice
 - Qu'est ce que la fumée de silice

IV.10.1 Granulométrie

IV.10.1.1 Surface spécifique

IV.10.1.2 Densité

IV.10.1.3 Couleur

IV.10.2 Effet de la fumée de silice

IV.10.3 Les mécanismes de fonctionnement de la fumée de silice

- 11) Les Nanobétons

Chapitre V : Contribution des nanobétons dans le Développement durable.

Introduction

V.1 Le nanobéton : un matériau aux qualités exceptionnelles.....178

V.2 Un matériau vert.....179

V.2.1 Un matériau pour la construction durable

V.2.2 un bâtiment durable tout au long de son cycle de vie

V.2.3 Mobiliser l'ensemble de la filière autour de l'innovation

V.2.4 Prendre un temps d'avance au sein des instances du secteur

V.3 Le futur du béton.....185

V.3.1 Après le béton armé, les bétons de structure

V.3.2 Au cœur du béton, les nanotechnologies

➤ ***Conclusion générale***

➤ ***Références bibliographiques***

Introduction générale

Inventé par les Romains, oublié pendant près de 1 500 ans, le béton est redécouvert au XIX^{ème} siècle pour connaître un essor considérable qui en fait aujourd'hui le matériau de construction le plus utilisé au monde. Deuxième produit le plus consommé au monde après l'eau, chaque habitant de la planète consomme annuellement 1,5 m³ de béton !

La renaissance du béton doit beaucoup au français Joseph-Louis Lambot qui, le 1^{er}, dépose le brevet du « fer-ciment ». Ce béton renforcé originel trouve de nombreuses applications : bateaux, immeubles d'habitation, ouvrages d'art, etc.

Jusqu'aux années 1960, ce modèle de béton renforcé par une maille d'acier est dominant. Puis les technologies de renforcement du béton ont évolué avec, par exemple : des ajouts de fibres métalliques ou naturelles, le renforcement tridimensionnel en acier, la mise en œuvre de bétons microfins et nanofins, etc.

Aujourd'hui, le béton armé est en pleine mutation ; les moyens et les techniques de renforcement évoluent tout comme la plasticité et la nature des adjuvants. Les innovations permettent d'effectuer des coulées plus contiguës et donc de créer de nouvelles surfaces continues, des formes plus élastiques.

Les bétons connaissent depuis plusieurs décennies une évolution remarquable en matière de rhéologie à l'état frais et du comportement mécanique à l'état durci. Ces avancées techniques sont le résultat d'une recherche scientifique accrue dans le domaine de la physico-chimie des matériaux cimentaires. Ainsi d'un mélange à base d'eau, de ciment, et de granulats nous sommes passés à des mélanges complexes intégrant en plus des fillers tels que la fumée de silice, des adjuvants tels que les super plastifiants et des éléments de renforcement comme les fibres.

Une rupture technologique a lieu dans les années 1980 avec l'apparition du nanobéton. Véritable produit high-tech, le « nanobéton » voit le jour grâce à :

- ❖ **La mise en commun de connaissances scientifiques pluridisciplinaires** : chimie, rhéologie, physique, mécanique des matériaux de construction, micromécanique, etc.
- ❖ **L'utilisation d'outils d'observation et de modélisation numérique** : résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique à balayage ou à transmission, nano-indentation, microscopie à force atomique, etc. Ces nouveaux instruments permettent d'approfondir la connaissance du béton au cœur de la matière, jusqu'à une échelle nanométrique.

Le nanobéton combine 3 grands types de propriétés révolutionnaires :

- ❖ **Résistance et ductilité**, qui permettent au béton d'absorber les déformations sans se casser. Exemples d'utilisation : les ponts autoroutiers.
- ❖ **Autoplaçabilité**, qui permet de réaliser des ouvrages d'art aux formes les plus innovantes.
- ❖ **Durabilité**, qui permet au béton d'être mis en œuvre dans des contextes agressifs ou dangereux (porosité par l'eau de mer, perméabilité à l'oxygène, etc.). Exemples d'utilisation : les centrales nucléaires.

Passerelle ultrafine de Séoul en Corée, escaliers hélicoïdales en Grande-Bretagne, fines colonnades du Musée de la Reine Sophie en Espagne, ponts autoroutiers aux Etats-Unis... autant de réalisations internationales qui démontrent les multiples possibilités de ce matériau époustouflant.

Dans ce contexte, l'élaboration de connaissances nouvelles dans le domaine du comportement des matériaux cimentaires au jeune âge est toujours d'actualité, d'une part pour optimiser les procédés et d'autre part pour améliorer les caractéristiques et la qualité des produits finis.

Pour autant, ces avancées ne permettent toujours pas de lever un certain nombre de verrous technologiques. Par exemple, l'industrie de la préfabrication butte toujours sur le problème du bullage des parements, en particulier en procédés utilisant des bétons très fermes. Les temps de malaxage et la détermination de la rhéologie pendant cette phase ne sont pas encore parfaitement maîtrisés. La prévision de l'évolution de la rhéologie du matériau pendant la phase transport reste empirique. L'évaluation des poussées contre les coffrages et la prévision d'un temps de décoffrage font l'objet de nombreux travaux de recherche.

C'est pour cette raison que notre étude fait appel aux nanosciences, les bétons de demain seront conçus à l'échelle nanométrique pour gagner en souplesse, en résistance, en isolation thermique et acoustique et même en transparence ! La recherche s'accélère pour faire émerger une nouvelle génération de bétons. Le béton est devenu ces quinze dernières années un matériau de plus en plus high-tech, grâce aux dernières méthodes d'investigation scientifique «*Les chercheurs sont descendus à une échelle très fine, pour identifier et comprendre les phénomènes qui sous-tendent le comportement du béton*» raconte le physicien Jacques Lukasik. Directeur scientifique de Lafarge. D'autres progrès peuvent encore être réalisés à l'échelle nanométrique, et les chercheurs se bousculent désormais sur ce créneau: "*Nous étudions la mise au point des bétons composites dopés avec des nanotubes de carbone, pour prévenir les fissures à échelle nanométrique. C'est un nouveau tissu que nous créons*" s'enthousiasme ainsi le Pr Shah. Des tissus ultra-résistants, de plus en plus légers, mais dont on pourrait également améliorer les performances acoustiques, thermiques, esthétiques...jusqu'à imaginer des matériaux lumineux voire transparents.

Cependant, si le béton passe à la nano, les problèmes environnementaux restent «macro» : 7 milliards de m³ de béton sont consommés chaque année dans le monde et leur emploi nécessite toujours une colle -le ciment- dont la fabrication est énergivore. Une autre piste de recherche consiste donc à trouver des substituts au ciment, comme les cendres de lave. D'autres chercheurs travaillent sur le réemploi des gravats et des bétons de démolition, de façon à recycler le matériau. Un énorme chantier en perspective.

Par conséquent, notre but est la recherche d'un béton plus résistant, silencieux, mobilisant moins de machines et plus facile et plus confortable pour les ouvriers ; dans l'environnement urbain, avec des constructions plus harmonieuses, plus esthétiques; à l'échelle de la planète, grâce à une nouvelle gestion des problèmes de ressources énergétiques. Enfin, nous pourrions dire que nous sommes passés de l'échelle macro à l'échelle micro, maintenant c'est au tour de la nano.

Introduction

Les bétons connaissent depuis plusieurs décennies une évolution remarquable en matière de rhéologie à l'état frais et du comportement mécanique à l'état durci. Ces avancées techniques sont le résultat d'une recherche scientifique accrue dans le domaine de la physico-chimie des matériaux cimentaires. Ainsi d'un mélange à base d'eau, de ciment, et de granulats nous sommes passés à des mélanges complexes intégrant en plus des fillers tels que la fumée de silice, des adjuvants tels que les super plastifiants et des éléments de renforcement tels que les fibres.

Ces développements sur le matériau se sont logiquement répercutés sur les procédés de fabrication et de mise en œuvre dans le génie civil. Par exemple, il devient courant de réaliser des murs banchés de grande hauteur (supérieure à 10 m) en une seule phase ainsi que des structures en béton à géométrie complexe et fortement ferraiillées. En outre, que ce soit respectivement dans les domaines des procédés de malaxage, d'extrusion des matériaux cimentaires, de pompage du béton, d'injection de coulis à base de ciment pour le renforcement des sols, ou encore en ce qui concerne la finition des murs en béton banchés, la maîtrise du comportement physico-mécanique de la pâte de ciment a permis d'améliorer de manière significative l'efficacité des procédés et la qualité des réalisations.

Pour autant, ces avancées ne permettent toujours pas de lever un certain nombre de verrous technologiques. Par exemple, l'industrie de la préfabrication butte toujours sur le problème du bullage des parements, en particulier en procédés utilisant des bétons très fermes. Les temps de malaxage et la détermination de la rhéologie pendant cette phase ne sont pas encore parfaitement maîtrisés. La prévision de l'évolution de la rhéologie du matériau pendant la phase transport reste empirique. L'évaluation des poussées contre les coffrages et la prévision d'un temps de décoffrage font l'objet de nombreux travaux de recherche.

Dans ce contexte, l'élaboration de connaissances nouvelles dans le domaine du comportement des matériaux cimentaires au jeune âge est toujours d'actualité, d'une part pour optimiser les procédés et d'autre part pour améliorer les caractéristiques et la qualité des produits finis.

I.1 Principe d'hydratation du ciment

Si « le » béton est toujours un mélange de granulats, de liant et d'eau, sous le mot « béton » se cache en réalité une multitude de matériaux d'usages différents. Un béton de voussoir n'est pas un béton de chape et encore moins un béton architectonique de façade. Résistance, densité, aspect, maniabilité sont les principales caractéristiques qu'il faut adapter à l'usage. Formuler un béton pour atteindre ces caractéristiques, c'est d'abord maîtriser l'art du mélange de grains, de liquide et d'adjuvants. Cette maîtrise repose sur un mélange de bases théoriques solides, d'approches semi-empiriques et sur le bilan raisonné d'une très grande pratique, de ce fait, les matériaux cimentaires sont – et de loin – les matériaux les plus utilisés au monde. Ce sont essentiellement eux qui façonnent notre environnement. Voies de circulation, ouvrages d'art et d'assainissement, bâtiments de toute nature,

édifices historiques, rien n'échappe à leur omniprésence. Comprendre et maîtriser leur mécanique et leur physicochimie constitue un des enjeux majeurs du développement durable.

La plupart des propriétés du béton, et plusieurs aspects de sa durabilité dépendent des caractéristiques de la pâte de ciment durci. Il est donc important de comprendre la structure de la pâte de ciment hydraté.

I.1.1 Ciment Portland : un liant hydraulique

➤ Rappel historique :

Le premier ciment vraiment moderne fut fabriqué en 1845 par Isaac Johnson, qui chauffa un mélange d'argile et de craie jusqu'à la clinkérisation, afin que les réactions nécessaires à la formation des composés hydrauliques aient lieu.

Le nom de « ciment portland », donné à l'origine en raison de la ressemblance de la couleur et de la qualité du ciment durci avec la pierre de portland – un calcaire exploité à Dorset – a été conservé pour désigner un ciment obtenu par mélange homogène d'argile et de calcaire, ou d'autres matériaux contenant de la chaux, de la silice, de l'alumine, et de l'oxyde de fer, cuit à la température de clinkérisation puis broyé. Les différentes normes définissant le ciment Portland autorisent l'addition du gypse après la cuisson lors du broyage afin de contrôler la prise du ciment ; à l'heure actuelle, d'autres matériaux peuvent être ajoutés au ciment.

➤ Définition :

Le ciment est avant tout une colle ou, plus exactement, un précurseur de colle. La vraie colle, ce sont les hydrates qui se forment par réaction du ciment anhydre avec l'eau, et même sous l'eau. C'est ce qui vaut au ciment de partager avec le plâtre l'appellation de liant « Hydraulique ».

De ce fait, le ciment est un liant hydraulique, une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durci en réaction au processus d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. Le ciment est un constituant de base du béton.

I.1.2 Composition chimique du ciment Portland :

La composition « potentielle » est calculée à partir des quantités d'oxydes contenues dans le clinker comme si la cristallisation complète des produits d'équilibre avait eu lieu.

Quatre composés, également appelés « phase », sont habituellement considérés comme les principaux constituants du ciment et sont énumérés dans le **tableau 1.1** avec leur symboles abrégés. En effet, cette notation abrégée, utilisée par les chimistes de l'industrie du ciment, décrit chaque oxyde par une lettre : $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$. De la même façon, H_2O dans le ciment hydraté est désigné par H et SO_3 par $\bar{\text{S}}$.

Composé	Composition	Abréviation
Silicate tricalcique	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicate bicalcique	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminate tricalcique	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Aluminoferrite tétracalcique	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Tableau 1.1 Principales phases du ciment portland [9]

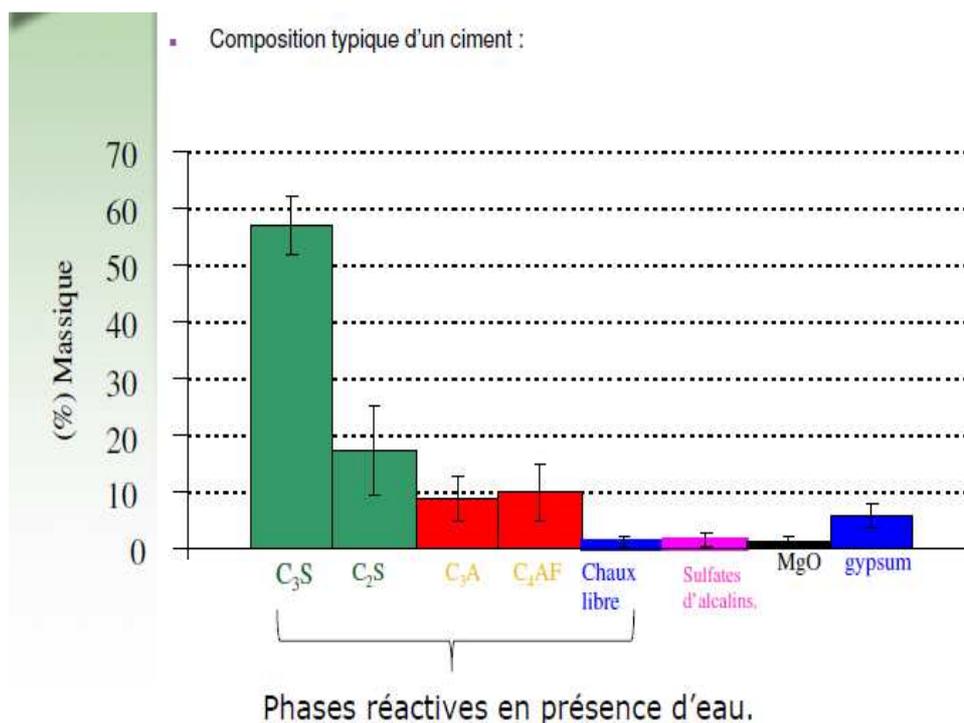


Figure I.1 : Composition typique du ciment Portland [8]

Les réactions qui transforment le ciment Portland en un liant ont lieu dans la pâte en présence d'eau. En d'autres termes, en présence d'eau, les silicates et les aluminates énumérés dans le **tableau 1.1** forment des produits d'hydratation qui donnent avec le temps une masse ferme et dure : la pâte de ciment hydraté.

L'avancement de l'hydratation du ciment peut être déterminé par différentes mesures : la quantité de Ca(OH)_2 dans la pâte, la chaleur dégagée par l'hydratation, la densité de la pâte, la quantité d'eau combinée chimiquement, la quantité de ciment non hydraté présent (en utilisant l'analyse quantitative par rayons X) et, d'une manière indirecte, à partir de la résistance de la pâte de ciment hydraté. Les techniques de thermogravimétrie et de balayage par diffraction continue de rayon X sur des pâtes humides en cours d'hydratation peuvent être utilisées pour l'étude de toutes les premières réactions. La microstructure de la pâte de ciment hydraté peut aussi être étudiée par l'image des électrons rétrodiffusés dans un microscope électronique à balayage.

Il y'a plus de cent ans, le Chatelier a été le premier à remarquer que les produits d'hydratation du ciment sont chimiquement les mêmes que les produits d'hydratation des composés seuls, dans des conditions similaires.

I.2 Principe d'hydratation selon le Chatelier

L'hydratation du ciment commence dès le gâchage, c'est-à-dire lorsque le ciment anhydre est mis en contact avec de l'eau. Le principe général de l'hydratation du ciment a été énoncé par **Le Chatelier**. Ce principe est le suivant :

- **Dissolution des phases anhydres du clinker**

L'eau de gâchage est sous-saturée vis-à-vis des phases anhydres du clinker, qui se dissolvent.

- **Obtention d'une solution sursaturée vis-à-vis de phases hydratées**

Avec la dissolution des composés anhydres, l'eau de gâchage devient riche en calcium, silicium, sulfates, aluminium et alcalins. Le seuil de saturation de phases hydratées est atteint.

- **Précipitation de phases hydratées**

→ La suspension EAU + CIMENT se trouve fortement sous-saturée par rapport aux phases anhydres du clinker, qui vont se dissoudre.

→ La solution va ensuite devenir saturée, voire sursaturée par rapport aux d'autres phases, des hydrates.

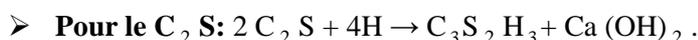
I.2.1 Hydratation des silicates de Calcium

Au contact de l'eau, les silicates tricalciques C_3S et les silicates bicalciques C_2S se dissolvent sous forme d'ions qui interagissent entre eux et forment des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite ($Ca(OH)_2$). Ces réactions sont exothermiques et peuvent servir de catalyseur à la réaction d'hydratation. Dans le cas du C_2S , la cinétique d'hydratation est plus lente et la quantité de Portlandite formée est plus faible.

En supposant que le $C_3S_2H_3$ est le produit final de l'hydratation de l'ensemble C_3S et C_2S , les réactions d'hydratation peuvent être écrites à titre indicatif comme suit :



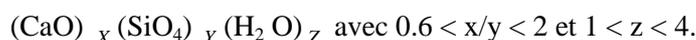
Les masses correspondantes considérées sont les suivantes : $100 + 24 \rightarrow 75 + 49$.



Les masses correspondantes sont: $100 + 21 \rightarrow 99 + 22$.

Ainsi, sur une base massique, les deux silicates demandent approximativement la même quantité d'eau pour s'hydrater, mais le C_3S produit deux fois plus de $Ca(OH)_2$ que le C_2S lors de son hydratation.

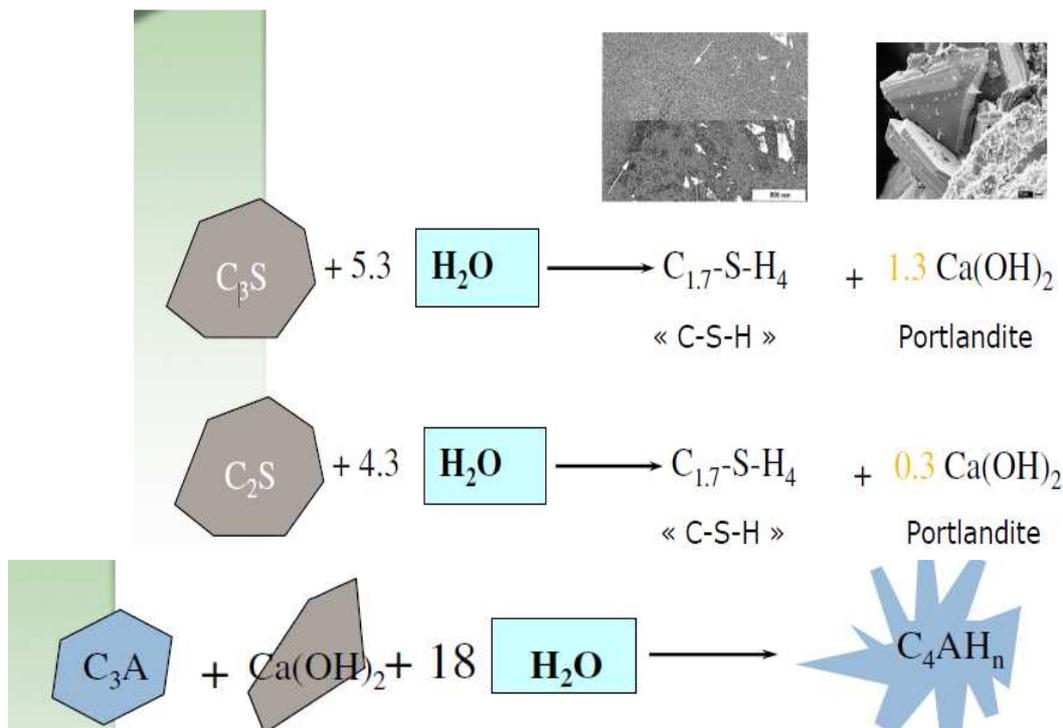
Les C-S-H sont des composés non cristallins. Ils ont les caractéristiques d'un gel et possèdent une composition variable, leur formule générale est la suivante :



Leur composition moyenne est proche de $(CaO)_{1.7}(SiO_4)(H_2O)_4$. L'enchevêtrement du gel C-S-H donne sa solidité au ciment : les C-S-H se développent à la surface des grains de ciment non hydratés et comblent progressivement les interstices capillaires entre les grains.

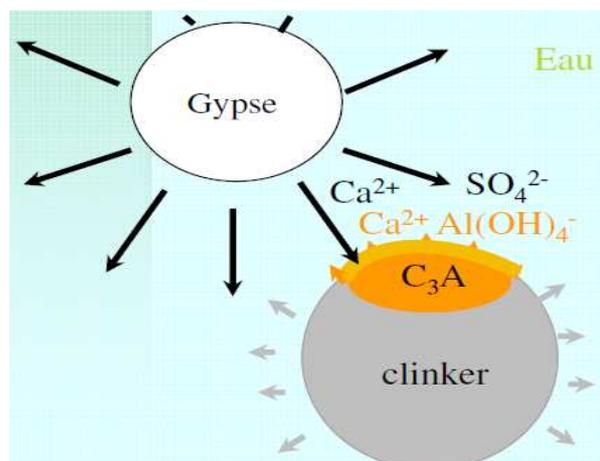
Au bout de quelques heures, la couche d'hydrates qui enrobe les grains de ciment devient assez épaisse pour ralentir la diffusion des ions et de l'eau vers les composants anhydres du système. L'hydratation ralentit de plus en plus, mais peut se poursuivre pendant des mois voire des années.

➤ Réactions d'hydratation des silicates [8]



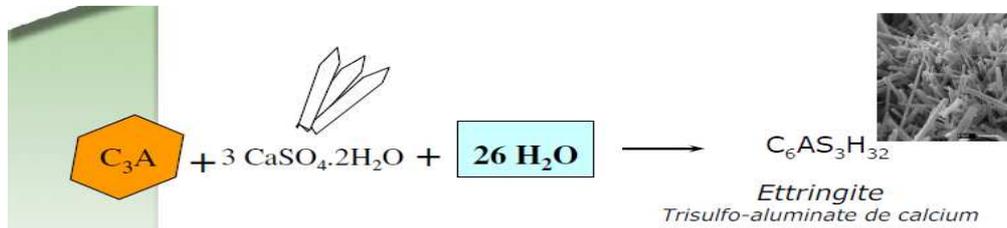
I.2.2 Hydratation des aluminates en présence de sulfate de calcium [8]

L'aluminate tricalcique est le composé du ciment le plus réactif avec l'eau. C'est parce que l'hydratation des aluminates est très rapide que les cimentiers ajoutent du gypse au clinker pour contrôler ces réactions.

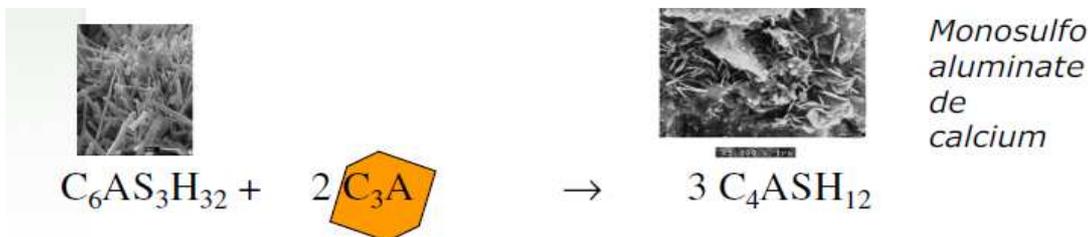


En présence d'eau, on constate :

- Une dissolution superficielle du C_3A et du gypse.
- Une précipitation d'ettringite à la surface des grains de clinker.



A l'épuisement de la source de sulfate de calcium, le C_3A résiduel réagit avec l'ettringite pour former du monosulfoaluminate de calcium :



➤ **Hydratation de C_4AF** : même schéma avec Fe ayant le même comportement qu'Al.

Les réactions avec les aluminates s'effectuent en plusieurs étapes :

Étape 1 : Formation d'ettringite (phase AFt)

Les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'ettringite TSA (trisulfoaluminate de calcium hydraté) : $((CaO)_6 (Al_2O_3) (SO_3)_3, 32H_2O)$. Cette réaction est fortement exothermique. Une couche d'hydrates vient entourer les aluminates qui forment alors une couche protectrice autour du grain.

Étape 2 : Transformation de l'ettringite en monosulfate de calcium hydraté

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 AFm) : $((CaO)_3 (Al_2O_3) (CaSO_4), 12H_2O)$. Les réactions chimiques s'intensifient.

Étape 3 : Hydratation des aluminates résiduels

Au bout de quelques semaines, en général, l'ettringite se transforme totalement en monosulfo-aluminate. Au-delà d'un mois, les réactions se poursuivent lentement avec l'aluminate (C_3A) et l'aluminoferrite (C_4AF) pour former de l'aluminoferrite de calcium hydraté. Même si les séquences réactionnelles sont proches du C_3A ,

l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) est nettement plus lent à réagir et n'apparaît de manière significative qu'une fois que le gypse est totalement épuisé.

I.2.3 Mécanismes d'hydratation d'un ciment Portland

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 C_3S , c'est l'hydratation du C_3S qui contrôle la cinétique globale de l'hydratation. Il existe cependant une synergie entre les différentes réactions.

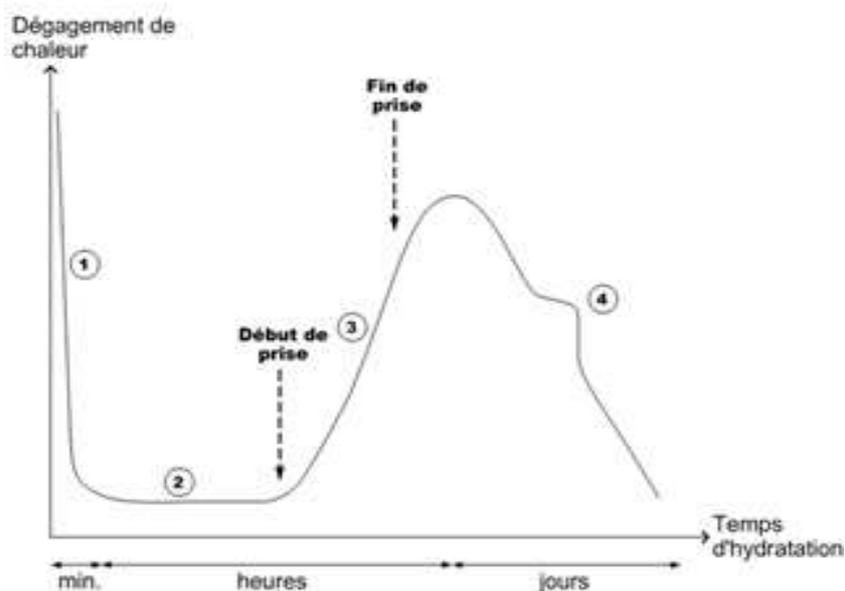


Figure I.2 : Courbe caractéristique de calorimétrie isotherme d'un ciment qui peut être découpée en quatre périodes [77]

D'après Vincent Waller, 2000.

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.

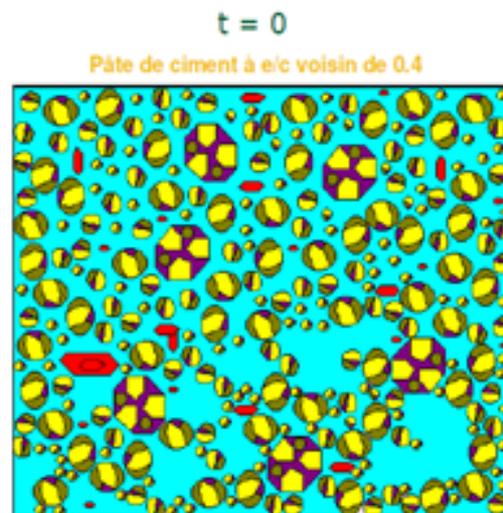


Figure I.3 : Le caractère polyphasique des grains de ciment entraîne de nombreuses possibilités d'interactions physiques et chimiques

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.

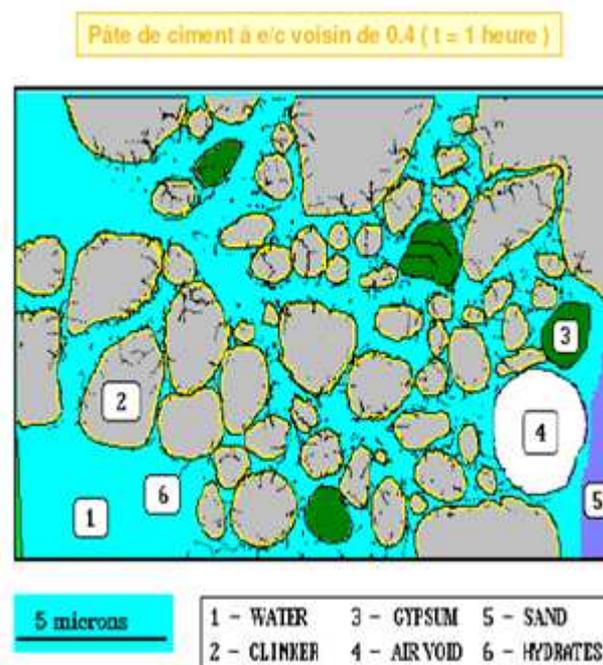


Figure I.4 : Le mouillage hydratation superficielle instantanée des particules lorsqu'elles entrent en contact avec l'eau

Période 3 : Période d'induction des silicates

- Ca en solution augmente progressivement ;
- Formation d'une couche de C-S-H en surface des grains (tendance des hydrates à précipiter dans les zones de concentration maximum autour des granules de ciment et non dans le volume de la solution où les concentrations ioniques sont inférieures et uniformes).
- Réaction du C_3A avec l'eau et le sulfate de calcium pour former de l'ettringite.

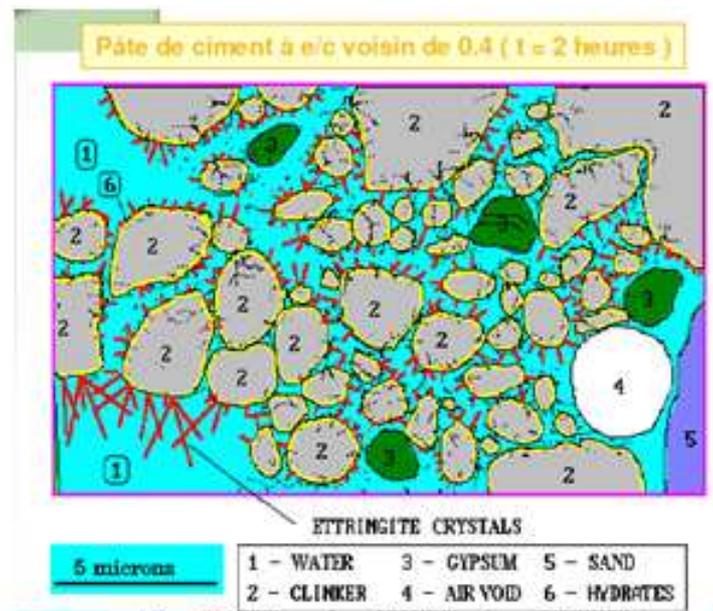


Figure I.5 : Formation d'aiguilles enchevêtrées (ettringite, gypse) peut produire un raidissement de la pate

Période 4 : Période d'accélération

Période d'accélération des silicates, et la poursuite de la formation d'ettringite. 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.

Fin de la période dormante avec la précipitation de la portlandite qui joue le rôle de « gâchette » de la prise

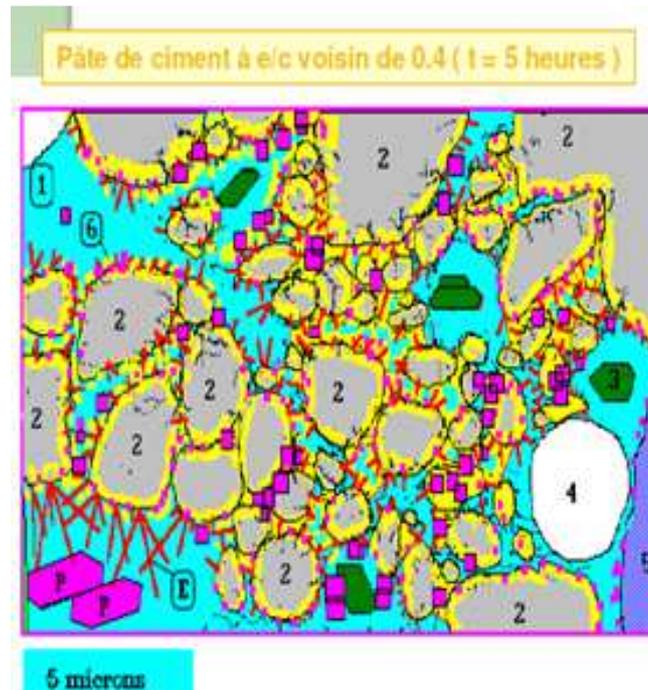


Figure I.6 : La percolation des contacts assurés par les différents hydrates donne la signification physique de la prise

Période 5 : 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.

Dans la figure ci-dessous, la porosité se remplit progressivement des CSH, les résistances se développent, le flux de chaleur les dimensions des capillaires contenant l'eau diminuent, ainsi que la vitesse de dissolution. Cette dernière diminue rapidement à cause de la formation des hydrates et de la modification conséquente des gradients de concentration.

L'eau a plus de difficulté à traverser l'épaisseur des produits hydratés pour atteindre les surfaces anhydres du clinker.

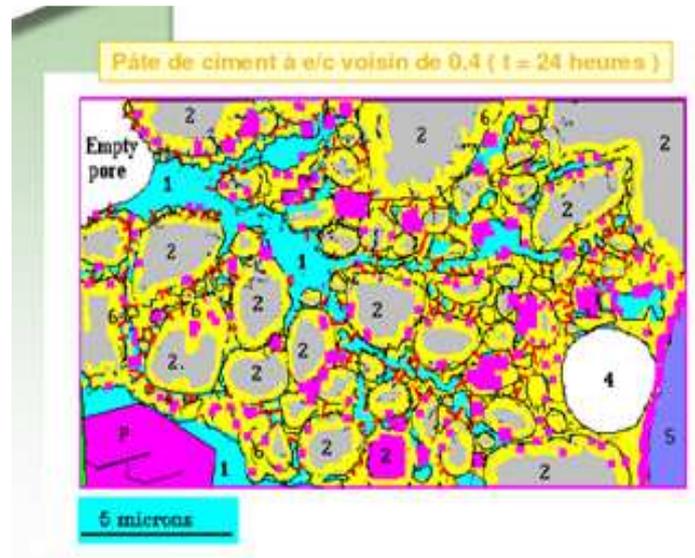


Figure I.7 : La fin de connexion des grains se traduit par la stabilisation du coefficient de Poisson et une augmentation moins forte du module de cisaillement

Période 6 : Passage suspension / pâte durcie

Nous constatons sur la **figure I.8**, les amas connectés sont de plus en plus gros, et les amas non connectés sont de plus en plus petits.

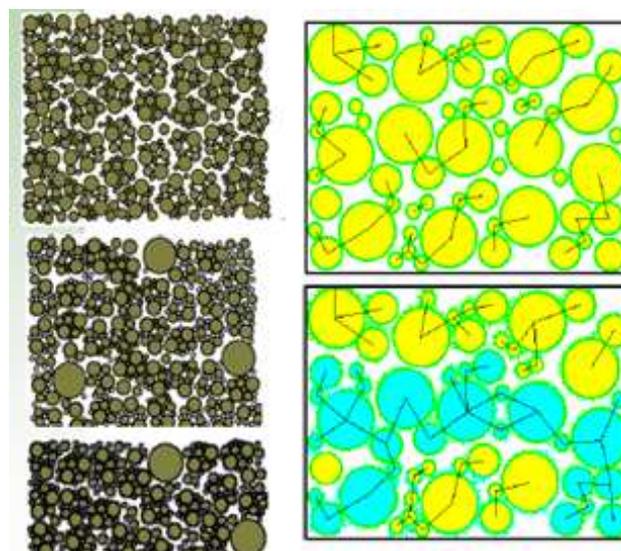


Figure I.8 : Percolation des liaisons entre particules

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 solvatation et la cristallisation.

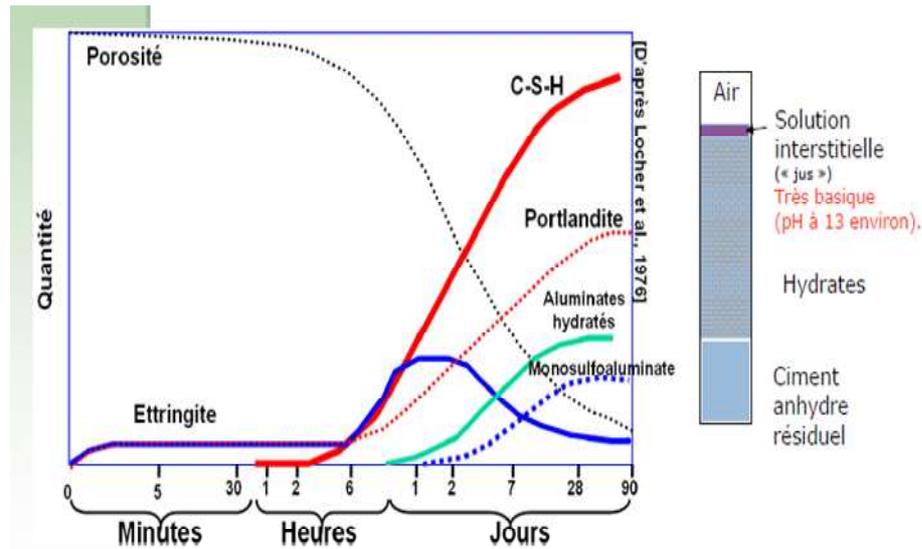
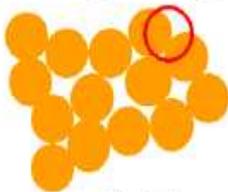


Figure I.9 : Cinétique globale [8]

Tout cela, nous conduit à poser la question suivante ;

➤ **Quelle est l'origine de la cohésion ?**

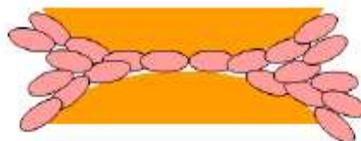
— l'augmentation des modules
juste après le gâchage :



quelques contacts entre grains de ciment,

faible surface en contact - faible module

pendant la prise et le durcissement



la réaction chimique d'hydratation remplace les grains anhydres par petites particules d'hydrates

grande surface de contact - grand module

I.3 Comportement mécanique de la pâte de ciment

I.3.1 Généralités sur les matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires peuvent être considérés à trois échelles :

- **Echelle macroscopique** : le matériau est modélisé comme un empilement granulaire compact de grains de dimensions comprises entre quelques mm et quelques dizaines de mm (gravillon), enrobés par un mortier. La zone d'interface entre les grains et la matrice appelée auréole de transition a des caractéristiques mécaniques et des propriétés de transfert différentes de celle de la pâte de ciment du mortier. Les propriétés du mortier sont déduites de la mésostructure générée à l'échelle mésoscopique.
- **Echelle mésoscopique** : le mortier est décrit comme un empilement compact de grains de dimensions comprises entre une centaine de microns et quelques millimètres (sable), enrobés par une pâte de ciment durcie. Les propriétés de la pâte de ciment sont déduites de la microstructure générée à l'échelle microscopique.
- **Echelle microscopique**: la pâte de ciment durcie est décrite à partir de la composition du ciment et du rapport E/C comme un assemblage poreux composé :
 - De phases hydratées telles que les silicates de calcium hydratés, la portlandite, les sulfo-aluminates de calcium hydratés (ettringite, monosulfoaluminate), etc...
 - De phases anhydres ou en cours d'hydratation telles que les silicates de calcium et les aluminates de calcium.

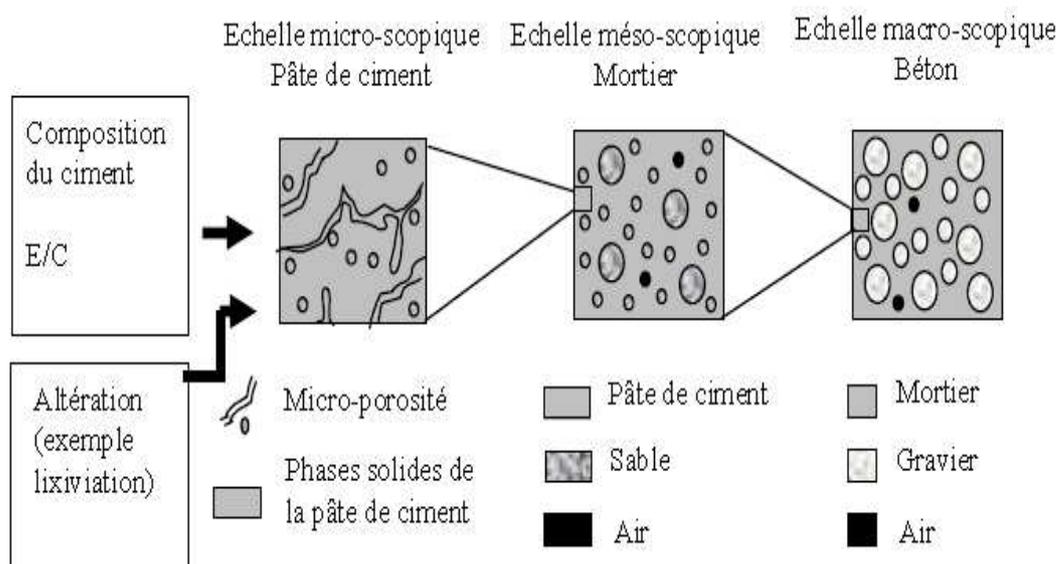


Figure I.10 : Schémas illustrant la démarche de modélisation multi-échelles adoptée [2]

Dans cette partie, nous ne nous intéressons qu'aux deux dernières échelles qui correspondent à la pâte de ciment et au béton. L'échelle mésoscopique correspond à une échelle où l'on distingue les granulats de la pâte de ciment, celle-ci étant homogène. A l'échelle macro, le béton est considéré comme un milieu continu avec des caractéristiques macroscopiques.

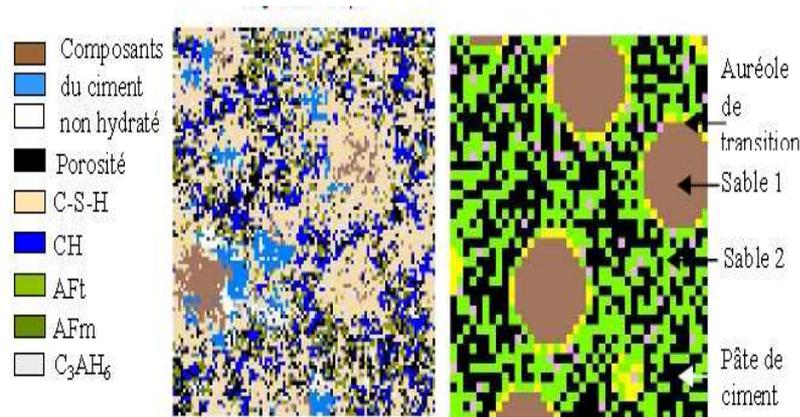


Figure I.11 : Images de la microstructure de la pâte de ciment hydraté (Gauche) et image de la méso structure du mortier simulé (droite) [2]

I.3.2 Structure de la pâte de ciment durcie et échange avec l'environnement

La pâte de ciment, qui est initialement une suspension des grains de ciment dans l'eau, se structure au cours de l'hydratation et il se forme en corps poreux comprenant des phases solides et des vides. Ces cavités, qui constituent la porosité de la pâte de ciment durcie, sont plus ou moins remplies d'eau provenant de l'eau de gâchage ou du milieu extérieur. L'eau dans le pore est en équilibre avec les solides de la pâte de ciment et constitue la phase liquide (solution interstitielle).

L'hydratation des silicates de calcium anhydres, surtout des C₃S, a une importance particulière du fait que leurs produits d'hydratation sont à l'origine d'une grande partie des propriétés du ciment hydraté. Les réactions d'hydratation forment la portlandite ou chaux Ca(OH)₂, notée CH, sous forme de fines plaquettes hexagonales et des silicates de calcium hydratés, noté C-S-H. La taille des cristaux varie de quelques microns à quelques centaines de microns. L'hydratation de C₂S donne les mêmes produits d'hydratation que les C₃S, mais la cinétique est beaucoup plus lente et le bilan d'hydratation révèle une plus faible libération de chaux. Les C-S-H forment la structure de la base de la pâte de ciment, confèrent au béton sa résistance et sont responsables de la prise. Ils sont sous forme de fibres composées de lamelles enroulées sur elles mêmes [Kantro et al. b, Kantro et al.]. Les autres hydrates présents dans une pâte de ciment hydraté sont issus de la réaction d'hydratation des aluminates comme l'ettringite (AFt), et le monosulfoaluminate (AFm) comme indiqué précédemment.

Dans les phases solides, trois composants assurent la cohésion du matériau ; ce sont dans l'ordre décroissant d'importance : les silicates de calcium hydratés C-S-H, la portlandite CH et la série des aluminates. Les proportions

dépendent de la nature et de la composition chimique du liant. A titre d'exemple, pour le ciment Portland, l'abondance relative (massive) des principaux hydrates est approximativement la suivante.

Composants	C-S-H	CH	AFm et AFt
Pourcentage en massive	70	20	10

Tableau 3.2 : Composition chimique principale du ciment [14]

Des travaux récents [Carde et al. 1996, Le Bell_ego, 2001] montrent que la dissolution de la portlandite peut entraîner une perte de résistance jusqu'à 60% de la résistance en compression initiale. Elle joue un rôle très important dans la durabilité des bétons. En effet la portlandite est une phase très soluble et rapidement lixiviée dès que le pH dans la solution interstitielle diminue.

Dans le cas des bétons sans portlandite ou presque, il est évident que les C-S-H assurent le rôle de cohésion. Un ajout de fumée de silice tend à réduire la présence de portlandite par réaction pouzzolanique, et de ce fait augmente la quantité des C-S-H.

Dans les C-S-H, l'eau peut apparaître sous trois formes : inter feuillet, inter lamellaire, et hydroxylique. La quantité d'eau liée est difficilement qualifiable. Selon l'étude de [Fujii et Kondo, 1981], la composition du gel C-S-H peut être représentée comme une solution solide de CH et d'un gel de silicate de formule approximative $n\text{CaO}:\text{SiO}_2:(n + 0.8)\text{H}_2\text{O}$ où n varie de 0.8 jusqu'à 1.8 et dépend en effet largement de la nature du ciment. Dans le cas des ciments qui ne produisent pas de portlandite, le rapport $\text{CaO}=\text{SiO}_2$ est nettement plus faible que dans le cas de ciment Portland. Il est généralement admis que n pourrait prendre la valeur 1.7 pour le ciment Portland, la valeur 1.3 pour le ciment de laitier et la valeur inférieure de 1.0 pour le ciment pouzzolanique.

Des études de [Greenberg et al, 1960, Fujii et Kondo, 1981, Taylor, 1997, Berner, 1988] ont montré qu'il existe un équilibre thermodynamique entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions de la solution interstitielle. Cet équilibre est lié avec la relation entre le rapport de $\text{CaO}=\text{SiO}_2$ global dans la phase solide et la concentration en calcium de la solution. L'évolution du rapport de $\text{CaO}=\text{SiO}_2$ dans la pâte de ciment dépend de la composition de la solution interstitielle. Cet équilibre a une influence importante sur les propriétés de transfert de la pâte de ciment. Quand il se déplace vers le côté de la dissolution, il fait augmenter la porosité dans la pâte de ciment et la capacité d'échange avec l'environnement à cause de la différence de concentration de l'espèce chimique considérée dans la solution interstitielle et dans l'environnement.

La porosité de la pâte de ciment joue aussi un rôle important dans le processus d'échange. Dans les matériaux cimentaires, elle présente une gamme large par sa taille et sa propriété. La taille de pores varie de 1 nanomètre à 1 millimètre. Le travail de [Verbeck et Helmuth, 1968] a montré qu'il existe deux pics bien distincts

dont la position varie légèrement suivant les caractéristiques du mélange. Grâce à ces pics on peut classer deux types de pores :

- Les micropores correspondent aux espaces inter feuillets des C-S-H ou les pores du gel ;
- Les pores capillaires ont une taille de l'ordre de 300 à 800 nanomètres ; ils correspondent au volume non comblé par les produits d'hydratation.

On peut aussi ajouter la porosité créée par la fissuration, la porosité créée par les bulles d'air entraîné, les microfissures apparaissant au cours de l'exploitation (à cause de déformations différées, ou d'un chargement mécanique, thermique, chimique ...). [Tognazzi, 1998] a montré que les fissures favorisent les échanges avec l'environnement et que le coefficient de diffusion augmente quand la porosité augmente.

I.3.3 Les caractéristiques du ciment portland

I.3.3.1 Prise

Dès que le ciment anhydre a été mélangé avec de l'eau, l'hydratation commence et les propriétés de la pâte ainsi obtenue sont évolutives dans le temps. Tant que cette hydratation n'est pas trop avancée la pâte reste plus ou moins malléable, ce qui permet de lui faire épouser par moulage la forme désirée. Mais au bout d'un certain temps, les cristaux d'hydrates prenant de plus en plus d'importance, le mélange a changé de viscosité et se raidit, on dit qu'il se fait priser.

La prise est le terme utilisé pour décrire le raidissement de la pâte de ciment, elle fait référence au passage d'un état fluide à un état rigide. Bien que durant la prise la pâte acquière un peu de résistance, dans la pratique, il est important de distinguer la prise du durcissement qui, lui, se réfère au gain de résistance de la pâte de ciment ayant fait prise.

Il semble que la prise soit provoquée par une hydratation sélective des composés du ciment : les deux premiers à réagir sont le C_3A et le C_3S . L'ajout du gypse retarde la formation d'hydrate d'aluminate de calcium et permet ainsi au C_3S de faire prise en premier. Du C_3S pur mélangé à de l'eau présente aussi une prise initiale, mais le C_2S raidit d'une manière plus graduelle.

Dans un ciment convenablement retardé, la structure de la pâte de ciment hydraté est constituée d'hydrates de silicate de calcium, alors que si l'on permettait au C_3A de faire prise en premier, il en résulterait un hydrate d'aluminate de calcium plutôt poreux. Les autres composés du ciment s'hydrateraient à l'intérieur de cette structure poreuse et les caractéristiques mécaniques de cette pâte de ciment seraient affectées défavorablement.

Outre la rapidité de formation des produits cristallins, le développement de film autour des grains de ciment et une coagulation des composants de la pâte ont également été envisagés comme étant des facteurs conditionnant le développement de la prise.

Au moment où la fin de prise apparaît, il y'a une chute soudaine de la conductivité électrique de la pate de ciment, le temps de prise diminue avec l'augmentation de la température, mais au dessus d'environ 30 °C, un effet contraire peut être observé. A basse température, la prise est retardée.

I.3.3.2 Durcissement

C'est la période qui suit la prise et pendant laquelle se poursuit l'hydratation du ciment. Sa durée se prolonge pendant des mois au cours desquels les résistances mécaniques continuent à augmenter.

Comme le phénomène de prise, le durcissement est sensible à la température, ce qui conduit notamment en préfabrication, à chauffer les pièces pour lesquelles on désire avoir des résistances élevées au bout de quelques heures.

➤ **Prise et durcissement des constituants du clinker:**

Pour mieux comprendre les propriétés des ciments portland, il est intéressant d'étudier comment réagit en présence d'eau chacun des constituants anhydres du ciment pris isolément.

N ^o	CONSTITUANTS	COMPORTEMENT DES CONSTITUANTS PURS	CHALEUR DEGAGEE
1	C ₃ S	<ul style="list-style-type: none"> Fait prise et durcit rapidement. Haute résistance atteinte à <i>court terme</i> 	120 cal / gr
2	C ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> Réagit lentement Haute résistance atteinte à <i>long terme</i> 	62 cal / gr
3	C ₃ A	<ul style="list-style-type: none"> Prise de façon très désordonnée et rapide Faible résistance (Pour régulariser la prise du C₃A, il faut ajouter du gypse) 	207 cal / gr
4	C ₄ AF	<ul style="list-style-type: none"> Faible résistance 	100 cal / gr

Tableau 3.3: Le comportement et le dégagement de chaleur des constituants du clinker [1]

Le graphique ci-dessous montre le développement des résistances dans le temps des constituants purs du ciment portland.

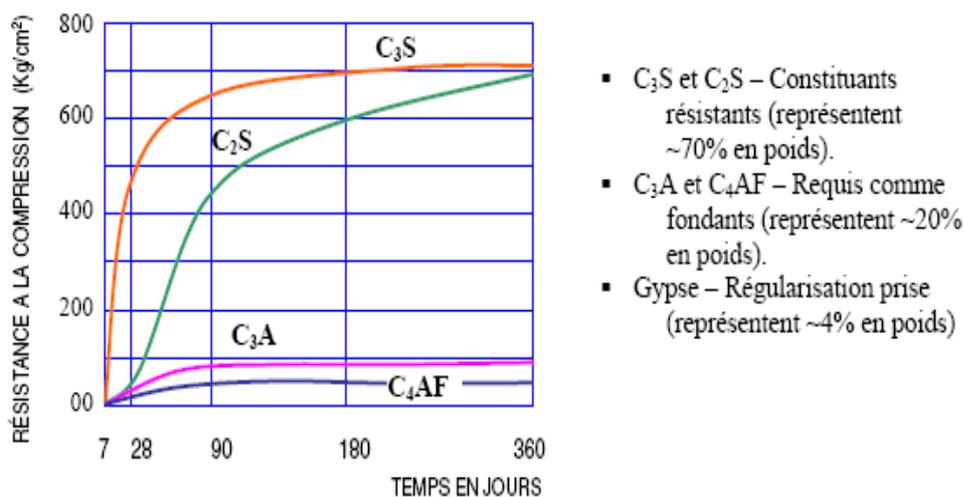


Figure I.12 : Le développement des résistances dans le temps des constituants purs du CP

I.3.3.3 Finesse du ciment (finesse de Blaine)

Elle est caractérisée par la surface spécifique des grains de ciment, exprimée en (Cm^2/g). Dans les cas courants, elle est de l'ordre de 3000 à 3500 Cm^2/g .

Plus la finesse de mouture est grande, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée et plus ces résistances mécaniques à un âge jeune sont grandes, par contre plus le ciment est sensible à l'éventellement et plus le retrait est important. En outre, la finesse de mouture influence la plasticité et la cohésion de la pâte de ciment à l'état frais, ainsi que son pouvoir de rétention d'eau et la ressuée.

La surface massique de ciment étudié n'est pas mesurée directement, mais par comparaison avec un ciment de référence dont la surface massique est connue. Il s'agit de faire passer un volume d'air connu au travers d'une poudre de ciment. Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la surface massique de cette poudre est importante et plus le temps t mis par l'air pour traverser la poudre est longue : Dans les conditions normalisées décrites, la surface est proportionnelle à \sqrt{t} .

L'appareil utilisé pour déterminer la finesse de mouture de ciment est appelé «Perméabilimètre de Blaine». Cet appareil est schématisé sur la figure 13. Il se compose pour l'essentiel d'une cellule dans laquelle est placé le ciment à tester et d'un manomètre constitué d'un tube en verre en forme de U rempli, jusqu'à son repère inférieur d'une huile légère. La cellule est équipée d'une grille en sa partie inférieure. Un piston sert à tasser le ciment dans la cellule sous un volume V défini.

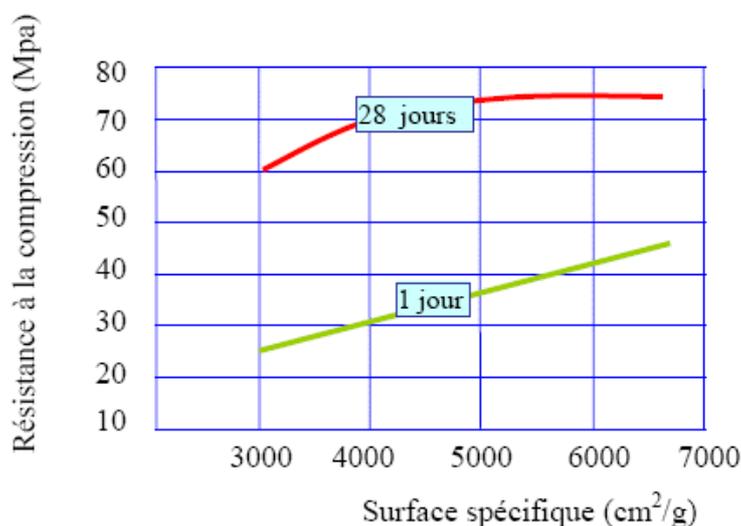


Figure I.13 : Influence de la surface spécifique sur la résistance à la compression [58]

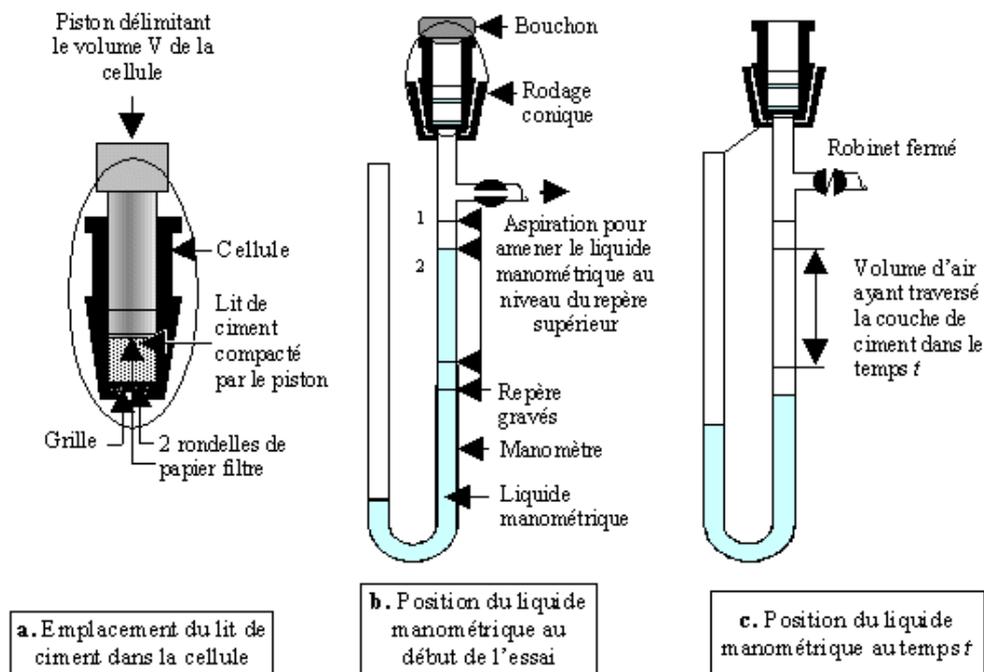


Figure I.14 : Principe de fonctionnement du perméabilimètre de Blaine [77]

Puisque l'hydratation démarre à la surface des grains de ciment, c'est la surface totale du ciment qui représente le matériau disponible pour l'hydratation. Ainsi, la vitesse d'hydratation dépend de la finesse des grains de ciment et, pour un développement rapide de la résistance, une finesse élevée est nécessaire, la résistance à long terme n'étant pas affectée. Une vitesse d'hydratation initiale plus élevée signifie aussi, un taux de dégagement de chaleur initiale plus élevée.

Par ailleurs, plus le ciment est fin, plus il se détériore rapidement lorsqu'il est exposé à l'air ambiant. Un ciment plus fin peut conduire à une réaction alcalis-granulats plus intense. En outre, la pâte de ciment – pas nécessairement le béton – présente un retrait plus élevé et une plus forte tendance à la fissuration. Cependant, un ciment fin a moins tendance à ressuer qu'un ciment grossier.

On doit cependant admettre qu'il subsiste une ambiguïté lorsque l'on parle de « bonne » granulométrie pour un ciment : les grains devraient-ils avoir la même dimension ou leur distribution devrait-elles qu'ils puissent se tasser fortement ? A l'heure actuelle, on estime que pour une surface spécifique donnée du ciment, le développement de la résistance initiale est meilleur si au moins 50 % des grains ont un diamètre compris entre 3 et 30 μm avec très peu de grains très fins et très peu de grains très grossiers. Un ciment ayant une proportion plus élevée de grains compris dans l'intervalle de 3 et 30 μm , proportion allant jusqu'à 95 %, est supposé améliorer la résistance initiale et conduire à une bonne résistance finale du béton qu'il aura servi à confectionner. L'effet bénéfique des grains de dimension moyenne est expliqué par Aitcin et Coll, qui ont trouvé que le broyage du ciment entraîne la ségrégation d'une certaine quantité de composés. Les grains de dimension inférieure à 4 μm sont particulièrement riches en SO_3 et en alcalis ; les grains de dimension supérieure à 30 μm contiennent une grande proportion de C_2S tant dit que les grains compris entre 4 et 30 μm sont riches en C_3S .

Notons cependant qu'il n'y ait pas de relation simple entre la résistance et la distribution de dimension des grains de ciment : par exemple, du clinker exposé aux intempéries, partiellement hydraté, donne, après broyage, un ciment d'une surface apparente faussement élevée. Cette surface spécifique peut être déterminée par la méthode de la perméabilité à l'air, en utilisant un appareil développé par Lea et Nurse. La méthode est basée sur la relation existant entre l'écoulement d'un fluide à travers une couche de matériau et la surface des grains composant cette couche.

Aux Etats-Unis et actuellement en Europe, on applique une méthode développée par Blaine (**figure 14**) et qui est une modification de la méthode de Lea et Nurse, méthode décrite dans la norme ASTM C 204-94 et NF EN 196-6 de 1990. Dans cette méthode l'air ne passe pas à travers la couche à une vitesse constante, mais on fait passer un volume d'air connu à une pression moyenne prescrite, la vitesse du courant diminue progressivement. Le temps t pour que l'écoulement d'air s'établisse est mesuré et, pour un appareil donné et une porosité usuelle de 0.500, la surface spécifique est donnée par la formule suivante : $S = K_2 \sqrt{t}$, où K_2 est une constante.

Chacune des méthodes donne une bonne représentation des diversités de la variation relative de la finesse des ciments et, pour des utilisations pratiques, cela est suffisant. Il existe une méthode quelque peu plus intéressante, celle de Wagner, qui donne une indication sur la distribution de la dimension des grains. Une mesure absolue de la surface spécifique peut être obtenue par la méthode d'absorption d'azote basée sur le travail de Brunauer, Emmett et Teller.

Alors que dans les méthodes de perméabilité à l'air, seuls les chemins continus au travers de la couche de ciment contribuent à la détermination de la surface mesurée, dans la méthode d'absorption d'azote, la « surface interne » est également accessible aux molécules d'azote.

Pour cette raison, la valeur trouvée par la mesure au moyen de cette méthode est considérablement plus élevée que celle déterminée par les méthodes de perméabilité à l'air. Certaines valeurs caractéristiques sont données dans le **tableau 3.4**

Ciment	Surface spécifique (m ² /kg)		
	Méthode de Wagner	Méthode de Lea et Nurse	Méthode d'absorption d'azote
A	180	260	790
B	230	415	1000

Tableau 3.4 : Surface spécifique d'un ciment mesurée selon différentes méthodes [9]

La surface des poudres plus fines que le Ciment Portland, comme celle de la fumée de silice des cendres volantes, ne peut pas être déterminée par la méthode de perméabilité à l'air, mais nécessite l'utilisation de méthodes par absorption à gaz, telle la méthode d'absorption d'azote. Les spécifications modernes n'imposent plus

de valeurs minimales pour la surface spécifique du ciment Portland, cette dernière étant indirectement contrôlée par l'exigence de résistance initiale. Il peut être utile d'indiquer cependant, qu'un ciment Portland ordinaire typique devra avoir une surface spécifique d'environ 350 ou 380 m²/kg, celle d'un ciment Portland à haute résistance initiale étant habituellement plus élevée.

I.3.3.4 Résistance mécanique du gel de ciment

Il existe deux théories classiques relatives au durcissement du ciment ou au développement de sa résistance. En 1882, Le Chatelier indiqua que les produits d'hydratation du ciment ont une faible solubilité que les composés d'origine, de telle façon que les hydrates précipitent à partir d'une solution sursaturée. Le précipité se présente sous forme de cristaux allongés entrelacés avec une cohésion élevée et des propriétés liantes.

La théorie colloïdale, proposée par Michaelis en 1893, supposait que l'aluminate cristallin, les sulfoaluminates et l'hydroxyde de calcium sont responsables de la résistance initiale. L'eau saturée en chaux attaque alors les silicates pour former un silicate de calcium hydraté qui, étant pratiquement insoluble, forme une masse gélatineuse. Cette masse durcit graduellement par suite de la perte d'eau due au séchage externe ou par hydratation du noyau central non hydraté des grains de ciment, créant ainsi une certaine cohésion.

Par commodité, quoique incorrectement, on inclut dans le terme « gel de ciment » l'hydroxyde de calcium cristallin. On considère donc le gel comme la masse homogène de ciment hydraté dans sa pâte la plus dense, c'est-à-dire incluant les pores de gel, la porosité caractéristique étant de 28 % environ.

La source réelle de la résistance du gel n'est pas entièrement comprise, mais dépend probablement de deux types de lien homogène. Le premier est l'attraction physique entre les surfaces solides, séparés seulement par les petits pores de gel (moins de 3 nm) ; cette attraction est généralement connue sous le nom de force de Van der Waals.

La deuxième source de cohésion vient des liens chimiques. Puisque le gel de ciment n'est pas gonflant, c'est-à-dire que les particules ne peuvent être dispersées en ajoutant de l'eau, il semble que les particules de gel s'entrecroisent sous l'effet de forces chimiques. Ces dernières sont plus fortes que les forces de Van der Waals, mais les liens chimiques ne couvrent qu'une faible fraction de la surface des particules de gel. Par ailleurs, une surface aussi importante que celle du gel de ciment ne constitue pas une condition nécessaire pour développer une résistance élevée puisque les pâtes de ciment muries à la vapeur à une haute pression ont une faible surface et possèdent de très bonnes propriétés hydrauliques. On ne peut donc estimer l'importance relative des liens chimiques et physiques, mais il est clair que tous deux contribuent à la très forte résistance de la pâte de ciment durci. Il faut admettre que la nature de la cohésion de la pâte de ciment hydraté et de son adhérence aux granulats est encore mal connue. Comme le constatent Nonat et Mutin, on n'a pas encore établi le rapport entre la microstructure et les propriétés mécaniques de la pâte de ciment.

I.3.3.5 Le retrait

La pâte de ciment se rétracte dans l'air sec (alors qu'au contraire elle gonfle dans l'eau), ce phénomène se poursuivant dans le temps et ceci pendant des durées d'autant plus longues que les pièces sont massives. C'est le retrait qui est cause des fissures que l'on observe dans des pièces en béton.

En fait, il existe plusieurs types de retrait :

- Le retrait avant prise dû essentiellement à la perte prématurée d'une partie de l'eau de gâchage par évaporation et dont l'amplitude est dix fois celle du retrait hydraulique classique. Ce retrait qui provoque des contraintes de traction supérieures à la résistance du béton à la traction, qui est alors pratiquement nulle, se traduit par l'apparition, à la surface du béton encore plastique, de grosses crevasses peu profondes, pouvant être refermées par talochage,
- Le retrait hydraulique, qui découle d'une part de la contraction Le Chatelier (le volume des hydrates est inférieur au volume des constituants de départ) et d'autre part du retrait de dessiccation (contraction au séchage), est de l'ordre de 0,2 à 0,4 mm/m pour les bétons. Dans le cas de béton à faible rapport E/C, la dessiccation d'origine "endogène" (consommation de l'eau de gâchage pour hydratation) peut être prépondérante sur la dessiccation par échange avec le milieu externe,
- Le retrait thermique, qui est dû à la contraction du béton lors de son refroidissement.

L'importance du retrait hydraulique, en dehors du facteur de temps, est fonction de nombreux paramètres parmi lesquels:

- La nature du ciment ;
- Le dosage en eau (**figure 15**) ;
- La propreté des sables ;
- La forme et la dimension des granulats.

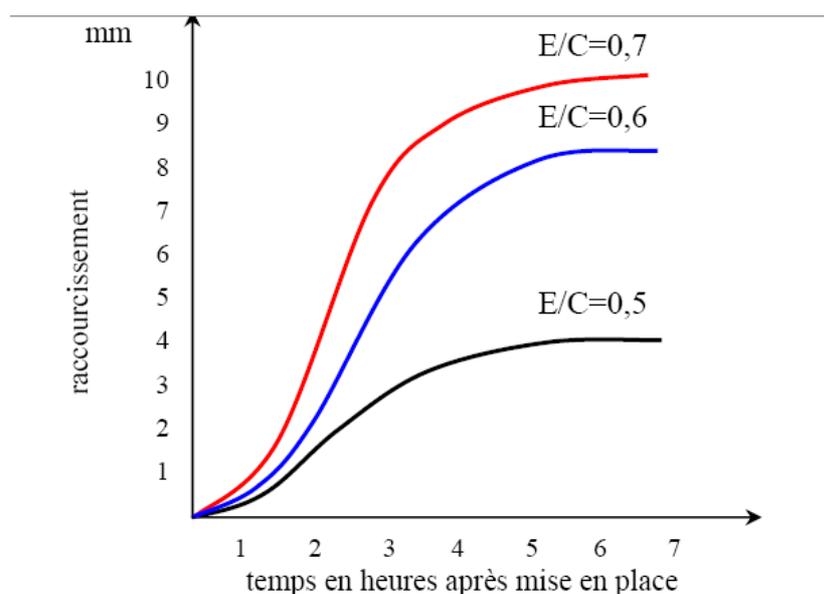


Figure I.15 : Influence d'E/C sur le retrait plastique des mortiers [3]

I.3.3.6 Chaleur d'hydratation

Les réactions du ciment Portland en présence d'eau ou "hydratation" produisent des composés hydratés qui permettent de lier les différentes particules de ciment et de granulat ce qui confère au béton ces qualités de résistance mécanique. Ces réactions s'accompagnent d'effets secondaires qui peuvent produire des dégradations du matériau lorsqu'ils ne sont pas pris en compte. L'un de ces effets est la chaleur dégagée lors de ces réactions d'hydratation dont la grandeur dépend de la composition du ciment. La dynamique des réactions d'hydratation va dépendre de nombreux facteurs tels que finesse de mouture, composition, ajout d'éléments secondaires (gypse par exemple). Ces propriétés liées aux réactions d'hydratation doivent permettre de pouvoir travailler le produit béton jusqu'à sa mise en forme. Elles doivent aussi permettre au produit de durcir dans un temps suffisamment court pour pouvoir poursuivre les travaux de construction.

Les réactions exothermiques peuvent engendrer des dégradations lors du refroidissement du béton telles que fissures de retrait thermique lors de refroidissement trop rapide, fissures aux interfaces entre ancien et nouveau béton (reprise de bétonnage). Ce risque de fissure peut aussi être dû à un retrait lors de la prise du ciment. Les réactions du ciment consomment une partie de l'eau de gâchage et cette perte peut entraîner des forces capillaires produisant un retrait de la pâte de ciment que l'on nomme retrait d'autodissociation. A plus long terme le séchage du béton, c'est-à-dire la perte du résidu d'eau jusqu'à l'équilibre entraîne aussi du retrait de séchage. L'ensemble de ces retraits produits selon les conditions un risque de fissuration de l'objet construit.

La chaleur dégagée est particulièrement importante pour les ouvrages massifs, tels que les barrages. La température à l'intérieur des grandes masses de béton peut augmenter de plus de 50°C par rapport à la température du béton lors de sa mise en place. Le retrait est la principale cause des fissures qui peuvent apparaître dans les bétons de grande masse. Le retrait thermique se produit lorsque la température baisse. Pour éviter une augmentation de température trop importante, on peut refroidir artificiellement le béton à l'aide de tuyaux noyés dans la masse et dans lesquels on fait circuler de l'eau froide. D'autre part, on peut également utiliser des ciments spéciaux à basse chaleur d'hydratation.

Le phénomène de prise du ciment s'accompagne d'une réaction exothermique dont l'importance dépend de différents paramètres, en particulier:

- La finesse de mouture : plus le ciment est broyé fin, plus la chaleur d'hydratation est élevée,
- La nature des constituants: les ciments CPA comportant presque exclusivement du clinker dégagent plus de chaleur que des ciments avec constituants secondaires,
- La nature minéralogique du clinker : plus les teneurs en aluminat tricalcique (C_3A) et silicate tricalcique (C_3A et C_3S) sont élevées, plus la chaleur d'hydratation est forte,
- La température extérieure.

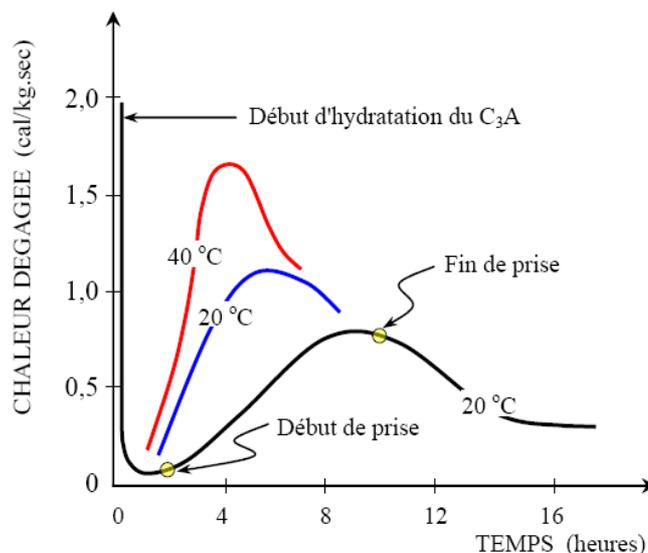


Figure I.16 : Chaleur dégagée lors de l'hydratation du CP [3]

I.3.3.7 Résistance à la compression

Les résistances mécaniques des ciments sont déterminées par les essais sur mortier dit "normal", à 28 jours d'âges en traction et en compression des éprouvettes 4 x 4 x 16 Cm. La résistance du mortier est alors considérée comme significative de la résistance du ciment. Elle dépend de la classe de ciment et est exprimée en Mpa.

Pour chaque type de ciment, il existe effectivement plusieurs classes de résistances pour lesquelles les fabricants garantissent des valeurs minimales et maximales.

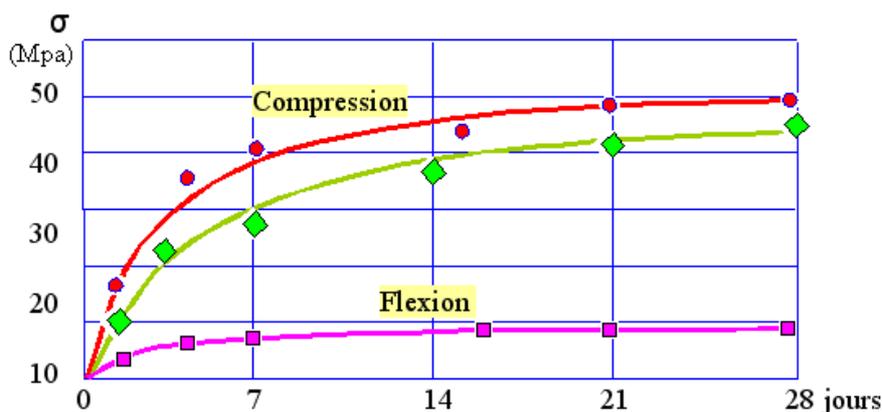


Figure I.17 : Résistance du mortier normal [3]

I.3.3.8 Effet de la lixiviation sur le comportement mécanique du mortier

➤ Mécanismes physico-chimiques de la lixiviation

La lixiviation par l'eau entraîne la dissolution de certaines phases solides de la pâte de ciment hydraté. Le mécanisme a été longuement étudié et décrit par plusieurs auteurs (Adenot, 1999) (Carde, 1996). La dégradation est caractérisée par la présence de fronts nets de dissolution-précipitation délimitant ainsi des zones de caractéristiques

physico-chimiques et mécaniques différentes. La portlandite (CH) est la phase la moins stable de la pâte cimentaire, elle se dissout en premier. Il a été montré par plusieurs auteurs que ce phénomène d'origine physico-chimique entraîne une chute des propriétés mécaniques : module élastique, résistance à la flexion et compression (Carde, 1996) (kamali, 1999) (Le Bellégo, 2001), angle de frottement interne (Heukamp, 2001). Récemment, Kamali et al (2004) ont montré que la lixiviation de la portlandite uniquement peut entraîner une chute de module élastique d'environ 50% pour une pâte de ciment.

➤ **Effets de la lixiviation sur le comportement en compression et traction du mortier**

Seul l'effet de la lixiviation de la portlandite est étudié. La teneur volumique en portlandite de la pâte de ciment est d'environ 15%. Cet hydrate est la phase la moins stable de la pâte cimentaire, elle se dissout en premier créant une porosité supplémentaire non-négligeable. Sa dissolution est modélisée en affectant aux éléments finis la représentant les caractéristiques de l'eau, il est possible de présenter les résultats de la modélisation concernant le comportement en compression du mortier après dissolution de la portlandite. La dissolution de celle-ci entraîne une chute d'environ 32% du module élastique (de 42 GPa à 29 GPa) et d'environ 40% de la résistance à la compression (de 63 MPa à 38 MPa) du mortier. (**Figure 18**).

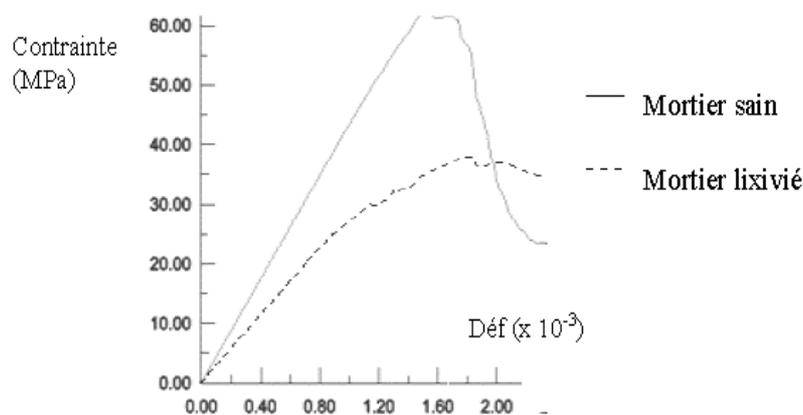


Figure I.18 : Comportement en compression du mortier avec et sans portlandite (CH) [2]

I.4 Structuration et rhéologie des matériaux cimentaires

Dès la mise en contact du ciment et de l'eau de malaxage, on assiste à la naissance d'un long processus de structuration qui va durer plusieurs jours. A 28 jours on estime que 90% de la résistance du matériau est atteinte. L'essentiel du processus se concentre néanmoins pendant les premières heures et à l'échelle de la vie du matériau, il n'est pas déraisonnable d'affirmer que pour l'essentiel la structuration dite de « jeune âge » est terminée 24 h après malaxage (temps courant de décoffrage).

Dans les conditions normales de fabrication et de température, et pour des compositions courantes, le processus d'hydratation s'enclenche alors au bout de 3 à une dizaine d'heures selon le type de ciment ou d'adjuvants, s'ensuit un durcissement du matériau simultanément à un fort dégagement de chaleur. La mesure de

l'évolution des caractéristiques mécaniques des matériaux cimentaires au jeune âge représente un des paramètres clés de la maîtrise des procédés en génie civil (malaxage, transport, pompage, temps de décoffrage, mise en forme,...). Actuellement, le test de Vicat représente l'essai standard du suivi de la prise. L'information obtenue à partir de cet essai (temps de début et de fin de prise) est largement insuffisante pour juger par exemple du temps pendant lequel le matériau est pompable, extrudable ou décoffrable.

Sur ce thème, des études ont été menées dans le but de caractériser la prise par le biais du suivi de l'évolution de paramètres intrinsèques du matériau tels que la pression interstitielle, la conductivité hydraulique, le retrait endogène et les propriétés rhéologiques (seuil de cisaillement et viscosité).

I.4.1 Essais sur les propriétés du ciment

La fabrication du ciment nécessite un contrôle rigoureux et nombre d'essais sont effectuées dans le laboratoire de l'usine afin de s'assurer de sa qualité et de sa conformité aux spécifications des normes nationales. Il est néanmoins souhaitable qu'un laboratoire indépendant où le client effectue des essais de réception ou, en particulier, lorsque le ciment est destiné à un ouvrage spécial.

Des essais portant sur la composition chimique et la finesse sont prescrits respectivement dans les normes européennes. Des essais supplémentaires sont prescrits par la norme BS 4550 : 3ème partie : 1978 pour les ciments Portland ordinaires ou à prise rapide.

I.4.1.1 Consistance normalisée de la pate de ciment

Une pate de ciment de qualité avec une consistance normalisée doit être utilisée les temps de début et de fin de prise ainsi que pour l'essai Le Chatelier. Il est donc nécessaire de déterminer pour chaque ciment, la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la consistance désirée.

La consistance est mesurée par l'appareil de Vicat (**figure 19**) équipé à cet effet d'un piston (ou sonde) de 10 mm de diamètre, inséré dans le porte aiguille. La pate obtenue après malaxage de ciment et d'eau suivant une méthodologie bien définie est placée dans la coupelle de l'appareil. Le piston est alors descendu jusqu'à être en contact avec la pate, puis lâché. Sous l'action de son poids, le piston pénètre sur une profondeur dépendant de la consistance normale ou normalisée selon la norme NF EN 196-3 de 1995, quand le piston pénètre dans la pate jusqu'à une profondeur de 6 ± 1 mm à partir du fond. La teneur en eau de la pate normalisée est exprimée en pourcentage de la masse de ciment sec, les valeurs étant généralement, comprises entre 26 et 33 %.

I.4.1.2 Temps de prise

La détermination des temps de prise qui sont mesuré à l'aide de différents accessoires montrés sur l'appareil de Vicat est effectuée à l'aide d'une aiguille circulaire de 1.13 ± 0.05 mm de diamètre. Cette aiguille,

sous l'effet d'un poids prédéterminé est utilisée pour pénétrer une pâte de consistance normalisée placée dans un moule spécial.

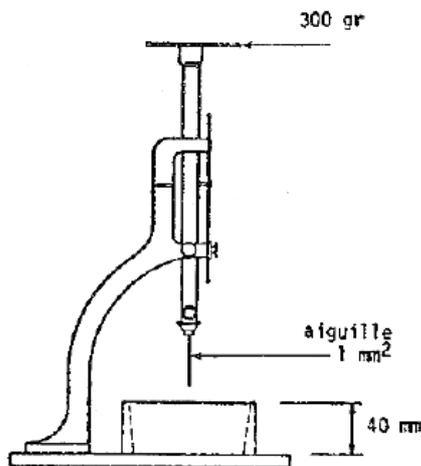


Figure I.19 : Appareil de Vicat [3]

Le début de prise correspond au moment où l'on observe une augmentation de la viscosité, ou raidissement de la pâte, ce qui, dans la pratique, se mesure au moyen de l'aiguille normalisée (appareil de Vicat) et correspond au temps écoulé depuis le gâchage de la pâte jusqu'au moment où l'aiguille s'arrête à une distance ($d = 5 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$) du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment.

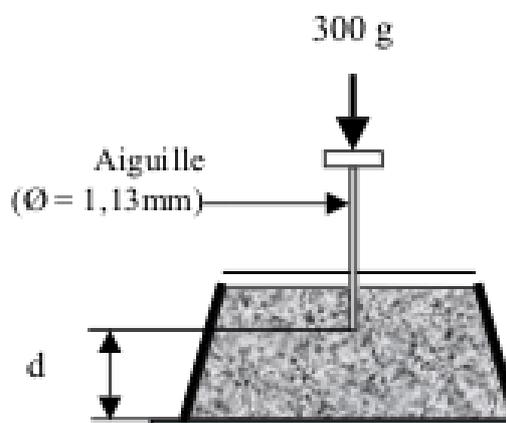


Figure I.20 : Détermination du temps de début de prise [3]

Le temps de fin de prise est déterminé à l'aide d'une aiguille semblable, à laquelle est fixé un accessoire circulaire creux de 5 mm de diamètre, placé à 0.5 mm du bout de l'aiguille. La fin de prise a lieu lorsque l'aiguille, lentement déposée sur la surface de la pâte ne pénètre que de 0.5 mm dans la pâte sans que le cercle ne laisse de trace sur sa surface. Le temps de fin de prise est enregistré à partir du moment où l'eau est ajoutée au ciment. Les temps de fin de prise ne sont plus spécifiés ni dans les normes américaines ni dans les normes européennes.

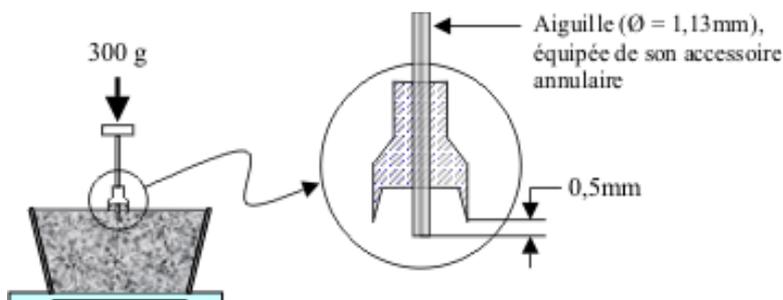


Figure I.21 : Détermination du temps de fin de prise [3]

Le phénomène de prise du ciment est lié à de nombreux paramètres tels :

- La nature du ciment,
- La finesse de mouture du ciment; plus son broyage a été poussé, plus le temps de prise est court,
- La température; alors qu'à zéro degré la prise est stoppée, plus la température ambiante est élevée plus la prise est rapide, pour un ciment donné le début de prise sera de 18 heures à 2 °C, de 5 heures à 10 °C, de 3h 30 à 20 °C et de 30 min à 35 °C (**figure 22**),
- La présence de matières organiques dans l'eau ou dans l'un des autres constituants du béton qui ralentit la prise,
- L'excès d'eau de gâchage qui a, entre autres inconvénients, une action retardatrice sur la prise (**figure 24**).

En fonction de leur classe de résistance, les normes spécifient un temps de prise minimum qui est, à la température de 20 °C, de :

- 1 h 30 pour les ciments de classes 35 et 45.
- 1 h pour les ciments des classes 55 et HP.

Il est à noter que pratiquement tous les ciments ont des temps de prise largement supérieurs à ces valeurs minimales, l'ordre de grandeur étant de 2 h 30 à 3 h pour la majorité des ciments.

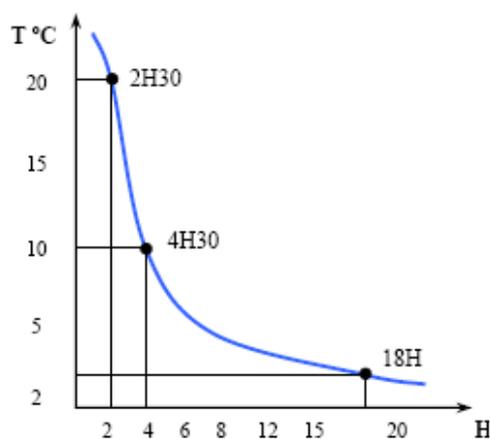


Figure I.22 : Evolution du temps de prise en fonction de la température [3]

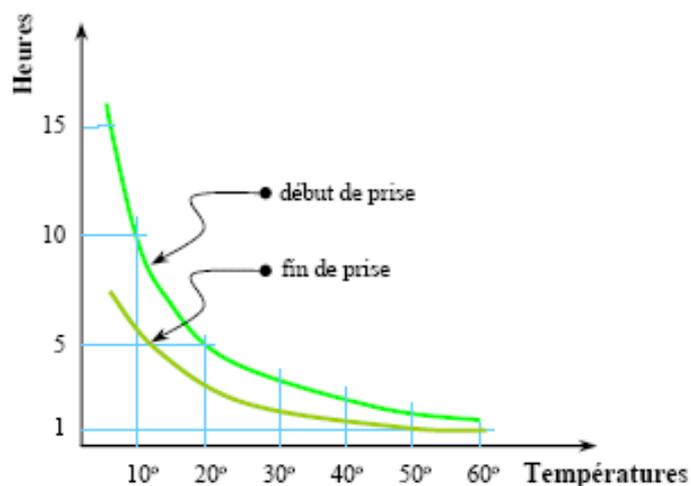


Figure I.23 : Influence de la température sur la prise des ciments [3]

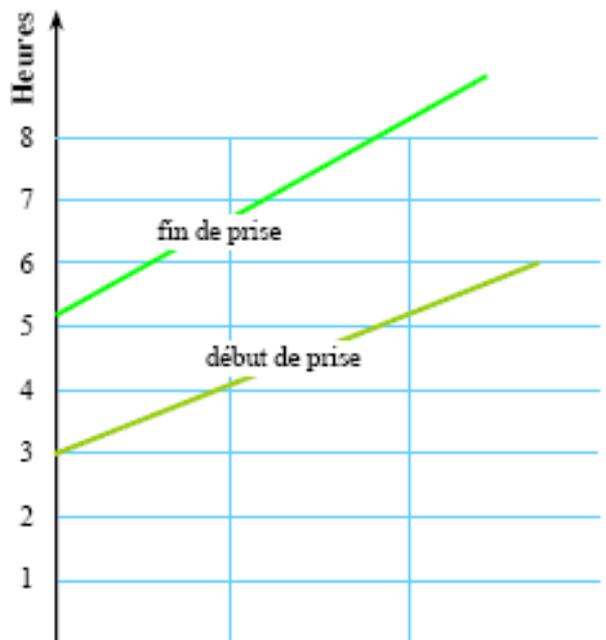


Figure I.24 : Influence d'E/C sur le temps de prise [3]

Lorsque l'on doit connaître le temps de fin de prise et qu'aucun résultat n'est disponible, on peut s'appuyer sur le fait que, pour la majorité des ciments Portland ordinaires et à prise rapide, les temps de début et de fin de prise (à température ambiante) sont liés approximativement comme suit : temps de prise final (min) = 90 + 1.2 x temps de début de prise en minutes.

Du fait que, la prise du ciment est influencée par la température et l'humidité du milieu ambiant, selon la norme NF EN 196-3 de 1995, la température doit être de 20 ± 2 °C et l'humidité relative minimale de 65 %. Des essais ont montré que la prise de la pâte de ciment s'accompagne d'une augmentation de la vitesse d'une onde ultrasonique qui la traverse, mais il a été impossible de développer une autre méthode de mesure du temps de prise

du ciment. L'utilisation des mesures électriques s'est montrée infructueuse, principalement en raison de l'influence des adjuvants sur les propriétés électriques.

Il faut rappeler que le temps de prise et la vitesse de durcissement, c'est-à-dire du gain de résistance, sont indépendants l'un de l'autre. Par exemple, les temps de prise des ciments à haute résistance initiale sont les mêmes que ceux du ciment Portland ordinaire, bien qu'ils durcissent à des vitesses différentes.

Il y a lieu de noter, qu'il est également possible de déterminer le temps de prise du béton, qui est une propriété différente du temps de prise du ciment. La norme ASTM C 403-92 donne la procédure pour déterminer le temps de prise du béton. Pour ce faire, elle utilise l'essai Proctor appliqué au mortier obtenu après tamisage du béton. La définition de ce temps de prise est arbitraire, car en pratique, la prise n'a pas lieu de façon subite. Les Russes ont essayé de définir le temps de prise du béton à partir de la résistance minimale obtenue lors du passage d'un courant électrique à haute fréquence entre deux électrodes métalliques insérées dans le béton.

I.4.1.3 Stabilité de volume

Une fois la prise faite, il est essentiel que la pâte de ciment ne subisse pas de changement de volume notable. En particulier il ne doit pas y avoir d'expansion appréciable qui, sous contraintes, pourrait provoquer la dislocation de la pâte de ciment durci. Une telle expansion peut être due à une hydratation lente ou retardée, ou à d'autres réactions de certains composés présents dans le ciment durci comme la chaux libre, la magnésie et le sulfate de calcium.

Si les matières premières incorporées dans le four contiennent une quantité de chaux supérieure à celle qui peut se combiner avec les oxydes acides, ou si le chauffage et le refroidissement ne sont pas bien contrôlés, l'excès de chaux restera à l'état libre. Cette chaux vive s'hydrate très lentement, et, puisque la chaux relâchée occupe un volume supérieur à celui de l'oxyde de calcium libre à l'origine, il s'ensuit un phénomène d'expansion. Les ciments présentant ce phénomène sont de mauvaise qualité.

La réaction d'hydratation est accélérée par un traitement thermique de la pâte, de façon à pouvoir constater l'expansion éventuelle du ciment dans un délai très court.

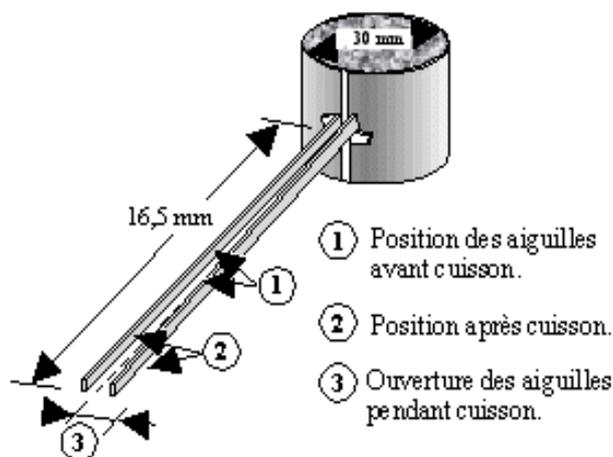


Figure I.25 : Aiguilles de Le Châtelier [3]

Un essai permet de s'assurer que le ciment ne contient pas de substances susceptibles de provoquer une expansion dangereuse au cours du temps.

On simule l'effet du temps en accélérant les processus de durcissement par une cuisson à 100 °C pendant 2 heures d'une pâte durcie de ciment à consistance normale âgée de 24 heures. Pour mesurer l'expansion, on utilise les aiguilles de Le Châtelier (**figure 25**). La différence d'ouverture des aiguilles avant et après cuisson doit rester inférieure à 10 mm.

➤ **Ouverture d'aiguille causée par cuisson à 10 mm.**

L'essai d'étuvage a été supprimé pour les ciments Portland, car depuis de nombreuses années, il n'y a jamais eu de ciment Portland défectueux selon cet essai. On continue par contre à utiliser ce type d'essai pour contrôler la stabilité de volume des chaux hydrauliques.

Aujourd'hui, on contrôle la pureté et la stabilité des ciments portland par voie chimique tels :

- Perte au feu
- Insoluble
- Teneur en SO_3 , en MgO , en C_3A etc...

Les méthodes de caractérisations mécaniques n'ont pas connu d'avancée significative depuis les travaux de Vicat au milieu du 19ème siècle en termes de normalisation. En conséquence, il nous semble que de nouveaux travaux doivent être menés sur l'évolution de la structuration des matériaux cimentaires en utilisant des méthodes fondées sur l'évolution des grandeurs mécaniques pendant la prise.

Toute fois, le suivi de la structuration du matériau frais a été réalisé d'une part grâce aux mesures de variations volumiques (retrait et chute de la conductivité hydraulique) engendrées par les pressions capillaires et d'autre part en caractérisant l'évolution de la rhéologie du matériau.

Introduction

Il se dit que la soie de la toile d'araignée est une sorte de graal pour les chimistes : sa fibroïne (une protéine fibreuse) lui donne une résistance à la traction 5 fois supérieure à celle de l'acier et plus encore pour la résistance aux chocs. Hélas, on ne sait ni la synthétiser ni élever les araignées en batterie !

D'autres matériaux naturels suscitent toujours l'étonnement et les projets d'imitation : des revêtements striés comme la peau des requins pour mieux fendre l'air ou pour nager plus vite, des surfaces autonettoyantes telles que la feuille de lotus sur laquelle les gouttes d'eau roulent comme des boules de billard...

Le chimiste Marcellin Berthelot imaginait à la fin du XIXe siècle qu'on pourrait ainsi « dissiper le mystère de la vie » et « abolir la frontière entre inerte et vivant ». Or, reproduire en deux coups de cuiller à pot ce que la nature élabore lentement n'est pas si simple. Comme le suggéra Giambattista Vico, philosophe italien du XVIIIe siècle, c'est peut-être que l'homme ne peut tout à fait comprendre que ce qu'il a lui-même conçu.

Premiers à explorer la structure du béton grâce aux techniques de l'infiniment petit, les chercheurs de Lafarge sont en train de révolutionner l'usage de ce matériau. Désormais, il serait plus avisé de parler des « bétons » tellement le terme générique, correspondant à la formule de base, est loin des infinies possibilités de ce matériau prodigieusement innovant.

Pour ouvrir de nouvelles perspectives aux architectes, améliorer ses performances sans réduire sa fluidité, il est désormais possible d'agir sur le matériau, de le faire évoluer et de l'améliorer. En se penchant sur l'infiniment petit, au milliardième de mètre près, on voit tant de choses..., des pores, des filaments, une structure. Au détour d'une courbe et d'un relief, nous découvrons la matière et pouvons percevoir l'origine des secrets.

Ce nouveau béton peut contenir des grains fins (les fines) et ultrafins (les ultrafines) intercalés de manière harmonieuse entre des grains plus volumineux. Les fines et les ultrafines remplacent une partie de l'eau utilisée habituellement dans la composition du béton et optimisent l'empilement granulaire. Elles empêchent les pores du béton de communiquer entre eux et d'ouvrir la porte aux agressions extérieures : l'eau, l'air ambiant et le CO₂.

Au final, plus de compacité et des performances mécaniques optimisées pour une plus grande durabilité. L'eau, présente en moindre quantité, n'en joue pas moins un rôle essentiel : elle lubrifie l'ensemble des particules, rendant le matériau plus fluide malgré l'ajout de particules solides. Dans la microstructure du béton, on peut croiser de drôles de particules composées de longues chaînes et d'éléments d'accrochage : des additifs dispersants ou superplastifiants. Elles se fixent aux molécules chimiques contenues dans le béton et les empêchent de s'attirer les unes les autres comme c'est le cas lorsqu'elles se trouvent habituellement en contact avec l'eau. Au final, on aboutit à un béton plus facile à mettre en œuvre, plus résistant et plus durable.

Pour faire sa révolution, le béton fait appel aux nanosciences, les bétons de demain seront conçus à l'échelle nanométrique pour gagner en souplesse, en résistance, en isolation thermique et acoustique et même en transparence ! La recherche s'accélère pour faire émerger une nouvelle génération de bétons.

D'autres progrès peuvent encore être réalisés à l'échelle nanométrique, et les chercheurs se bousculent désormais sur ce créneau: *"Nous étudions la mise au point des bétons composites dopés avec des nanotubes de carbone, pour prévenir les fissures à échelle nanométrique. C'est un nouveau tissu que nous créons"* s'enthousiasme ainsi le Pr Shah. Des tissus ultra-résistants, de plus en plus légers, mais dont on pourrait également améliorer les performances acoustiques, thermiques, esthétiques...jusqu'à imaginer des matériaux lumineux voire transparents.

Cependant, si le béton passe à la nano, les problèmes environnementaux restent «macro» : 7 milliards de m³ de béton sont consommés chaque année dans le monde et leur emploi nécessite toujours une colle -le ciment- dont la fabrication est énergivore. Une autre piste de recherche consiste donc à trouver des substituts au ciment, comme les cendres de lave. D'autres chercheurs travaillent enfin sur le réemploi des gravats et des bétons de démolition, de façon à recycler le matériau. Un énorme chantier en perspective.

Les dimensions des nanoparticules sont plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent la majorité des phénomènes physiques, ce qui leur confère des propriétés uniques. Les propriétés des nanoparticules (physiques ou chimiques) peuvent être totalement différentes de celles des mêmes produits ayant des dimensions plus importantes. Tous les pays industrialisés y voient la possibilité de retombées économiques potentielles colossales.

L'Europe a fait des nanotechnologies l'un de ses sept sujets prioritaires de recherche thématique. Aux Etats-Unis, il existe plusieurs initiatives dans le domaine dont le National Nano technology Initiative (NNI dont le budget était de un milliard de dollars pour 2005). Le gouvernement canadien construit un centre de recherche dédié aux nanotechnologies et un plan national sur le sujet existe. Au total, 3000 milliards d'euros sont investis de par le monde sur ce thème.

Le domaine des nanomatériaux est fortement pluridisciplinaire et concerne les activités de recherche de physiciens, chimistes, biologistes et spécialistes des matériaux ou des procédés. Les nanoparticules peuvent être produites par toute une série de procédés qui se divisent en deux grandes catégories : ceux qui produisent des nanoparticules en assemblant des atomes individuels, c'est l'approche ascendante (bottom-up) et ceux qui les produisent en réduisant des matériaux en vrac à des dimensions nanométriques, c'est l'approche descendante (top-down).

Ainsi, la microstructure du béton dicte ses propriétés aux bâtiments. Le béton a du caractère et ne s'improvise plus. Des chercheurs du monde entier, talentueux magiciens de l'ombre, repoussent les frontières de la

connaissance et étudient chaque jour les mariages, les alliages et les mélanges des composants fondamentaux... Les possibilités sont infinies, et le voyage promet de riches découvertes.

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

Ceci n'est pas du caoutchouc !» Le professeur Surendra Shah, du département d'ingénierie des matériaux de l'université de Northwestern (Illinois, Etats-Unis), s'est taillé un franc succès en pliant un fin morceau de béton souple et expérimental devant un parterre de chercheurs, d'ingénieurs et d'architectes. Il intervenait à l'Université Columbia (New-York) lors de la seconde conférence dédiée à l'architecture, l'ingénierie et la science des matériaux, consacrée cette année au béton (1). «*Nous sommes passés de l'échelle macro à l'échelle micro, maintenant c'est au tour de la nano*» a commenté le Pr Shah !

II.1 Définition et classification des nanomatériaux

II.1.1 Définition

Nous avons retenu la définition suivante : « Les nanomatériaux : ce sont des matériaux composés de nano-objet (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres) et qui, de par leur taille, présentent des propriétés spécifiques. »

Plus généralement, les nanotechnologies nécessitent la maîtrise de l'infiniment petit. Leur fabrication nécessite des outils et techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire.

En effet, on parle donc ici de matériaux extrêmement petits de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire du milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain.

Les nanomatériaux peuvent être définis aussi de la façon suivante (Costa, 2001) : Un nanomatériau est un matériau pour lequel au moins l'une des phases qui le compose a des dimensions inférieures à 100 nanomètres.

La figure II.1 ci-dessous permet d'illustrer la taille extrêmement fine d'un nanomatériau.

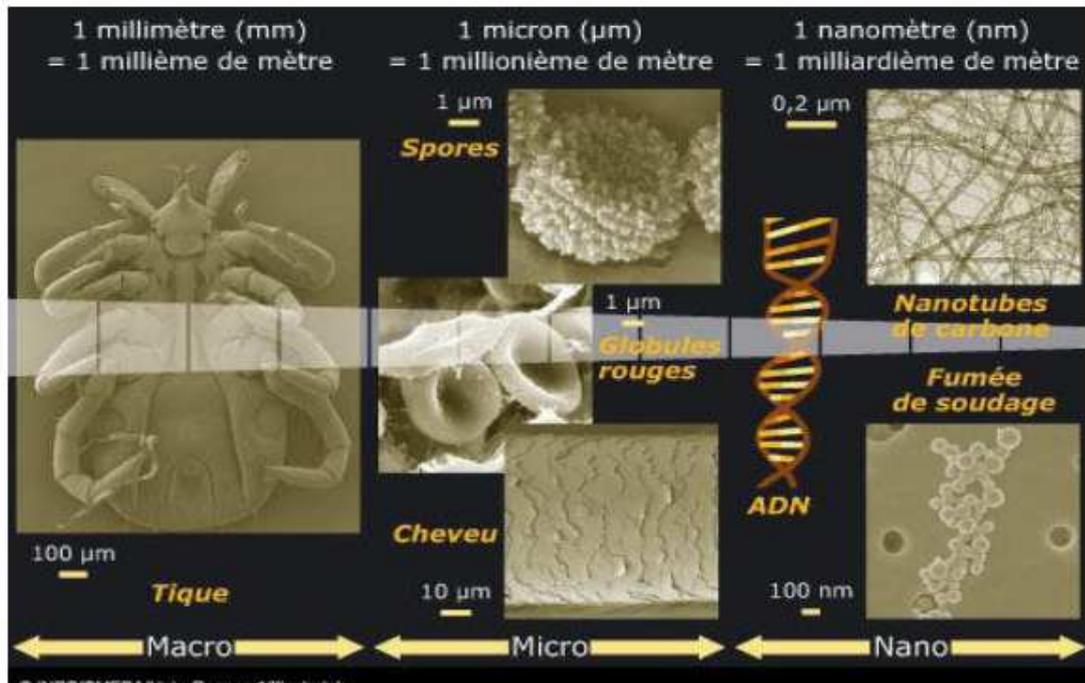


Figure II.1 : Exemples d'objets présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres [16]

Un nanomètre (nm) est la milliardième partie d'un mètre. Il existe des nanomatériaux élaborés ou fabriqués par l'homme et d'autres existants dans la nature. **La figure 1** montre divers objets présents dans la nature, placés par rapport à une échelle nanométrique. Cette échelle va depuis le dixième du nanomètre, typique des atomes de taille moyenne comme le chlore ou des petites molécules comme l'eau, jusqu'aux centaines de micromètres ($1 \mu\text{m} = 10^3 \text{ nm}$), caractéristiques des petits insectes comme les acariens. Plusieurs molécules sont positionnées sur cette échelle : le glucose (0.45 nm), l'ADN (2 nm de diamètre) et l'hémoglobine (7 nm).

Qu'est-ce que les nanotechnologies ?

Produire des matériaux et des équipements à l'échelle nanométrique, dotés de propriétés et de fonctionnalités exceptionnelles, tel est le pari des **nanosciences**.

La naissance de cette science nouvelle de « l'infiniment petit date des années 1980, mais c'est aujourd'hui qu'elle prend un véritable essor.

Imaginez que l'on puisse fabriquer les matériaux, les objets et les dispositifs dont nous avons besoin avec autant de précision que la nature lorsqu'elle construit une cellule, un organe ou un organisme : en choisissant chaque molécule qui entrera dans la construction de l'édifice, en choisissant la manière de les assembler, en choisissant la manière de construire et d'emboîter des niveaux de plus en plus complexes d'organisation. La nature même de ce que nous fabriquons en serait changée. Non pas que nous donnerions vie à nos créations, mais leurs caractéristiques et les fonctions que l'on pourrait en attendre seraient infiniment plus riches que celles que nous connaissons. Construire un matériau aussi solide et résistant au choc que la nacre, un actionneur qui serait un

véritable muscle artificiel, un filtre aussi efficace et peu énergivore que le rein, un tissu dont les caractéristiques changeraient en fonction de la température et de l'humidité, des capsules moléculaires capables de délivrer un médicament sur une cible précise, un anticorps artificiel capable de détecter des cellules malignes et de les éliminer, un calculateur dont le cœur serait constitué de quelques molécules ou même d'une seule d'entre elles,...

Nous sommes encore loin de la plupart de ces réalisations, mais la décennie qui vient de s'écouler a vu de tels progrès dans les deux éléments indispensables. La maîtrise du très petit et la maîtrise du complexe. Que l'on peut raisonnablement espérer y arriver. On sait désormais, grâce aux microscopes à effet tunnel et à force atomique, non seulement « voir » les atomes, mais aussi les manipuler un par un, explorer tous les recoins d'une molécule ou encore la déformer pour étudier sa réaction, ou encore y accrocher un prolongement artificiel. On sait marier la chimie du carbone. Celle des molécules et du monde vivant avec la chimie du monde minéral. On connaît aussi de mieux en mieux la sociologie des molécules, les lois qui régissent la manière dont elles vont s'assembler entre elles pour former des entités plus grosses : des membranes, des capsules,... On a compris comment les propriétés d'un petit morceau de matière changent lorsque sa taille devient très petite, et on en a tiré profit pour fabriquer de nouvelles briques pour la construction des matériaux.

Les nanotechnologies constituent les différentes facettes de cette démarche, qui change fondamentalement notre rapport à la matière.

Les nanotechnologies traitent aussi bien de la manipulation des atomes et molécules (dont la dimension typique est le nanomètre), de la miniaturisation des structures et de l'exploitation des nouvelles propriétés, phénomènes et procédés spécifiques à l'échelle nanométrique.

Déjà utilisées dans plusieurs secteurs industriels – construction, électronique, transport, pharmacie et cosmétique – ces technologies représenteront **un marché mondial de l'ordre de 1 000 milliards d'euros en 2010.**

A l'échelle du nanomètre les lois physiques du monde classique ne s'appliquent plus

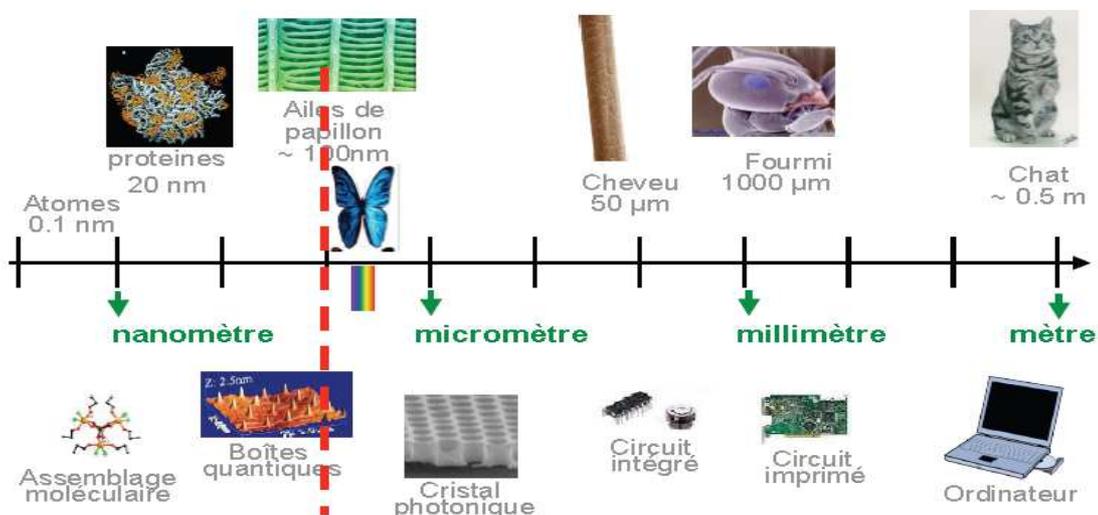


Figure II.2 : Nanosciences et nanotechnologies : échelles de longueur [12]

II.1.2 Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en fonction de la dimension 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques (Cao, 2004, AFSSET, 2006), **figure II.3**. Une dimension 0 signifie que le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace, et n'a en conséquence aucune dimension micro ou macro métrique. Ceci correspond à la définition d'une nanoparticule : une nanoparticule est une particule de taille inférieure à 100 nm dans les trois directions de l'espace.

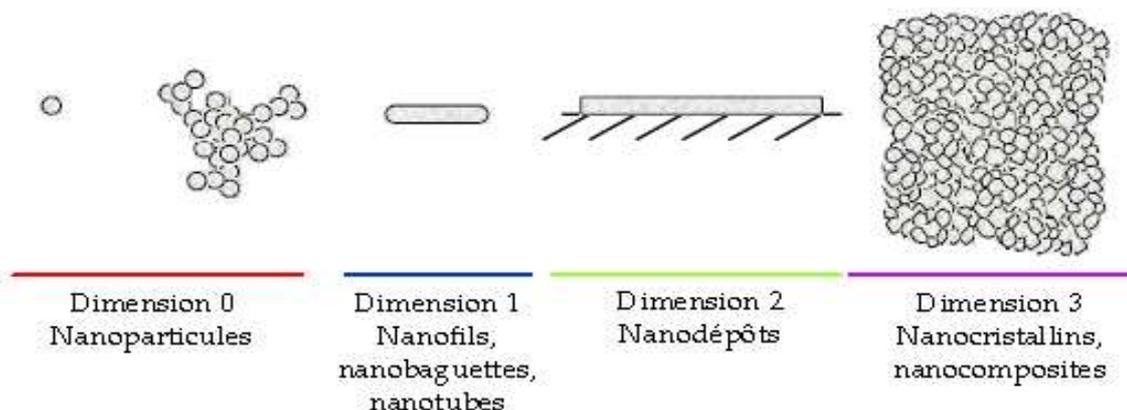


Figure II.3 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques [17]

Les nanoparticules reçoivent aussi le nom de particules ultrafines lorsqu'elles sont dans un gaz ou en état de poudre. Elles peuvent être isolées ou s'associer entre elles pour former des agglomérats nanostructurés. Elles peuvent se trouver déposées sur une surface, en suspension dans un gaz ou un liquide, ou en état de poudre. Dans ce dernier cas, on parle d'une nano poudre ou poudre nanostructurée.

Une nano poudre est une poudre constituée de nanoparticules ou d'agglomérats nanostructurés. Parmi les nanoparticules fabriquées, on trouve différents types :

- Les particules quantiques (en anglais, *quantum dots*) : nanoparticules (en général de semi-conducteurs, mais aussi de métaux ou d'oxydes métalliques) suffisamment petites pour avoir un comportement quantique.
- Les nano cristaux : nanoparticules constituées d'un seul cristal.

Mais aussi, les nanomatériaux à 1 dimension :

- Les nano baguettes (en anglais, *nanorods*) : nano-objets de forme allongée, avec une largeur de quelques dizaines de nanomètres et une longueur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.
- Les nano fils (en anglais, *nanowires*) : structures monocristallines avec un diamètre de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui peut aller de 500 nm jusqu'à 10µm. A ces échelles de taille, les nano fils gardent encore des propriétés quantiques, c'est pourquoi ils sont parfois qualifiés de fils quantiques.
- Les nanotubes : structures tubulaires de 1 ou 2 nm de diamètre et jusqu'à 1 mm de longueur. Les nanotubes les plus connus sont les nanotubes de carbone, qui peuvent être mono feuillets (SWCNT, acronyme de

l'anglais *Single-wall carbon nanotubes*) ou multi feuillets (MWCNT, de l'anglais *Multi-wall carbon nanotubes*) selon le nombre de couches d'atomes de carbone qui constituent le cylindre.

Les nanomatériaux à 2 dimensions sont les nano dépôts, où un matériau « classique » est recouvert d'une couche nanométrique afin d'améliorer ses propriétés (mécaniques, thermiques, chimiques, de mouillage ou autres).

Finalement, parmi les nanomatériaux à 3 dimensions, il est possible de différencier :

- Les nano composites : composites renforcés avec des nano-objets (par exp avec des nanotubes).
- Les solides nanocristallins : solide macroscopique constitué de nano cristaux.

II.2 Procédé de Fabrication des nano matériaux

Une grande partie des nanosciences et des nanomatériaux se concentre sur la production de matériaux nouveaux ou améliorés. Dans les techniques «top down" de très petites structures sont produites en partant de "grands" morceaux de matériaux : c'est le cas du marquage par attaque chimique des circuits sur des puces en silicium. Les structures nanométriques peuvent également être construites par des techniques "bottom-up", atome par atome ou molécule par molécule.

Dans le cas de l'auto-assemblage, des atomes ou des molécules s'arrangent en fonction de leurs propriétés naturelles. La croissance de semi-conducteurs ou la synthèse chimique de larges molécules sont des exemples d'auto-assemblage. Une autre méthode de technique "bottom-up" consiste à déplacer individuellement chaque molécule ou atome grâce à des outils adaptés (des pinces optiques par exemple). Bien qu'offrant théoriquement un meilleur contrôle de la construction, cette méthode s'avère encore très laborieuse et peu adaptée aux applications industrielles.

De façon générale, une grande place a été accordée aux nanoparticules et aux nanotubes (ou nano fibres). En effet, les nanoparticules sont présentes dans nombre de produits sous forme de particules d'oxyde de titane ou d'oxyde et leur toxicité potentielle n'a pas été forcément totalement évaluée.

De plus, le fait qu'elles soient "fixes" (par exemple noyées dans une matrice) ou "libres" pourrait avoir un effet significatif sur leur impact en termes de santé, de sécurité et d'environnement. Toutefois, dans la plupart des applications courantes, les matériaux nanométriques sont fixés ou noyés dans une matrice, par exemple dans les couches minces pour l'électronique.

La base de fabrication des nanomatériaux sont les « nano-objets » dont on peut distinguer trois grandes familles :

- 1) Les nanoparticules ou particules ultrafines (PUF) dont aucune dimension n'est supérieure à 100 nanomètres.
- 2) Les nano fibres, nanotubes, nano-filaments, et les nano-bâtonnets qui présentent une section de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui varie de 500 à 10 000 nanomètres.

3) Les nano films, les nano-couches et les nano-revêtements, dont au moins deux de leurs dimensions sont supérieures à 100 nanomètres.

Pour fabriquer ces nano-objets deux méthodes existent :

❖ **Une méthode dite « ascendante » (ou bottom up)**

Cette méthode permet l'assemblage ou le positionnement d'atome ou de molécules de façon précise comme on l'a dit précédemment permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques.

❖ **Une méthode dite « descendante » (ou top down)**

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

Ces nano-objets sont ensuite utilisés comme tels ou servent à la fabrication de nanomatériaux qui peuvent être classés en trois catégories :

- 1) Les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés. Ils sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.
- 2) Les matériaux nanostructurés en surface. Ils sont recouverts d'une ou plusieurs couches de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistances à l'érosion, hydrophile, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.)
- 3) Les matériaux nano structurés en volume. Ils possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, etc.) leur conférant ainsi des propriétés physiques particulières.

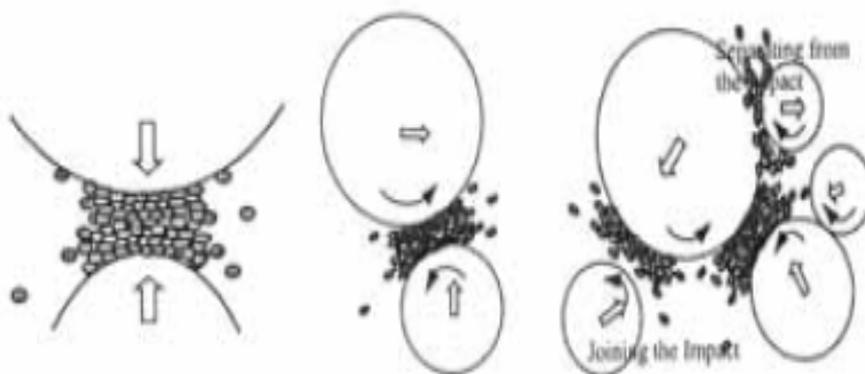


Figure II.4 : Diagramme schématisé des différents types d'impact possibles pendant le broyage (Zhang, 2004). De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi bille [17]

Le procédé de broyage ne se limite pas à la réduction de taille des particules introduites. Il peut permettre l'obtention de particules composites lorsqu'un métal et une céramique sont broyés simultanément. Il permet aussi l'obtention d'alliages métalliques en dessous de leur limite de solubilité mutuelle. Plus encore, l'énergie fournie au système peut agir comme énergie d'activation et déclencher des réactions à basse température (traitement mécano chimique).

Le procédé de broyage a l'avantage de permettre des productions de très grande quantité de nanoparticules. En revanche, le contrôle sur la distribution de taille, la forme et la composition chimique des particules obtenues est plus difficile que pour les procédés de l'approche ascendante.

II.3 Enjeux économiques

Les nanomatériaux, et plus largement les nanotechnologies, sont présents aujourd'hui dans près de 1600 entreprises à travers le monde, et cela regroupe plus de 700 substances différentes.

La figure II.5 : présente ci-dessous la répartition des nanotechnologies dans l'économie actuelle.

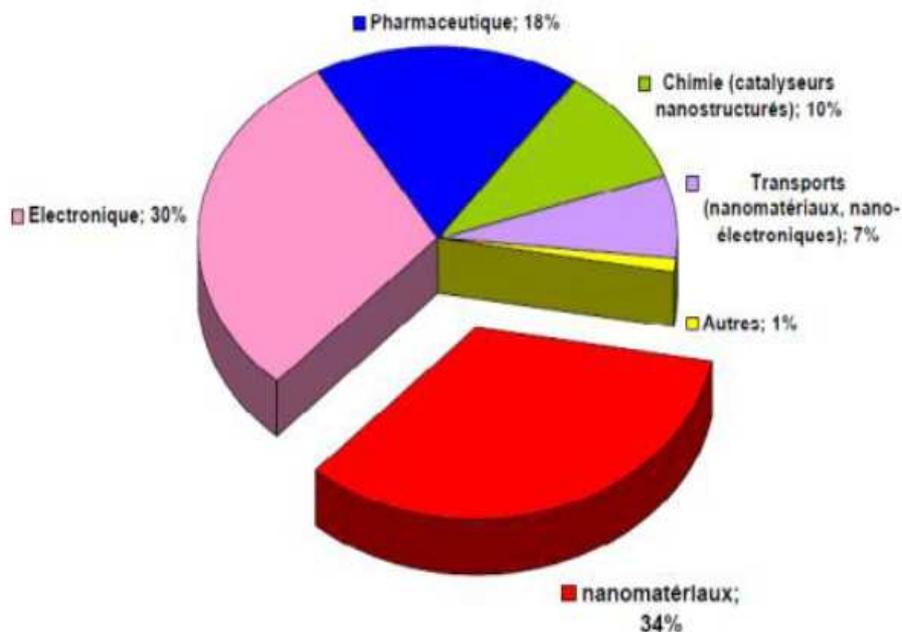


Figure II.5 : Répartition de l'impact économique (en pourcentage) des nanotechnologies en 2010 [16]

L'industrie du XXI^e siècle est inondée par les nanotechnologies. Les économistes actuels voient donc l'arrivée des nanotechnologies comme une nouvelle révolution pour le secteur industriel. De plus, l'enjeu financier est important. Selon les études actuelles, l'industrie des nanotechnologies pourrait représenter, dès 2015, plus de 1000 milliards d'euros par an.

II.4 La nano métrologie

La nano métrologie représente un outil fondamental pour les nanosciences et les nanotechnologies car elle permet la caractérisation des matériaux (dimensions et propriétés).

Parmi les instruments de choix employés en nano métrologie, on peut citer les microscopes électroniques ainsi que les microscopes à force atomique (AFM) ou à effet tunnel (STM). Toutefois, il existe des problèmes de standardisation et de consistance des mesures d'un laboratoire à l'autre voire, pour un même instrument, d'un opérateur à un autre. De plus, les instruments de mesure n'ont pas encore forcément atteint la précision requise pour les travaux à l'échelle nanométrique.

Les dimensions nanométriques confèrent aux nanomatériaux de nouvelles propriétés, différentes de celles de la même substance de taille macroscopique. Ces propriétés spécifiques sont précisées dans le paragraphe suivant.

II.4.1 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux, dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, la cosmétique, la santé, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, le verre et les articles en verre, les céramiques et matériaux de construction, le caoutchouc, les matières plastiques, la métallurgie, la défense, les peintures, les détergents, l'agroalimentaire, l'agronomie et la production de papier.

Dans ce paragraphe, nous nous restreindrons à expliquer les principales propriétés des nanomatériaux : celles issues de la grande fraction d'atomes en surface, puis celles issues du confinement spatial.

II.4.1.1 Atomes et énergie de surface

Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface – volume augmente. Ceci implique que la fraction d'atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, **la figure II.6** reporte le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue.

Cette énergie de surface élevée mène à une **relaxation de surface** : les atomes en surface se replacent afin de réduire l'énergie globale du système (**figure II.7**). Cette relaxation conduit à une modification des paramètres

cristallins, seulement mesurable pour des particules de petite taille. Il est même possible que la structure cristalline de la particule change.

Un autre moyen de réduire cette énergie de surface consiste à ce que les atomes en surface se combinent entre eux lorsqu'ils ont plus d'une liaison en défaut par rapport aux atomes de l'intérieur (**restructuration de surface, figure II.8**). L'**adsorption**, physique ou chimique, d'autres espèces présentes dans le milieu en est un autre.

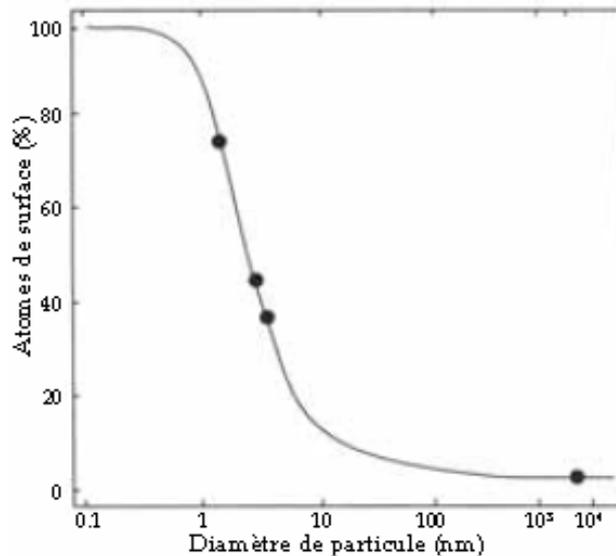


Figure II.6 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium (Cao, 2004) [17]

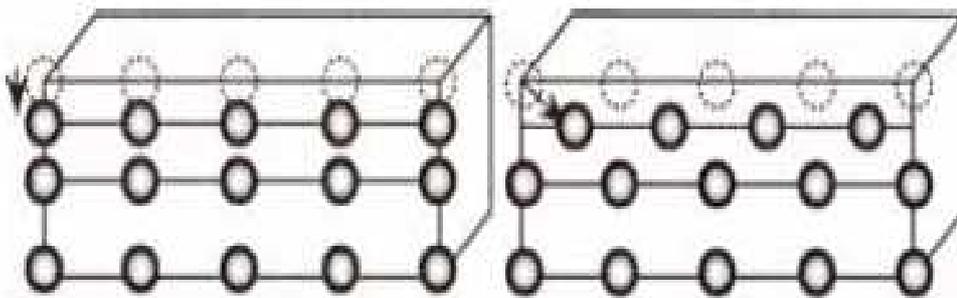


Figure II.7 : Schéma de deux relaxations de surface. A gauche : déplacement vers l'intérieur; à droite : Déplacement latéral (Cao, 2004) [17]

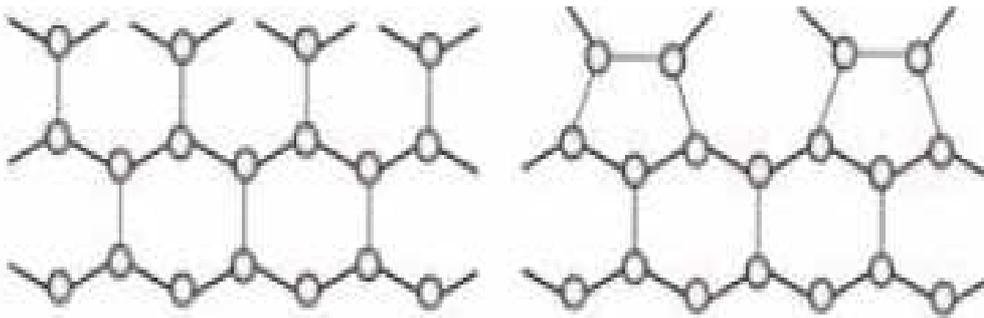


Figure II.8 : Restructuration de surface du plan cristallin {1 0 0} du silicium. A gauche : surface originale ; à droite : surface modifiée (Cao, 2004) [17]

Lorsque plusieurs nanoparticules sont présentes dans le milieu, trois phénomènes supplémentaires peuvent se dérouler : le **frittage**, le **mûrissement d'Ostwald** et l'**agglomération** (Cao, 2004).

Le premier consiste au remplacement des interfaces solide – fluide par des interfaces solide - solide, moins énergétiques ; il n'a lieu qu'à des températures élevées, typiquement à partir de 70% du point de fusion.

Le deuxième consiste à la croissance des particules les plus grosses aux dépens des plus petites, qui vont disparaître en vertu d'une différence de solubilité. Celle-ci met en évidence l'**augmentation de la pression de vapeur** (ou **de la solubilité**) lorsque la taille de la particule diminue. Un corollaire est la **diminution du point de fusion** pour une pression donnée.

Finalement, l'agglomération consiste à la création de liaisons physiques ou chimiques entre les particules. L'intensité de ces liaisons dépend fortement de la taille des particules liées : plus elles sont petites, plus leur interaction est forte. Selon la force des interactions, il est possible de différencier entre agrégats et agglomérats (Aitken et coll, 2004) :

Un agglomérat est une association de particules unies par des forces faibles de diverse nature (van der Waals, électrostatique, de capillarité).

Un agrégat est une association de particules où l'intensité des forces est beaucoup plus importante que dans les agglomérats, de sorte qu'il devient difficile de séparer les particules le constituant. L'énergie de surface élevée peut aussi faciliter la diffusion des impuretés chimiques et des défauts cristallins vers l'interface (**ségrégation de composition** ; Cao, 2004). Bien que thermodynamiquement favorable, cette diffusion n'a pas lieu dans les solides non nano structurés car l'énergie d'activation nécessaire pour la diffusion est trop importante ; tandis que dans le cas des nanomatériaux, la distance à parcourir par les imperfections jusqu'à l'interface est plus petite, et l'énergie disponible est plus grande. L'absence des défauts dans les cristaux fins explique la très haute résistance mécanique des nano fils et des nano baguettes (Cao, 2004). Dans certains cas, comme dans les nano composites Si_3N_4 -SiC, cette résistance est tellement élevée qu'il est possible d'atteindre des déformations de 100 %, voire 1 000 %, sans rupture du matériau ; cette propriété reçoit le nom de **superplasticité** (Costa, 2001).

II.5 Description de quelques travaux déjà réalisés

La construction et le génie civil sont des mondes qui, certes, peuvent nous émerveiller par leur audace et leur esthétique. Mais ce sont aussi des mondes dont les échelles, de masse ou de taille, sont supérieures à tout ce que l'homme peut réaliser par ailleurs. Et ce sont aussi des mondes éminemment rustiques, parce que la tolérance aux conditions extrêmes et aux écarts (modérés) de formulation ou de protocole sont des qualités indispensables sur les chantiers. Dans ces conditions, est-il raisonnable de penser que l'ingénierie moléculaire, les nanotechnologies et même l'inspiration venue du monde vivant - toutes choses que l'on voit bien à leur place en galénique, en génie génétique ou en microélectronique - ont leur place en génie civil ? Les avancées récentes réalisées tant en laboratoire que sur chantier montrent que la réponse est positive.

«C'est en étudiant sa structure granulaire que nous avons pu enrichir le béton avec des microfibrilles spécifiques et augmenter ainsi ses qualités» raconte Jacques Lukasik. Le dernier béton fibré renforcé à ultra haute performance (BFUHP), un matériau plus proche de l'acier que du béton, serait aujourd'hui six à huit fois plus résistant à la compression et 10 fois plus résistant à la flexion que les bétons traditionnels. Enrichis de microfibrilles d'acier, les BFUHP nécessitent un moindre recours aux armatures d'acier passif. Enrichis en polypropylène, ils développent une résistance accrue au feu.

D'ordinaire, le béton éclate car l'eau piégée à l'intérieur se transforme en vapeur d'eau et dilate la matière. Là, le polypropylène fond, libérant un espace pour la vapeur d'eau et retardant l'écaillage. Mais c'est leur ductilité, c'est-à-dire leur aptitude à la déformation sous des poids excessifs sans se rompre, qui en fait aujourd'hui des matériaux prisés par les architectes.

II.5.1 Ciment et béton, Nano science et Nanotechnologie

La science du béton est un domaine de recherche multidisciplinaire où la nanotechnologie donne potentiellement l'occasion d'augmenter la compréhension du comportement du béton, de définir ses propriétés et d'abaisser la production et le coût écologique de matériaux de construction. Les travaux récents au Conseil de « Recherche » national Canada dans le domaine de la recherche de ce matériaux ont montré le potentiel d'améliorer ses propriétés en modifiant la structure d'hydratation du ciment, l'ajout des nanoparticules et les nanotubes et en contrôlant la livraison d'adjuvants. Cet article se concentrera sur un examen de ces innovantes réalisations.

Les types de béton composés de ciment Portland ordinaire (OPC), des charges telles que le sable grossier granulat, adjuvants et eau. Cette combinaison de matériaux permet au béton d'être produit sous forme liquide qui peut être pompé et moulé. La chimie complexe et la structure physique du ciment hydraté en béton ne signifie pas que les questions de science fondamentale doivent encore être résolues.

La Recherche à l'échelle nanométrique a le potentiel de contribuer à ces débats et ces questions. Les analyses à la nanométriques peuvent fournir un aperçu plus loin dans la nature des phases du ciment hydraté et de

leur interaction avec des adjuvants, nano charges et nano fibres. Ces interactions offrent la possibilité de modifier les réactions de ciment, créant de nouvelles chimies de surface appelée « nanosciences », le développement de nouveaux produits pour l'industrie du béton dénommé « nanotechnologies », permettant une industrie plus contrôlée et écologiquement un itinéraire de fabrication de ciment et de béton respectueux.

II.5.2 C-S-H et C-S-H Composites

II.5.2.1 Silicate de Calcium Hydraté (C-S-H)

II.5.2.1.1 Formation et propriétés :

Le principal produit de l'hydratation du ciment de Portland est un matériel presque amorphe. Le silicate de calcium hydraté (C-S-H) qui se forme jusqu'à environ 60% du volume de la pâte de ciment. Il est désigné parfois sous le nom du « gel de C-S-H ». Ce dernier est produit avec l'hydroxyde de calcium dans la réaction chimique des phases de silicate (c à d, C_2S et C_3S avec de l'eau). Le C-S-H est le principal agent de liaison dans la pâte de ciment et est responsable de ses propriétés importantes comme la résistance et le retrait. Résoudre la structure de ce matériau à l'échelle nano est une partie essentielle de la compréhension et la prédiction de son comportement. Il est également important de discuter de la modification et du développement des systèmes de C-S-H dans la prochaine section. Le rapport molaire de CaO à SiO_2 (rapport de C/S) dans C-S-H est un des paramètres principaux dans la définition et le contrôle des propriétés d'un C-S-H. Cette valeur varie de 1,2 à 2,1 des phases hydratées de silicate et a une moyenne environ de 1,7. Les systèmes de C-S-H peuvent être divisés en deux catégories basse et haute teneur en chaux partitionné par le rapport C/S d'environ 1,1 où les propriétés physiques changent particulièrement. L'état de l'eau dans un système de C-S-H est également vaguement défini. L'eau peut être présente dans la structure intercalaire de C-S-H (sous forme de H_2O ou OH^-), les molécules d'eau peuvent également être physiquement adsorbées sur la surface des phases solides. En conclusion, les pores capillaires (10–50) nm de diamètre en pâtes bien hydratées sont aussi grand qu'en micromètres (3 – 5) au jeune âge entre les faisceaux de C-S-H pouvant contenir de l'eau libre. La distinction des états de l'eau n'est pas simple car l'énergie par laquelle les molécules d'eau sont organisées dans le C-S-H varie sur une gamme large et ces molécules peuvent se chevaucher dans des emplacements différents. Il y a plusieurs hydrates de silicate de calcium plus ordonnés, sont structurellement liés au C-S-H. Tobermorite et le jennite (avec une stœchiométrie approximative de $C_5S_6H_5$ et $C_9S_6H_{11}$ respectivement). La réaction entre la chaux et la silice résulte en excès dans la formation de la tobermorite et jennite des systèmes les plus couramment connus sous le nom de C-S-H(I) et C-S-H(II).

II.5.2.1.2 Modèles nano structuraux des C-S-H

L'étude de la structure des C-S-H dans les systèmes de ciment Portland en utilisant la diffraction des rayons X est limitée en raison de sa nature mal cristallisé. Les premières recherches ont été menées en utilisant la surface essentiellement et des mesures de densité, et, le poids ainsi que le changement de longueur afin de caractériser ce matériel.

Dans les dernières décennies, de nombreux nouveaux aspects du C-S-H ont été révélés avec les avancements dans les techniques analytiques et l'application de nouvelles méthodes telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN). La nanostructure du C-S-H a été l'objet de nombreuses recherches, mais n'est pas encore clairement comprise avec les modèles proposés. On a proposé un des premiers modèles physiques par Powers et Brownard. Il décrit le C-S-H en tant que matière colloïdale. Dans ce modèle les particules du gel sont maintenues ensemble par des forces essentiellement de van der Waals et l'espace entre elle est appelé « porosité de gel » qui n'est accessible que par les molécules d'eau. Un modèle plus complet a été développé plus tard par Feldman et Sereda fondé sur de vastes études expérimentales des systèmes hydratés de ciment. Le rôle de l'eau dans ce modèle est expliqué plus en détail et les changements dans les propriétés mécaniques du C-S-H relatives à la teneur en eau peuvent facilement être décrits. La principale caractéristique de leur modèle (**figure 9**) est concernée par la nature des couches du C-S-H. Les rôles structurels qui sont affectés à l'eau intercalaire du C-S-H, présentent un comportement irréversible pendant l'adsorption et les processus de désorption.

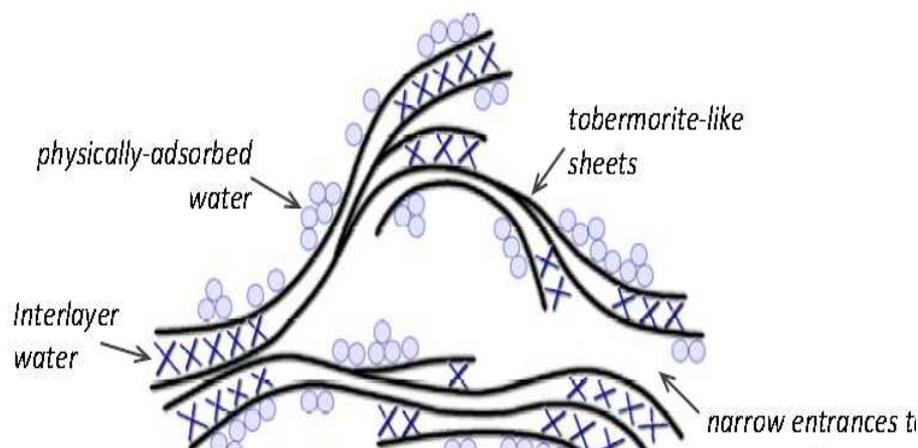


Figure II.9 : Modèle physique simplifié pour le ciment de Portland hydraté [25]

L'avancement dans les techniques expérimentales, a conduit à l'élaboration de nouveaux modèles. Jennings colloïde modèle comporte des globules d'environ 5 nm de diamètre pour les C-S-H et propose l'existence de pores intra globulaires (IGP) et les petits pores du gel. La viabilité de l'utilisation d'un modèle en couches pour le C-S-H en pâte de ciment semble, cependant, également plausible selon des travaux récents, qui utilise l'hélium technique de flux comme une sonde nano structurale avec DRX pour suivre l'évolution du nano-niveau dans les propriétés des C-S-H (I). Le modèle en couches est incompatible avec le modèle colloïdes dans son explication des propriétés physico-chimiques et le comportement d'ingénierie. Le modèle colloïdes néglige le rôle de l'eau dans la pâte de ciment intercalaire comme en témoigne le comportement correspondant du C-S-H synthétiques (I) et le présent C-S-H plus amorphe dans la pâte. Une différence principale est enracinée dans l'incapacité du modèle colloïdal de séparer les aspects thermodynamiques «réversibles» et «irréversible» de sorption. Il est incapable, par exemple, pour expliquer le comportement rigoureusement élastiques et viscoélastiques et de leurs dépendance à l'humidité relative. Un schéma de la structure du silicate de calcium d'une couche de tobermorite est montré dans la **figure 10**. Il est suggéré que l'omission de tétraèdres de pontage et autres défauts dans la chaîne de

silicate en plus de la présence d'ions calcium dans la région intercalaire peut accueillir une variété de changement de composition pour les systèmes de C-S-H.

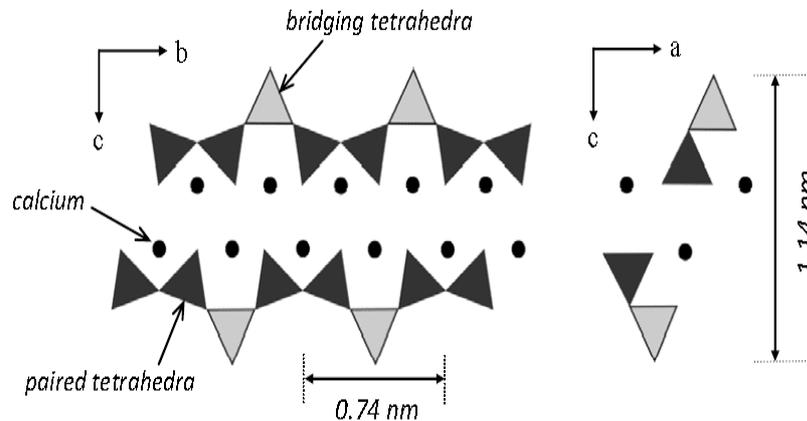


Figure II.10 : La structure schématique moléculaire d'une simple feuille de tobermorite [25]

Cercles : atomes de calcium situé au centre de la Ca-O octaèdres ; Triangles : montrent le silicate de tétrade ; OH^- jointes ne sont pas représentés. Il existe différents systèmes de tobermorite qui varient dans la distance entre couches, à savoir 9,11 et 14 Å

II.5.2.1.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des systèmes purs de la phase C-S-H ont été peu étudiées. Le module d'élasticité intrinsèque des C-S-H semble être indépendant du rapport C/S et du degré de polymérisation. Des méthodes de Nano indentation ont été utilisées afin d'étudier le caractère élastique des nanoparticules de C-S-H. Deux types de C-S-H sont suggérés à basse et à haute densité, avec une fraction de volume de 30 et de 70% en hydrate, ont une rigidité moyenne d'environ 21,7 et 29,4 GPa, respectivement. Le travail des auteurs employant des méthodes mécaniques dynamiques d'analyse a prouvé que les étapes complexes des changements du module de stockage (E') et le frottement interne ($\tan \delta$) de la phase C-S-H(I) pur sur l'élimination de l'eau adsorbée et intercalaire sont compatibles avec celui du C-S-H en OPC. Il a également été montré que la diminution du rapport de C/S de C-S-H augmente sa rigidité. Le modèle moléculaire dynamique et des techniques libres de minimisation d'énergie ont été également employés pour estimer les propriétés élastiques du C-S-H. On a constaté que le module moyen de Young (E) augmente avec l'augmentation du rapport C/S du C-S-H. Une autre étude suggère que le rapport C/S ne soit pas le seul paramètre régissant la détermination de E bien qu'il présente une légère baisse globale à mesure que le rapport C/S augmente. Une étude récente, cependant, a démontré que la valeur du module de C-S-H augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de silicate moyenne. Le module de compressibilité tobermorite a été calculé dans deux études distinctes à environ 70 GPa.

II.5.2.2 Ingénierie des C-S-H à base de nanocomposites

II.5.2.2.1 Contexte

L'environnement, les avancés d'ingénierie socio-économiques et modernes sont des facteurs qui contribuent au développement durable dans l'industrie de la construction. L'innovation a inclut des efforts mondiaux pour améliorer la durabilité et la performance des structures en béton. Les stratégies pour atteindre cet objectif comprennent la fabrication des nanocomposites organiques/inorganiques où la phase inorganique est composée principalement d'hydrate-de silicate de calcium. Notamment pour les objectifs principaux l'obtention des propriétés mécaniques améliorées (par exemple, le module d'élasticité et la résistance) et l'amélioration de la durabilité. Les parties organiques se sont avérées les instruments utiles pour la modification des nanostructuraux de C-S-H. Il semble y avoir un certain nombre de mécanismes d'interaction différents, qui sont résumés ci-dessous.

II.5.2.2.2 Surface d'adsorption et greffage de polymères aux emplacements de défaut

Un mécanisme possible est la greffe sur les sites des tétraèdres de silice manquante sur la chaîne de silicate comprenant le C-S-H. L'analyse des spectres en RMN de ^{29}Si MAS indique une augmentation du rapport Q2/Q1 (**figure 11**) suivant l'interaction de plusieurs molécules organiques. Cette augmentation suggère que le décalage chimique du silicium à proximité du polymère, obtenu avec un lien de Si-O-Si ayant pour résultat une augmentation apparente du nombre d'emplacements Q2. Ceci est illustré dans la figure ci-dessous.

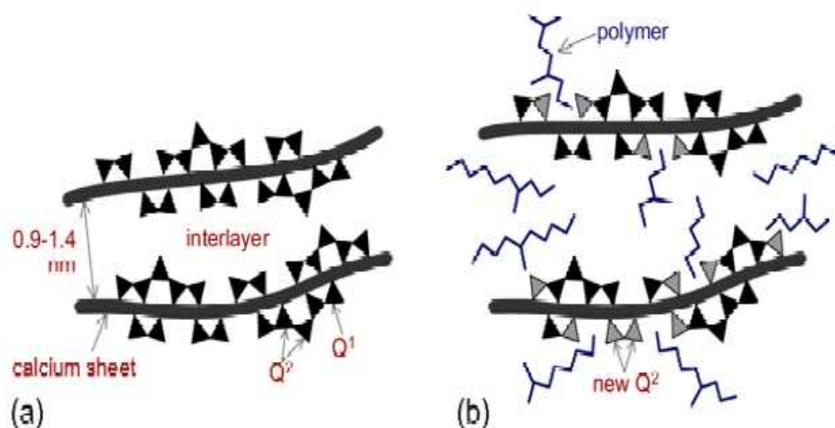


Figure II.11 : Nanostructure polymère-modifié de C-S-H, a : la nanostructure de C-S-H primitive b: La nanostructure de C-S-H modifié après l'interaction avec des molécules de polymère [25]

L'efficacité du processus de greffage (impliquant ionique ou des forces de van der Waals) est dépendante du rapport C/S du C-S-H car le nombre de sites de défauts augmente généralement avec le rapport C/S > 1.0. Il est possible que des différences dans les résultats rapportés puissent survenir en raison de différences dans les

procédures de préparation des nanocomposites du C-S-H. Les preuves de RMN pour une interaction C-S-H polymère a été soutenue par les résultats d'autres techniques analytiques.

II.5.2.2.3 Intercalation des espaces intercalaires entre les feuilles de C-S-H

Il peut également être possible pour des molécules organiques à intercaler les espaces intercalaires de C-S-H. Le processus d'intercalation est principalement basé sur l'expansion de la base espacement des C-S-H synthétiques comme indiqué dans le spectre de diffraction de rayon X. Le degré d'expansion varie selon le rapport C/S, les méthodes de synthèse (in-situ ou échange), le type de molécules (non ionique, anionique ou cationique), la concentration et le pH. Les petites variations dans l'espacement basique de C-S-H pourraient être interprétées comme la preuve de l'intercalation partielle aux extrémités de couche.

II.5.2.2.4 Hybrides et liaison covalente de polymères avec des C-S-H

Les véritables hybrides constitués de chaînes alkylées liées de façon covalente aux feuilles de silicate comportant le C-S-H, peuvent également être formés. Les chaînes alkylées forment une bi-couche dans l'espace intercalaire. La distance basique augmente avec la longueur des chaînes alkylées. Le processus implique un assemblage coopératif des composants inorganiques et organiques pendant la précipitation des nanocomposites. Les substitutions intermédiaires du tetraethoxysilane (TEOS) par l'organotrialkoxysilane (OTAOS) ont entraîné la formation des nanocomposites de C-S-H avec les groupes organiques liés de façon covalente collés sur le cadre inorganique de C-S-H, (**figure 12**) qui illustre des nanocomposites avec des groupes de polymère greffés aux emplacements de silicium de T (c à d défautuosité d'un endroit) peut être formé par la réaction de polymères silylés avec les pâtes d'OPC (par exemple, copolymères de poly (diméthylacrylamide) (PDMA) et poly (butadiène-goxyethylene) (PBOE) silylé avec des silanes de T).

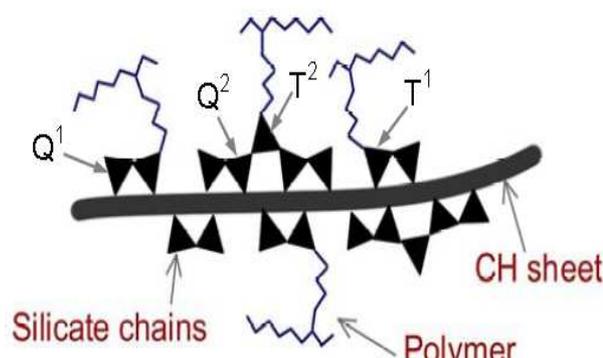


Figure II.12 : Groupes de polymère greffé sur des sites de silicium de T [25]

II.5.2.2.5 Propriétés mécaniques et la durabilité des nanocomposites C-S-H

Peu d'information existe sur l'exécution sur la performance d'ingénierie des nano composites organiques/inorganiques des C-S-H. Les données indiquant une augmentation apparente du module d'élasticité

(40–100%) à faible teneur en polymère à l'égard du ciment ont été rapportées. Les informations quantitatives sur la résistance au transport des ions agressifs liés à la durabilité doivent être obtenues. Le travail doit en cours évaluer la stabilité physique et mécanique des nanocomposites de C-S-H et mesurer le flux temps-dépendance de l'hélium dans les espaces intercalaires de C-S-H et de C-S-H modifié par un polymère pour déterminer les possibilités relatives telles que la capacité de la phase polymère. L'objectif est d'améliorer la résistance de C-S-H liant à la pénétration des ions agressifs (par exemple sulfate) et de minimiser leur interaction avec la phase C-S-H.

II.5.3 Nanotube de carbone /Ciment et matériaux composites

II.5.3.1 Propriétés mécaniques du béton

Le béton est un matériau fragile avec un liant de pâte de ciment ayant une structure poreuse qui contient des micros (< à 2nm de diamètre) et une fine méso porosité (2-50 nm). Selon ses constituants, il peut être très résistant à la compression (>200 MPa résistance ultime), mais est généralement faible en traction et en flexion. Il a également une ténacité relativement faible. Ces différences sont dues autant à la structure interne des pores du béton qu'au matériau lui-même. Les bétons typiques, faits avec des mélanges d'agrégat brut de roche, sable, OPC et/ou d'autres matériaux d'eau et de ciment peuvent produire une microstructure hétérogène. En outre, la réaction d'hydratation entre les matériaux cimentaires et l'eau ne produit pas une croissance, mais forme une structure complexe qui devient plus dense au fil du temps. Cette structure est généralement moins dense quand elle entre en contact avec les granulats, cela réduit l'adhérence entre la matrice de ciment et fournissant une voie pour la propagation de fissures. Dans le béton traditionnel, la faiblesse dans la traction et la flexion est vaincue par la conception pour minimiser les effets de ces formes de chargement et par l'ajout d'acier d'armature pour fournir une résistance suffisante lorsque les charges ont effectivement lieu. Les tiges d'armature en acier servent à accueillir les contraintes de traction dans les membranes de flexion. Les aciers de précontraintes mis sous tension maintiennent le béton environnant sous compression pour éviter les fissures dues au chargement.

II.5.3.2 Fibres et renforts nanotubes

Bien que ces approches traditionnelles décrites ci-dessus ont été très réussies, elles sont limitées tant en termes de prévention de la fissure locale dans la matrice du béton et en permettant la conception de structures capables de faire face à des chargements élevés. Des renforts en fibre ont été utilisés en béton pour tenter de surmonter ces limitations. Avec des longueurs typiques de la gamme de 1–10 Cm et des diamètres allant de 0,1 à 1 mm, Les fibres disponibles dans le commerce augmentent la résistance en flexion, elles interrompent également la propagation de fissure beaucoup plus rapidement que ne le font les méthodes standard de renforcement, qui devraient améliorer la ténacité du matériau. Dans certaines applications ces fibres peuvent complètement remplacer les renforts standards, tant dit que, dans d'autres ils sont utilisés ensembles.

L'utilisation des nanotubes de carbone (CNT) en tant que matériau de renforcement est prévu pour déplacer le comportement de renforcement du macroscopique au niveau nanoscopique. En plus, des avantages bien connus de l'utilisation de ces matériaux comme des renforts, qui comprennent des résistances extrêmement élevées et les

modules de Young, le comportement élastique, électronique avantageux, et les propriétés thermiques, dans l'environnement mesoporeux du béton, les renforts nanométriques ont le potentiel d'agir comme des charges, produire des matériaux plus denses; pour inhiber la croissance de fissure à des heures très tôt en empêchant leur propagation; et améliorer la qualité de l'interface pâte-granulat. En conséquence, les bétons beaucoup plus maniables et résistants peuvent être possibles lorsqu'ils sont constitués comme un composite CNT.

II.5.3.3 Développement et les propriétés du CNT/OPC composites

II.5.3.3.1 Dispersion du CNT

Alors qu'il y a eu un effort considérable dirigé vers le développement d'une variété de CNT composites, les matériaux composites offrent des défis uniques à l'OPC en ce qui concerne à la fois la dispersion et la formation du composite lui-même. Dans les matériaux composites polymères de CNT peuvent être en fibres dispersées dans un solvant adapté à la production du composite, avec ou sans fonctionnalisation. Dans les composites métalliques ou céramiques, des méthodes mécaniques telles que le co-broyage peuvent être employées. Les solvants typiques utilisés pour les composites polymère peuvent avoir des effets néfastes sur les propriétés d'hydratation du ciment, tant dit que la douceur relative de certains constituants d'OPC tels que le gypse signifie que le CNT ne serait pas susceptible de devenir bien dispersé en utilisant le procédé de broyage. Au lieu de cela, les chercheurs ont mis l'accent sur les méthodes de dispersion qui sont compatibles avec la chimie d'OPC. L'approche primaire a été d'utiliser les adjuvants couramment employés tels que les superplastifiants, utilisés en tant qu'agents de dispersion.

La recherche à ce jour suggère que la dispersion dans le polycarboxylate ou dans les solutions d'acide polyacrylique puisse être réalisée avec succès pour les CNT multi feuillets (MWCNT, de l'anglais *Multi-wall carbon nanotubes*), tandis que les sulfonates de naphthalene ont été réussis pour les CNT mono feuillets (SWCNT, acronyme de l'anglais *Single-wall carbone nanotubes*). Dans certains cas, les MWCNT ont été fonctionnalisés par la fixation de groupes acides carboxyliques à l'aide de la dispersion, mais cette approche n'a pas été jugée nécessaire par tous les chercheurs. Le mécanisme précis de la dispersion n'a pas encore été établi pour le CNT placé dans ces adjuvants. Une autre méthode de dispersion utilisée dans les travaux récents sur les SWCNT a été de soniquer l'OPC et le CNT ensemble dans l'isopropanol puis laisser le liquide sécher. Un inconvénient de cette méthode est que la surface de grain d'OPC est endommagée par le processus de sonication, ce qui ralentit le processus d'hydratation initial dans les échantillons sans SWCNT. Il est également affecté par la méthode de purification de l'échantillon utilisé par le fabricant de SWCNT, avec le succès de la dispersion qui dépend de la source de l'échantillon.

II.5.3.3.2 Propriétés des Composites

Comme avec les premiers travaux sur les matériaux composites de CNT, les résultats des essais mécaniques d'OPC/CNT composites ont été très variables, avec certains tests produisant des améliorations significatives de résistance à la compression, module de Young et de la dureté, tant dit que d'autres changement donnant conséquence à une résistance à la compression et une forte diminution du module de Young. Les

meilleures performances observées incluent une augmentation de 50% de la résistance à la compression dans un échantillon de MWCNT, sur une amélioration de 600 %, en ce qui concerne la dureté de Vickers à un âge précoce de l'hydratation pour un échantillon de SWCNT et une augmentation de 227% pour le module de Young pour un échantillon composé de MWCNT. Les résultats à ce jour n'ont pas montré d'une façon convaincante la meilleure résistance à la flexion, avec ceux des échantillons montrant un allongement trop court au comportement purement flexionnel d'élasticité. Une analyse de ces résultats suggère fortement que l'amélioration des performances en composites exige des combinaisons très spécifiques des adjuvants, la quantité d'eau ajoutée, ainsi que le contenu des nanotubes. Une étude de quinze combinaisons différentes de MWCNT, adjuvant et rapport E/C a été effectuée, après une semaine, les résultats montrent qu'il ait un échantillon, qui a produit des améliorations significatives de la résistance par rapport à l'échantillon témoin. De même, les travaux sur la nano indentation ont montré des améliorations de module de Young pour les échantillons uniques de MWNTs et de SWNTs, avec des échantillons restants montrant une diminution significative de la performance. En outre, travailler sur SWNTs suggère que les améliorations observées dans les comportements étaient tributaires, à la fois de la composition de l'échantillon témoin et du temps d'hydratation. Les échantillons produits à 0.8 E/C, ont montré des réductions en résistance à toutes les périodes. En revanche, les échantillons ayant un faible rapport E/C avec une teneur de 2% de SWCNT, il a été observé des améliorations, pouvant aller jusqu'à 600% dans la dureté à un âge précoce, mais essentiellement l'absence d'amélioration après 14 jours d'hydratation (**figure 13**). Tandis que les mesures sur les échantillons en vrac ont été contradictoires, les investigations en microstructure ont indiqué que si les nanotubes sont bien dispersés, il y'a peut être le potentiel d'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux à base de ciment d'une manière plus cohérente. La transformée de Fourier « spectroscopie à infrarouge » a montré que la liaison chimique peut être obtenue entre les MWNT carboxylés et la matrice de ciment. Les témoignages de pontage de fissures dans les composites MWCNT fonctionnalisés ont été observés. De manière significative, le pontage est aisément observable (**figure 14**) dans les matériaux composites non fonctionnalisés de SWCNT. On a également observé d'autres formes de comportement de renforcement classique tels que la fibre-gigogne (**figure 15**) et la déviation de fente.

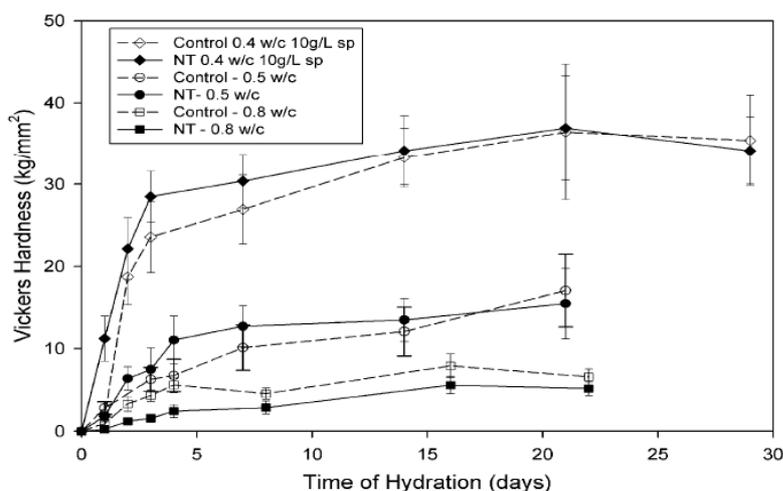


Figure II.13 : Mesure de la dureté sur des pâtes de ciment faites à différents rapports d'eau/ciment avec et sans (NT), ajout de 2% de SWNT. « SP » indique que l'échantillon a été préparé avec un superplastifiant naphthalene sulfonate [25]

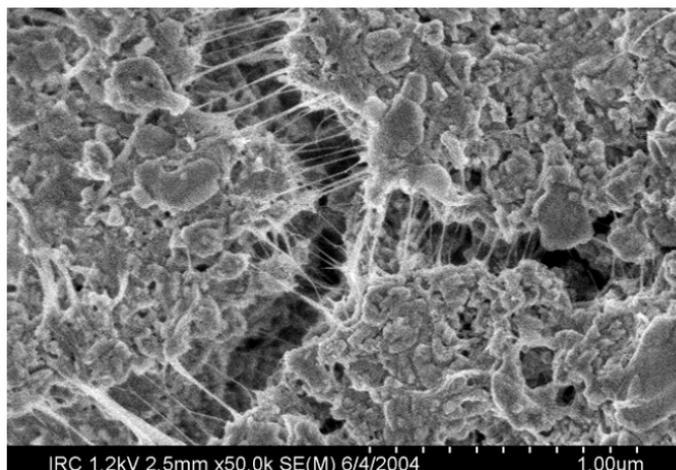


Figure II.14 : Exemple de pontage des fissures dans un composite SWCNT/hydraté OPC [25]

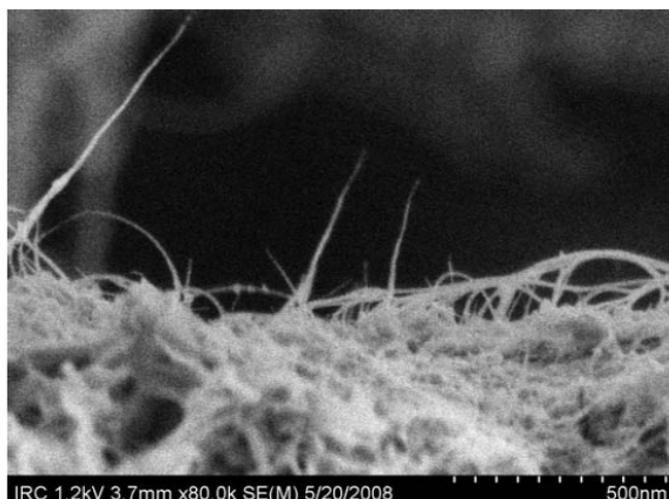


Figure II.15 : Faisceaux SWCNT sur une surface hydratée après le retrait d'OPC [25]

En plus des études de mécanique, des travaux ont été entrepris sur les propriétés électriques des MWCNT/ciment composite. Bien que les chercheurs aient constaté des améliorations significatives dans la conductivité électrique par rapport aux échantillons témoins, les valeurs mesurées de l'ordre de 130-170 Ohm-Cm, bien en dessous du niveau de conductivité qui devrait être prévu en fonction des niveaux de chargement de MWCNT dans les échantillons. Le résultat que les MWCNT ont agi en tant que chefs d'orchestre sans produire la réduction prévue de la conductivité suggère qu'il y'avait peu de connectivité directe entre le MWCNT dans les échantillons hydratés d'OPC.

II.5.3.3 Interactions entre OPC et CNT

Tant le comportement électrique du matériau composite et les propriétés microstructurelles observées peuvent être compris par un examen des effets de CNT sur le processus d'hydratation de l'OPC. Des travaux récents ont montré que les SWCNT agissent comme des agents de nucléation pour les C-S-H, qui forment préférentiellement sur la surface des faisceaux de nanotube, par opposition de la proximité des grains de ciment non hydratés. La nucléation a semblait se produire sur toute la longueur du SWCNT, plutôt que dans des endroits

spécifiques qui pourraient être associés à des groupes fonctionnels (**figure 16**). Le résultat était une formation dense de C-S-H qui semble être étroitement liée au SWCNT, produisant le renforcement du comportement. On a également observé la formation de C-S-H autour de MWCNT fonctionnalisés, mais il est probable que les mêmes processus observés dans le SWCNT se produisent également dans des systèmes de MWCNT. Ceci suggère que l'absence de connectivité électrique constatée dans ces systèmes soit directement due au contact entre le C-S-H et les nanotubes.

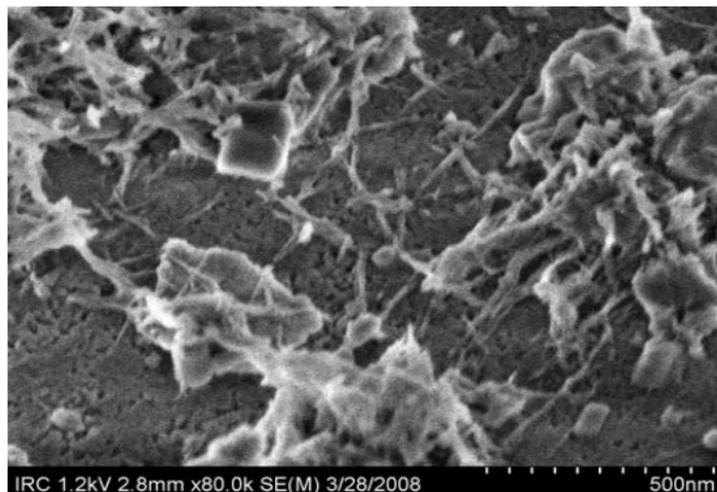


Figure II.16 : La croissance de C-S-H autour de SWCNT (tiges dans l'image) à 135 minutes de l'hydratation d'un échantillon d'OPC composite [25]

II.5.4 Technologie des nanoparticules

II.5.4.1 Contexte

La technologie de nanoparticules, qui couvre la synthèse, le processus, la caractérisation et l'application des nanoparticules, attire actuellement une attention considérable en raison d'une grande variété de potentiel et d'application pratique, y compris la médecine, l'électronique et la céramique avancée. En général, les propriétés distinctives des nanoparticules sont significativement différentes de celles des matériaux en vrac. L'application de la nanotechnologie est devenue un sujet clé dans le domaine du ciment et du béton dans la dernière décennie, et par conséquent, la technologie de nanoparticule a commencé à jouer un rôle aussi important.

II.5.4.2 Nanoparticules dans le ciment et béton

Les études les plus couramment effectuées sur l'utilisation des nanoparticules dans le ciment et béton ont été sur les nano-oxydes, en particulier SiO_2 et FeO_3 . L'ajout de ces nanoparticules dans la pâte de ciment contenant des volumes élevés de cendres volantes et de boues mortier béton a entraîné une augmentation de résistance à la compression. Le nano- FeO_3 et nano- SiO_2 ont été également utilisés pour augmenter la résistance à l'abrasion du béton pour les chaussées.

Les particules Nano- Ca(OH)_2 ont été préparées et leurs propriétés thermiques ont été caractérisées pour étudier les comportements anormaux de Ca(OH)_2 dans la pâte de ciment. En outre, d'autres nano-micro sous

particules inorganiques, comme la zéolite, ont été ajoutés aux systèmes de ciment avec le but d'améliorer la microstructure globale. Autre oxyde nanométrique d'intérêt pour la construction est le TiO_2 . Il a récemment été rapporté que les nanoparticules de TiO_2 ont accéléré le taux d'hydratation et ont augmenté le degré de cette dernière. Ses caractéristiques photocatalytiques ont été principalement utilisées pour éliminer les polluants organiques de ses surfaces directement exposées aux rayons ultraviolets comme dans le cas des routes, les trottoirs et les produits de finition des ciments de façade, le C-S-H synthétique a également été utilisé en tant qu'ensemencement de l'agent au cours de l'hydratation des phases de ciment. La possibilité de contrôler la nature des produits d'hydratation par l'ensemencement de nucléation de différents types de préformé de C-S-H a été démontrée.

II.5.4.3 Recherche sur l'étude des nanoparticules cas CaO_3

L'utilisation de grands volumes d'ajouts tels que les cendres volantes et le laitier de haut fourneau pour remplacer l'OPC dans le béton peut avoir des avantages environnementaux et économiques, grâce à la réduction du gaz provenant de la production d'OPC, l'utilisation réduite des ressources naturelles employées pour la fabrication d'OPC. L'utilisation appropriée des ajouts cimentaires peut également améliorer les propriétés du béton et augmenter la durée de vie des structures en béton. Un inconvénient de l'utilisation de volumes élevés de cendre volante « SCMs » est un retard résultant du temps de prise initiale, ce qui réduit la résistance initiale du béton. Cependant, des travaux récents ont prouvé que les nano- CaCO_3 peuvent avoir un impact significatif et positif sur l'hydratation d'OPC/SCM mélanges par rapport aux micro- CaCO_3 , résolvant potentiellement cet obstacle à la réduction de production de gaz à effet de serre dans l'industrie de la construction.

L'utilisation de CaCO_3 a d'abord été considérée comme une charge dans le ciment pour remplacer l'OPC. Cependant, les résultats à partir d'un certain nombre d'études ont montré des effets positifs des additions de CaCO_3 en termes de résistance et d'accélération du taux d'hydratation. Une étude sur l'effet accélérateur de CaCO_3 finement rectifiée sur l'hydratation de C_3S a montré que plus l'addition de CaCO_3 est élevée, plus l'effet d'accélération augmente. Des images du microscope électronique à balayage (MEB) des deux types de particules de CaCO_3 sont présentées sur la **figure 17**. La taille moyenne des particules du micro- CaCO_3 est environ de 5 à 20 μm tandis que celle des nano- CaCO_3 était environ de 50 à 120 nm. Les valeurs de surface des micros et nanos CaCO_3 ont été 0,35 m^2/g et 20 m^2/g respectivement. Différentes pâtes de ciment avec des ajouts variables de cendres volantes et nano- CaCO_3 ont été préparées et analysées. **La figure 18** illustre le taux de développement de la chaleur mesurée par le calorimètre de conduction des quatre échantillons différents. Le taux de dégagement de chaleur des 50% OPC et 50% mélange de cendres volantes est significativement inférieur à celui de 100% (échantillon 1) OPC. Lorsque les micros- CaCO_3 ont été ajoutées au mélange OPC/cendres volantes (échantillon 3), une légère accélération au-dessus de celle de l'échantillon 2 a été observée. Lorsque les nanoparticules de CaCO_3 ont été incorporées (l'échantillon 4), le taux de dégagement de chaleur a été considérablement accéléré. Des essais de Microdureté ont été effectués par indentation sous chargement statique (**figure 19**), sur les mêmes mélanges des matériaux après 1 et 3 jours d'hydratation. Les résultats ont montré une amélioration significative de la résistance lorsque les nanos- CaCO_3 sont ajoutées au mélange de cendres OPC. La valeur de la microdureté au

1^{er} jour d'hydratation pour 100% OPC a atteint 56 MPa, mais a chuté à 15 MPa pour 50% OPC et les mélanges contenant 50% de cendres volantes et des micros CaCO_3 , on constate une diminution de la microdureté. Toutefois, lorsque 20% de nano- CaCO_3 a été ajouté au mélange OPC/cendres volantes, la valeur de la microdureté a grimpé jusqu' à 35 MPa. Au 3^{ème} jour de l'hydratation, la valeur de la microdureté pour le mélange OPC/cendres volantes a été de nouveau augmentée avec l'ajout de 20% de nano- CaCO_3 (échantillon 4) par rapport aux mélanges OPC/cendres, seul ou avec des micros CaCO_3 . Ces observations indiquent clairement l'efficacité des nano- CaCO_3 (par opposition aux micros- CaCO_3) dans l'amélioration du développement de la résistance initiale d'OPC contenant de grands volumes élevés de SCMs.

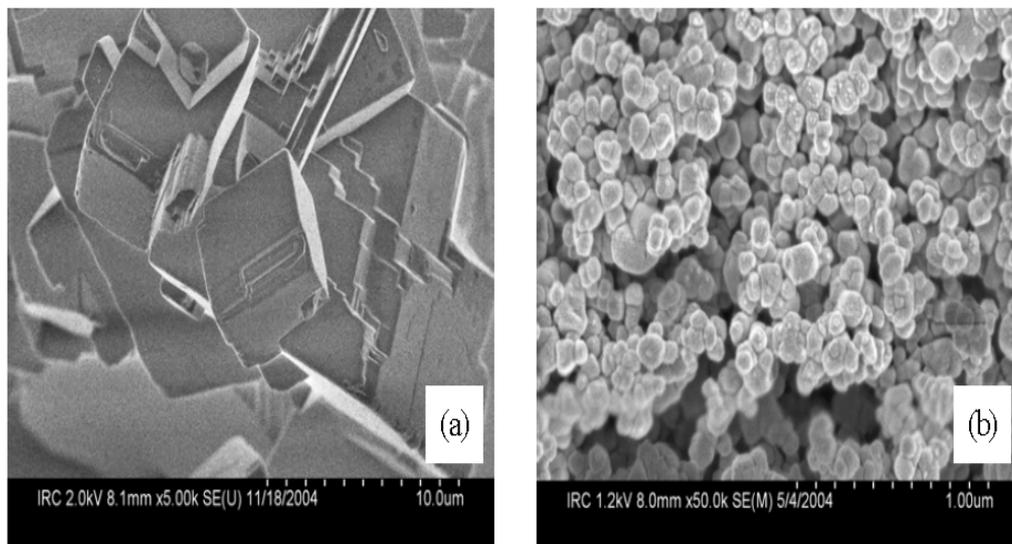


Figure II.17 : Image de microscope électronique à balayage (a) de la micro- CaO_3 et (b) de nano- CaO_3 [25]

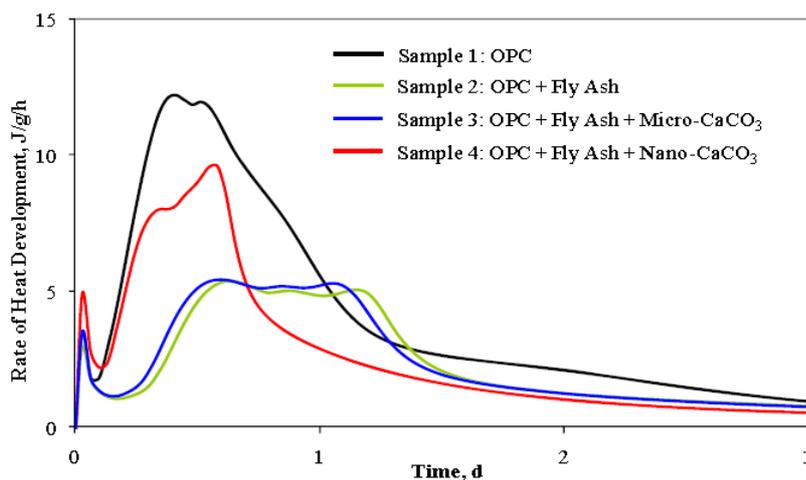


Figure II.18 : Taux de dégagement de chaleur mesuré par le calorimètre de Conduction [25]

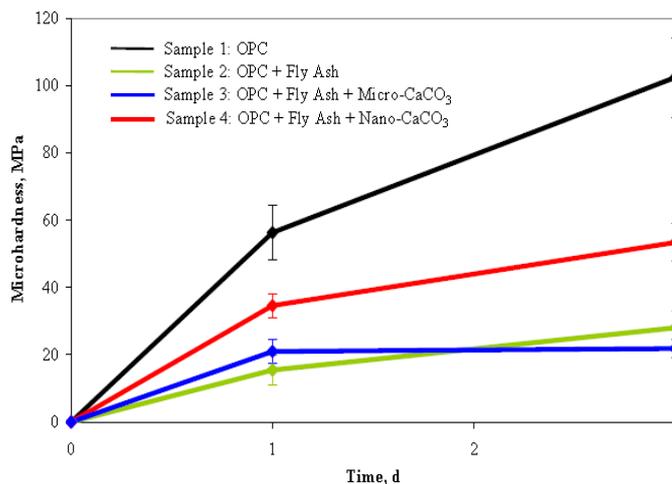


Figure II.19 : Mesure de Micro dureté pour l'hydratation d'un jour et 3 jours [25]

Échantillon 4 : OPC + Cendres Volantes + Nano-CaO₃, **Échantillon 3 :** OPC + Cendres Volantes + Micro-CaO₃, **Échantillon 2 :** OPC + Cendres Volantes, **Echantillon 1 :** OPC.

II.6 Facteurs économiques et relatifs affectant l'application de la nanotechnologie au béton

II.6.1 Acceptation de la nanotechnologie dans l'industrie de la construction

Le béton est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde. Plus de 2,6 milliards de tonnes d'OPC ont été produites dans le monde en 2007, correspondant à plus de 17 milliards de tonnes de béton. Cette production d'OPC a été utilisée dans un large éventail de produit, allant du sous-sol des fondations aux murs de maison, trottoir de route et des lampadaires préfabriqués des ponts, aux barrages et les hautes tours d'élévation. Les produits en béton sont généralement destinés à avoir une longue durée de vie et être résistants aux conditions environnementales locales. Cependant, dans la plupart des cas, ils finiront par être démolis et, éventuellement, recyclés quand ils atteignent la fin de leur vie utile. En outre, la nature de l'industrie de la construction est telle qu'il est plus facile à mettre en œuvre les processus d'innovations, plutôt que des innovations de produits perturbateurs.

Un changement dans la façon dont la structure est construite peut être déterminé par l'entreprise elle-même, mais un produit nettement nouveau doit être créé par un fournisseur, compris et approuvé par les architectes, les ingénieurs et le client et être mis en œuvre sur place par les ouvriers, qui peuvent avoir besoin d'être spécifiquement formés à son utilisation. Tous ces facteurs doivent être pris en considération dans les nanotechnologies en développement pour une utilisation en béton. Les premiers produits du béton, sont produits en vrac. Même la résistance du béton des hautes structures nécessite de faibles coûts de matériaux et la capacité de gérer de grandes quantités de matériel dans un environnement sûr et écologiquement acceptable. Deuxièmement, les innovations doivent être soigneusement élaborées et testées afin de renforcer les connaissances et la confiance dans la communauté de la construction. Enfin, les structures en béton peuvent être difficiles à démolir, nécessitant souvent une explosion ou d'autres approches de grandes énergies comme mesure de destruction des composants principaux de la structure. La nanotechnologie utilisée en béton doit donc être compatible avec ces pratiques

traditionnelles. Compte tenu de ces contraintes, les applications initiales de la nanotechnologie dans la construction sont ceux qui fournissent un avantage clair en termes de fonctionnalités supplémentaires avec des quantités relativement petites de nanomatériaux, qui peuvent être livrés en utilisant des pratiques de construction standard et n'affecteront les autres aspects de la performance du matériau. Les nouveaux produits qui améliorent la livraison des matériaux existants, tels que le travail de contrôle « adjuvant » décrit ici, sont susceptibles d'être à proximité du marché. D'autres innovations, telle que les accélérateurs de carbonate de nanocalcium, deviendront plus communs que le prix des nanomatériaux, qui tombe au point où ils peuvent être utilisés en vrac. Le nanotube de carbone /ciment composites, en revanche, prendront vraisemblablement plus de temps à mettre en œuvre car ils auront besoin davantage de recherche fondamentale, des réductions des prix de CNT, le développement de techniques de livraison et d'équipements spécialisés, une meilleure compréhension de l'impact environnemental des CNT et les méthodes de démolition spécialisées.

II.6.2 Auto-assemblages très résistants

Est-il raisonnable de penser que l'avenir des matériaux de construction - les matériaux les plus couramment utilisés et ceux qui nous sont probablement les plus familiers, tellement familiers qu'ils font partie du paysage - passe par les nanotechnologies ? Henri Van Damme, chercheur au Laboratoire de physico-chimie des polymères et des milieux dispersés, montre que les nanomatériaux peuvent avoir des utilisations insoupçonnées...

Pourquoi le mélange d'une poudre de ciment à de l'eau conduit-il à une masse cohésive, même sous l'eau, alors que le mélange d'eau et d'argile ne forme qu'une boue ? Personne ne se pose la question, tellement l'observation est banale. Et pourtant, c'est probablement dans la compréhension de ce phénomène que réside le gisement le plus important de progrès dans les propriétés mécaniques des matériaux de construction.

La prise du ciment n'est pas, comme on le croit souvent, un processus de séchage. C'est même tout le contraire. Le ciment « prend » parce qu'il réagit chimiquement avec l'eau et forme, après dissolution, de nouvelles cristallites de taille nanométrique ayant incorporé l'eau dans leur structure. **Pourquoi ces cristallites génèrent-ils, en s'empilant, une telle force de cohésion, alors que les empilements contiennent encore de notables quantités d'eau (11% environ) ?**

Grâce à un contrat de programme réunissant l'industrie cimentaire française et plusieurs laboratoires du CNRS, la question a pu être abordée en mettant en œuvre les techniques les plus précises de croissance cristalline, de mesure de forces à l'échelle atomique et de modélisation moléculaire. Le résultat, surprenant, est que les forces qui sont responsables de la prise du ciment ne sont probablement pas très différentes de celles qui agissent lors du repliement de l'ADN pour former les chromosomes lors de la division cellulaire. Elles sont essentiellement liées à des fluctuations électrostatiques, qui dépendent de l'état de surface des cristallites et du mouvement des ions dans l'eau résiduelle. Leur compréhension ouvre de nouvelles pistes et fournit de nouveaux leviers à l'industrie.

II.6.2.2 Des matériaux soucieux de leur apparence

La résistance mécanique n'est pas la seule propriété des matériaux cimentaires qui mérite que l'on s'y intéresse. Leur apparence est leur point faible le plus notoire. L'usage de ciment blanc, dépourvu d'oxydes de fer, réconcilie généralement le citoyen avec le matériau (comme au Trocadéro ou à la gare TGV de Lyon St Exupéry), mais cette réconciliation peut être de courte durée si l'édifice est exposé aux intempéries et à la pollution.

Pourquoi ne pas s'inspirer alors de la photosynthèse et utiliser l'énergie de la lumière solaire, non pas pour synthétiser des hydrates de carbone comme les plantes vertes, mais pour décomposer les salissures déposées ? Le processus repose sur la physique et la chimie des excitons dans les semi-conducteurs. Explorée il y a plus de 30 ans dans un laboratoire lyonnais dans un contexte fondamental, l'idée a été reprise récemment pour la protection des surfaces, de verre, de faïence, de mortier ou de béton. Le semi-conducteur n'est pas du silicium, dont les excitons ne sont pas assez énergétiques, mais de l'oxyde de titane, un pigment blanc très courant. Qui plus est, non content de décomposer les salissures déposées, le matériau, sous forme de nanoparticules incorporées au mortier, décompose aussi les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et l'ozone de l'air pollué de nos villes. Alors, des vitrages, des façades et de l'air propres grâce à une pincée de nanotechnologie dans les matériaux les plus rustiques et les plus familiers qui soient ? C'est déjà une réalité qui montre que les nanotechnologies peuvent apparaître là où on ne les attend pas.

II.6.3 Comment la nanotechnologie peut changer l'industrie du béton ?

Pendant la période de la seconde moitié du siècle précédent, les termes « nano-science », et « nanotechnologie » n'étaient pas encore familièrement utilisés comme aujourd'hui, mais ils étaient très pratiqués et appliqués avec succès aux progrès dans le domaine de la science des matériaux et de la technologie. La performance du béton dépend fortement de la taille des nano-dimensions des matériaux solides tels que les particules de C-S-H ou des vides tels que la porosité du gel dans la matrice de ciment et la zone de transition à l'interface de la pâte de ciment collée avec le renforcement global ou en acier, des propriétés typiques affectées par les nanoparticules sont résistance, durabilité, et retrait. Le but de ce travail est d'étudier un nouveau matériau dans la plage de dimension entre « micron » et « nano », ce matériau est la nanosilice (Nano-SiO) qui s'est ajouté au nouveau superplastifiant (éther carboxylique polymère de base PCE) pour améliorer la maniabilité, la résistance, la flexibilité et la durabilité de haute performance du béton. Il y a peu d'études sur l'application de la nanotechnologie dans la production du béton, elles sont récapitulées ci-dessous: **Collipardi.S et Al**, ont étudié l'influence de la taille nanométriques des minéraux ajoutés sur la performance des bétons autoplaçants. Il a été constaté que les superplastifiants Polyfonctionnels sont capables de garder l'affaissement initial d'au moins 1 heure sans aucun effet retardateur sur la résistance initiale et aussi de diminuer le retrait de séchage. **Soblev.K et Al** utilisaient l'éther polymère poly carboxylique basé PCE mélangé avec des nano SiO₂ pour améliorer la maniabilité et la résistance du béton de haute performance et l'autoplaçant. **Ferrada M.G** étudiait l'utilisation de nano adjuvant tel que la fumée de silice, qui atteint deux fois plus la résistance à la compression du béton à l'âge de 7 et de 28 jrs, il a utilisé 460 kg/m³ de ciment contenu à température ambiante de 20°C. **Sobolev K.** et **Ferrada M.G** ont étudié

l'application d'un superplastifiant contenant des particules nano-SiO₂ à un dosage de 1,3% en poids des matériaux cimentaires, et ont constaté qu'il y ait une augmentation de la résistance à la compression du béton (100-150) % à l'âge de 7 et 28 jrs. **Remzi.S** et **O.Mera**, ont fait une revue de littérature sur les recherches, ont étudié l'effet des nano poudres sur la pâte de ciment, mortier et le béton. Ont constaté que l'utilisation de poudres nanométriques dans la technologie du béton et du ciment affecte la cinétique et accélère l'hydratation de façon significative due à une plus grande superficie, des forces électrostatiques des nano poudres, et en raison de l'amélioration de la microstructure du béton contenant des nano poudres. **Li.G** a étudié les propriétés du béton de volume de cendres volantes élevé intégrant des nano-SiO₂, a constaté que l'addition des nano-SiO₂ peut activer les cendres volantes, ce qui conduit à une augmentation de la résistance, et de la durée de vie à court et à long terme, et agit comme un additif accélérant menant à une structure plus compacte, même à courte cure. **Zhang.G** a étudié l'effet du mélange de CPE (éther carboxylique de polymère) à la nano-SiO₂ et a constaté que l'addition de nano-SiO₂ au CPE polymère augmente la résistance de force, la souplesse et le vieillissement puisque la nano-SiO₂ interpénètre des réseaux de polymère. **Li Hui** a étudié les performances en fatigue, en flexion des bétons contenant des nanoparticules (nano-SiO₂ et nano-TiO₂) pour les chaussées, et a constaté que les performances en fatigue et en flexion des bétons contenant les nanoparticules sont considérablement améliorées surtout ceux contenant nano-TiO₂ de 1% en poids de liant, ces performances sont beaucoup mieux que celles du béton contenant des fibres de polypropylène (pp) qui a été largement utilisé pour améliorer les performances en fatigue des chaussées en béton. **Sobolev.K** a effectué une étude sur les nanomatériaux et la nanotechnologie pour les composites du ciment à haute performance, et a constaté que le problème principal de l'application du nano-SiO₂ est la perte de résistance à des âges postérieurs en raison de l'agglomération des nanoparticules de (30-100 nm) à l'étape finale de séchage de la méthode sol-gel qui peut être résolue en utilisant le superplastifiant de l'acrylique à base de polymère à un dosage de 1,3% en poids de matériaux cimentaires, **Sobolev.K** a également constaté que le traitement à hautes températures à (400°C ou plus) de nano-SiO₂ du béton affecte les performances de ces additifs et doivent être évités. **Jorge IV (10)** a réalisé une recherche au sujet du ciment Portland mélangé avec des nanoparticules et a constaté que la nanotechnologie est une nouvelle matière dans l'industrie cimentière pour produire des bétons à haute performance, puisqu'il y ait des modifications de minéralogie de pâte de ciment et des mortiers survenues en raison de l'incorporation des nanoparticules, comme nano-SiO₂, nano-TiO₂. **R. Abbas** a effectué une recherche pour étudier l'influence de la nano-Silice sur les propriétés des bétons conventionnels et ultra-hautes performances et a constaté que les nano-Silices (NS) nécessitent une quantité supplémentaires d'eau, puisque chaque kg de NS ajouté exige 0,4 kg d'eau pour maintenir la même ouvrabilité, également l'addition de la nano-silice a comme conséquence une augmentation significative de la résistance à la compression, du fractionnement et la flexion du béton en cas de teneur élevée de ciment et le rapport E/C. En outre, plus de 5% de nano-silice mène à une augmentation de 50% en 7 jours de la résistance à la compression, et de 40% en 28 jours en comparaison avec le même béton sans nano-silice.

II.6.3.1 Travail expérimental

Dans cette étude, la performance bien connue du béton sans nanoparticules a été comparé à celle après l'ajout de nanoparticules pour les états à la fois frais et durcis.

II.6.3.1.1 Matériaux

Les matières cimentaires utilisées au cours de cette étude étaient les OPC, fumée de silice, les nano-silices. Le ciment Portland ordinaire (OPC) utilisé est de type (CE M1 42.5N) selon ESS (4756-1-2006) obtenu à partir de l'usine de ciment de Beni-Suef en Egypte. La fumée de silice a été obtenue de la compagnie Egyptienne pour les fonderies de fer, tant dit que la nanosilice a été exportée chez Sigma-Aldrich Company en Allemagne par le centre égyptien international d'exportation. Le superplastifiant Polycaboxilate basé (30% en solution aqueuse) a été utilisé en comparaison avec le superplastifiant de naphthalène de sulfonate pour produire des bétons autoplaçants avec le rapport relativement faible d'eau-ciment.

II.6.3.1.2 Ciment Portland Ordinaire (OPC)

L'analyse chimique des OPC est indiquée dans le **tableau II.1**

II.6.3.1.3 Fumée de silice

La fumée de silice est une poudre très fine des sous-produits obtenue à partir des fumées de la fonderie. **La figure 22** montre la morphologie de SF par la microscopie électronique de transmission (TEM). Le **tableau II.2** montre les propriétés physiques des fumées de silice utilisées.

II.6.3.1.4 Nano Silice

La NSF est un produit de synthèse avec des particules sphériques dans la gamme de 1-50 nm. Il a déjà été étudié comme agent de viscosité modifié en combinaison avec des superplastifiants afin de produire des matériaux à performance élevée, le produit utilisé dans cette étude est l'émulsion colloïdale de l'eau de silice (30% en solides secs de la distribution granulométrique de la matière solide dans la gamme de 5-15 nm.

L'analyse chimique montre que le produit est principalement constitué de silice pure (>99%) dispersée dans une solution aqueuse comme le montre le **tableau II.1**. Les expositions du **tableau II.3** montrent les propriétés physiques de la NSF. **La figure 2** montre la morphologie de la NSF. **La figure 3** montre les modèles de XRD des additions minérales (SF et NSF).

Les diagrammes de diffraction de rayon X (XRD) ont indiqué que le comportement des deux cristallins de nano-SiO₂ et des fumées de silice est faible, et le nano-SiO₂ utilisé est un matériau très amorphe.

Tableau II.1 Composition Chimique du matériau ciment [26]

%	OPC	SF	NSF
SiO ₂	19.8	93	99.1
Al ₂ O ₃	5.5	—	—
CaO	63	0.2	—
MgO	1.18	—	—
Fe ₂ O ₃	3.39	0.3	—
Na ₂ O	0.46	—	—
K ₂ O	0.16	—	—
SO ₃	3.01	0.1	—
LOI , Loss of Ignition	5.2	2.0	—

Tableau II.2 Propriétés de la fumée de silice [26]

Description	Results
Particle Size (nm)	34
Surface area (m ² /gm)	14
Density (g/ cm ³)	2.22

Tableau II.3 Propriétés de Nano-silice [26]

Description	Results
Particle Size (nm)	24
Surface area (m ² /gm)	200
Density (gm/cm ³)	0.505
Molecular	SiO ₂
Molecular weight	60.08

II.6.3.1.5 Superplastifiant de base de naphthalène de Superplasticité

Le superplastifiant sulfoné de naphthalène (Plastmix F) a été utilisé dans la première partie des travaux expérimentaux de cette étude, puis l'éther polycarboxylique polymère PCE a été utilisé dans la deuxième partie.

Le premier superplastifiant (Plastmix F) a été obtenu à partir de l'expertise Chimique en Construction de la Compagnie Egyptienne, tant dit que le deuxième superplastifiant (Glenium) a été obtenu à partir de la compagnie chimique de BASF en Egypte.

II.6.3.1.6 Granulats

II.6.3.1.6.1 Conception du mélange de béton avec et sans nanoparticules

Les bétons auto-plaçants ont été fabriqués avec et sans nanoparticules dans l'ordre. Ainsi, les bétons auto-plaçants avec une teneur en liant de 550 kg/m^3 ont été fabriqués comme montré dans le **tableau II.4.a** et **II.4.b**, le rapport liant, eau était le même égale à 0,39 pour les mélanges M_1 à M_5 tandis que 0,35 pour les mélanges M_6 à M_{10} .

Un dosage approprié de superplastifiant de 6 lit/m^3 pour les mélanges M_1 à M_5 , comme indiqué dans le **tableau II.4.a** et a été de 10 pour les mélanges M_6 à M_9 , comme indiqué dans le **Tableau II.4.b**.

La composition des bétons auto-plaçants, avec et sans NSF est indiquée dans le **tableau II.4.a** en cas d'employer le superplastifiant lignosulphonate. M_1 est le mélange témoin de contrôle N° 01 sans SF ou NSF, tant dit que M_2 est un mélange de contrôle N° 02 dans lequel 100 kg de ciment ont été remplacés par 100 kg de SF. Le **Tableau II.4.b** montre la même composition en cas d'utilisation de polycarboxyate. La nano-Silice a été ajoutée en trois pourcentages (0.5, 0.7 et 1%) du poids des matériaux cimentaires (ciment et SF). Le sable naturel de taille (0-4 mm) a été obtenu à partir de la carrière pyramide en Egypte, tant dit que le gros granulat a été obtenu à partir de la carrière d'Attaka en Egypte; deux tailles nominales maximum ont été utilisées pendant cette étude : Agrégat de taille 1 (4-20) mm et de taille 2 (20-40) mm.

Tableau II.4.a Composition et propriétés du béton autoplaçant à l'état frais avec et sans NSF en utilisant le superplastifiant lignosulphonate [26]

Description	Control	Nano zero%	Nano 0.5%	Nano 0.7%	Nano 1%
Mix. No	M_1	M_2	M_3	M_5	M_4
OPC kg/m^3	550	450	450	427	450
SF	—	100	100	100	100
NSF	—	—	2.75	3.5	5.5
Sand	760	760	760	780	760
Dolomite	760	760	760	855	760
Water	211	220	220	190	220
Superplasticizer.	3.5	6	6	6	6
Slump flow(cm)	70	56	46	39	37
J-ring(cm)	56	50	44	35	32
T50 (sec.)	2	5	7	—	—
w/p	0.38	0.4	0.397	0.388	0.396

Tableau II.4.b Composition et propriétés de SCC à l'état frais avec et sans NSF en utilisant le superplastifiant polycarboxylate [26]

Description	Control	Nano zero%	Nano 0.5%	Nano1%	Nano 0.7%
Mix. No	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	M ₁₀
OPC kg/m ³	550	450	450	450	450
SF	—	100	100	100	100
NSF	—	—	2.75	5.5	3.5
Sand	575	575	575	575	575
Dolomite	1070	1075	1075	1075	1075
Water	192.5	192.5	192.5	192.5	192.5
Superplasticizer.	10 lit	10	10	10	10.0
Slump flow(cm)	53	57	—	—	—
J-ring(cm)	—	—	—	—	—
T50 (sec.)	—	—	—	—	—
w/p	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35

II.6.3.2 Procédé de mélange

Le ciment, les granulats fins, les gros granulats, et la fumée de silice ont été mélangés à sec dans un mélangeur rotatif pendant 30 sec, puis 80% d'eau de gâchage a été ajoutée et mélangée pendant 30 sec, alors un liquide prêt à l'emploi y compris le superplastifiant et la nano-SiO₂ ont été ajoutés au 20% de l'eau restante et puis le liquide est versé lentement dans le mélangeur rotatif. Le mélange du béton humide a été broyé pendant 1.5 minutes additionnelles.

II.6.3.3 Méthode d'essai

Après des tests de mélange, des essais de chute de débit et de J-anneau ont été effectués pour mesurer les propriétés du béton auto-plaçant selon des caractéristiques standard pour tester ce dernier, puis le mélange de chaque béton a été versé dans douze cubes standard de dimensions 15x15x15 Cm pour chaque mélange, cinq mélanges de béton ont été moulés pour les deux superplastifiants de lignosulphonate (M₁ à M₅), et celui de poly carboxylate dans les mélanges (M₆ à M₁₀), les cubes ont été démoulés après 24 heures et ensuite durcis dans le réservoir de cure standard jusqu' à l'âge de l'essai, où, des cubes ont été séchés à l'air pendant une heure ensuite, trois cubes sont examinés après 7, 28, 90 et 365 jours.

II.6.4 La microscopie électronique à balayage « MEB »

La microscopie électronique à balayage a été réalisée au centre de recherches en sciences naturelles au département de physique pour la microscopie de transmission pour les poudres (SF et NSF) et les données du microscope sont :

Microscope électronique de transmission de type JEOL – JEM – 1230 du rapport optique jusqu' à 60 000. Au Japon, il a été utilisé pour les poudres (SF et NSF).

On peut observer que les nanoparticules SiO₂ sont représentées par les faisceaux fortement agglomérés de la taille 24-32 nm. La microscopie électronique à balayage a également été réalisée dans les mêmes laboratoires centraux nationaux de centre de recherches pour des services pour les échantillons de béton avec et sans la nano SiO₂ à l'aide du microscope électronique de type JEOL JXA-840 A OXFORD, ayant un grossissement de 5000 et 6500. Les spécimens ont été coupés directement à partir de cubes de béton, leur forme est régulière et les surfaces plates.

Tableau II.5.a Propriétés du béton durci avec et sans nanoparticules en utilisant le superplastifiant lignosulphonate [26]

Mix No.	Mix description	Compressive strength kg/cm ²			
		7-day	28-day	90-day	1-year
M ₁	Control	450	550	560	700
M ₂	nano SiO ₂ 0.0%	501	566	600	740
M ₃	nano SiO ₂ 0.5%	472	578	622	800
M ₄	nano SiO ₂ 1.0%	442	467	580	644
M ₅	nano SiO ₂ 0.7%	442	545	590	750

Tableau II.5.b Propriétés du béton durci avec et sans nanoparticules en utilisant le superplastifiant polycarboxylate [26]

Mix No.	Mix description	Compressive strength kg/cm ²			
		7-day	28-day	90-day	1-year
M ₆	Control	614	720	800	1000
M ₇	nano SiO ₂ 0.0%	640	750	840	1050
M ₈	nano SiO ₂ 0.5%	700	800	900	1150
M ₉	nano SiO ₂ 1.0%	650	720	800	1020
M ₁₀	nano SiO ₂ 0.7%	680	780	870	1100

La Figure 25 (a, b) montre les photographies électroniques à balayage de l'échantillon témoin sans nano-SiO₂, qui agrandit la microstructure de 5000 et 6500 fois.

La Figure 26 (a, b) montre les photographies électroniques à balayage des échantillons de béton contenant la nano-SiO₂, qui agrandit la microstructure de 5000 et 6500 fois.

II.6.5 La diffraction en rayon X

La distribution granulométrique de la SF et de la NSF a été mesurée dans un laboratoire de recherche et de technologie des matériaux de construction en traitant la taille des particules par diffraction.

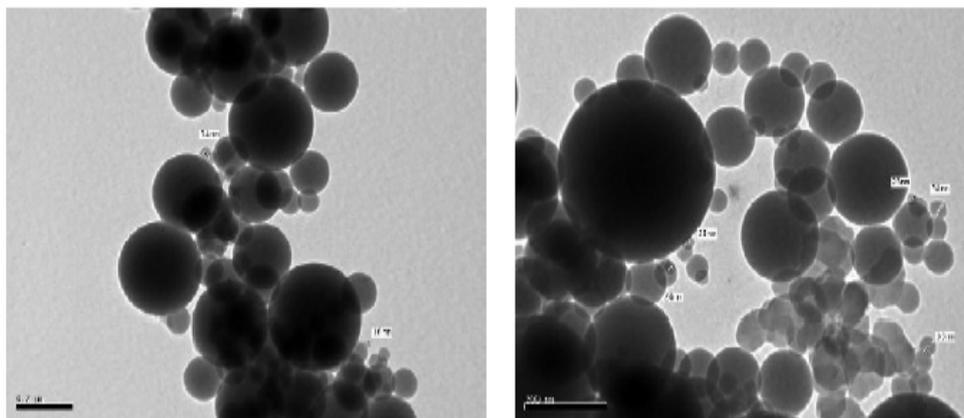


Figure II.20 : (a, b) TEM micrographie de la FS [26]

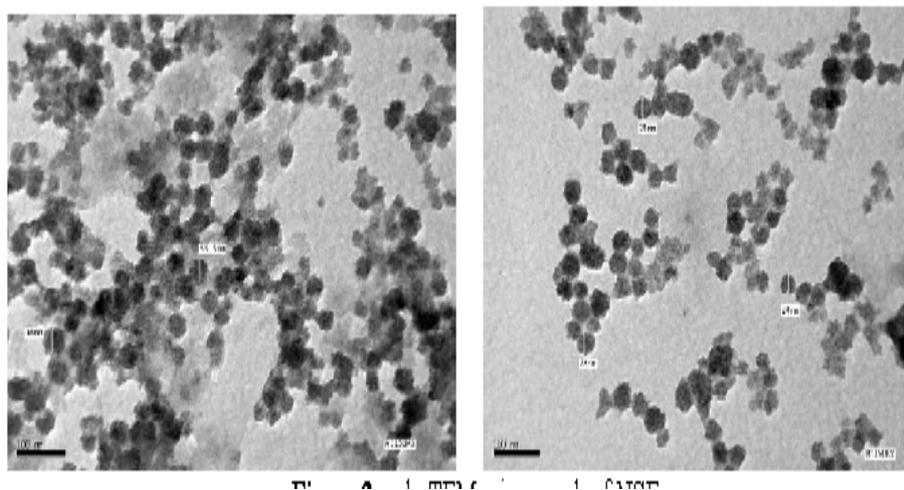


Figure II.21 : (a, b) TEM micrographie de la NFS [26]

II.6.6 Analyse et discussion des résultats d'essai

II.6.6.1 Résistance à la compression

Le **Tableau II.5-a** et la **figure 23** montrent la résistance à la compression du béton avec et sans les nanoparticules en utilisant le superplastifiant lignosulphonate. Il peut être vu que la résistance en compression du béton avec nanoparticules a été améliorée à 28 jours jusqu' à un an, et la quantité optimale de nano-SiO₂ est de 0,5% en poids de la teneur en matières à base de ciment.

Le **tableau II.5.b** et la **figure 24** montrent la résistance à la compression du béton avec et sans nanoparticules en utilisant le superplastifiant polycarboxylate. Il peut être vu également que la résistance en compression du béton avec nanoparticules a été améliorée à 28 jours jusqu' à un an, et la quantité optimale de la nano-SiO₂ est de 0,5% également, mais le niveau de force des nanobétons contenant le polycarboxylate est de (43-48) % plus élevées que ceux contenant le lignosulphonate, cela est dû à l'amélioration de l'activité de la nano-SiO₂ où les superplastifiants polycarboxylate sont utilisés.

II.6.6.2 La microstructure

Pour vérifier le mécanisme prévu par l'essai de résistance à la compression, les examens MEB ont été effectués. Les ajouts de nanoparticules SiO₂ se sont avérés significatifs pour influencer le comportement d'hydratation et mener à des différences de la microstructure du béton durci. **La figure 25** montre la micrographie MEB de l'échantillon témoin (sans nano-SiO₂) après une année, avec un grossissement de la microstructure de 5000 fois (**figure 25.a**) et de 6500 fois dans la (**figure 25.b**). Il peut être vu que le silicate de calcium hydraté (C-S-H) a existé en points isolés entourés par de nombreux aiguilles hydratées, d'autre part la microstructure du mélange contenant 0,5% de nano-SiO₂ en poids des matériaux cimentaires a révélée une formation dense et compacte des produits d'hydratation (C-S-H) comme indiqué dans la **figure 26 (a et b)**, puisque la texture de (C-S-H) du béton nano-SiO₂ est très dense, compacte et avec de gros cristaux.

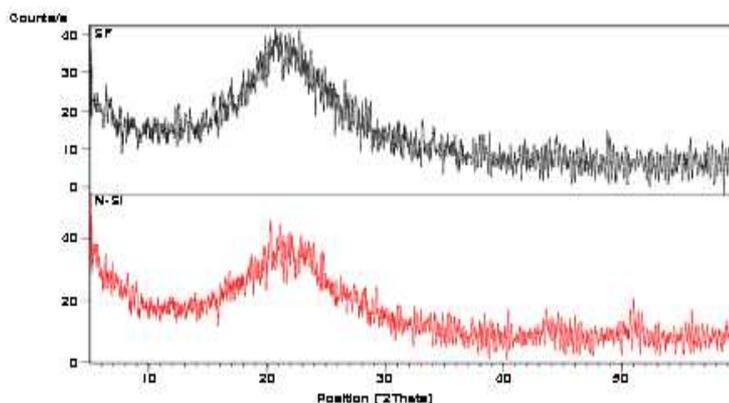


Figure II.22 : Modèle XRD de l'addition minérale (SF et NSF) [26]
(a) Nano SiO₂ (b) Fumée de silice

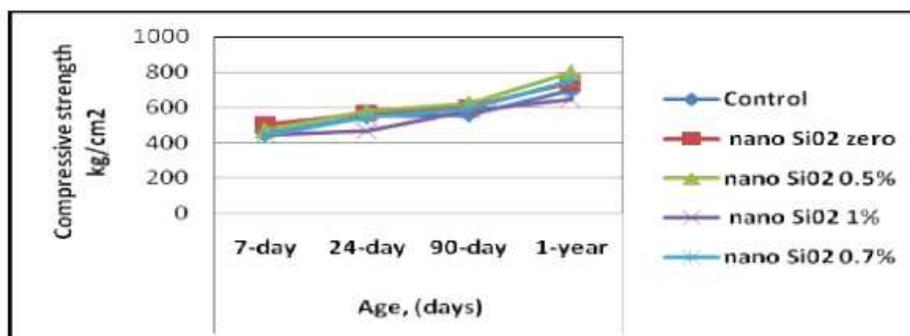


Figure II.23 : Développement de la résistance du béton avec le temps en utilisant le superplastifiant lignosulphonate [26]

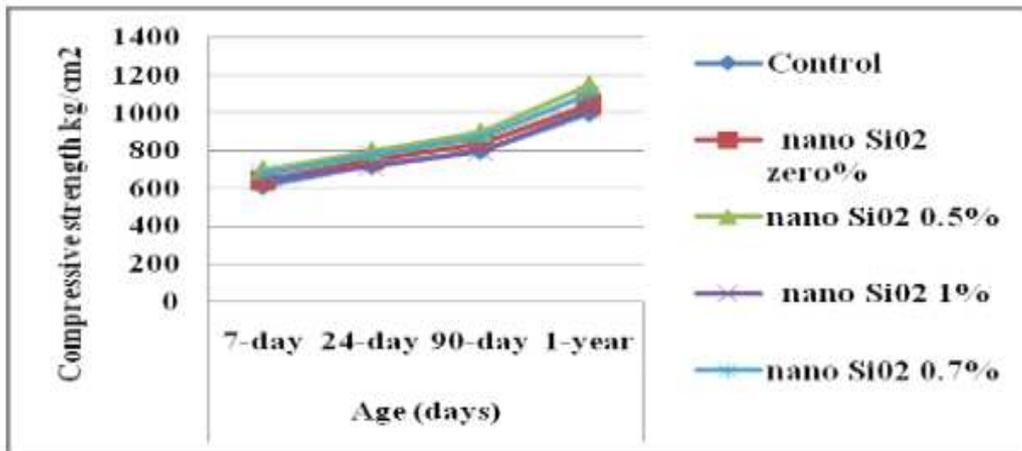


Figure II.24 : Développement de la résistance du béton avec le temps en utilisant le superplastifiant polycarboxylate [26]

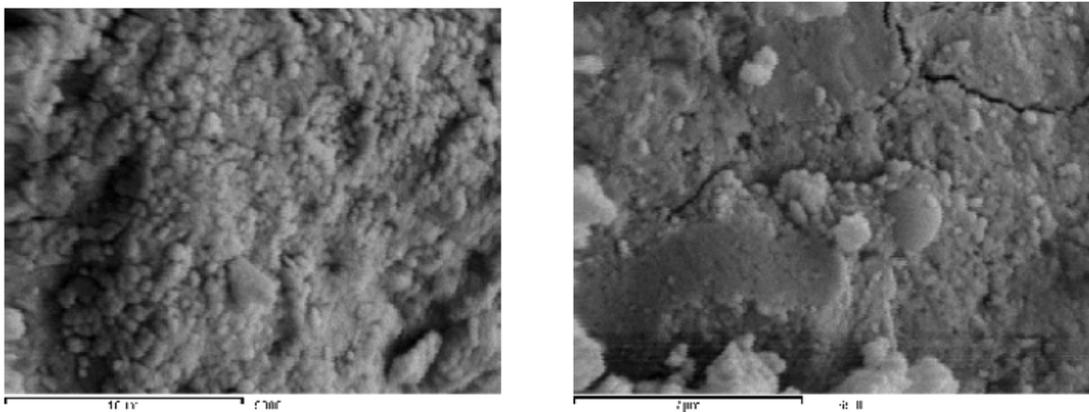


Figure II.25 : Micrographie MEB d'un échantillon témoin après un an [26]

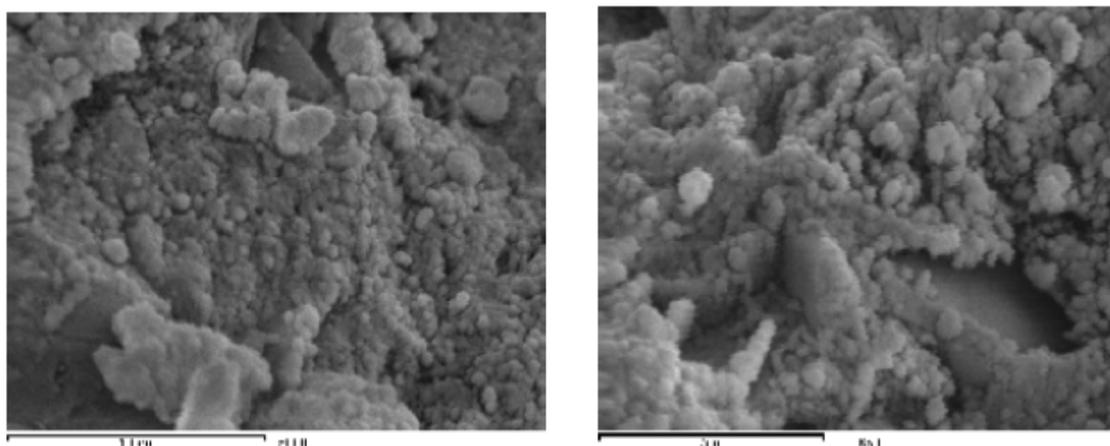


Figure II.26 : Micrographie MEB d'échantillon de béton nano SiO₂ après un an [26]

Les propriétés du béton sont améliorées par l'utilisation des nano poudres, puisque les nanoparticules remplissent les vides entre les grains de ciment et consomment également une partie d'hydroxyde de calcium qui

entraîne d'autres formations de silicate de calcium hydraté (C-S-H.), et aussi l'amélioration de la structure d'interface.

L'application des nanoparticules SiO_2 avec des superplastifiants nouvellement développés (éther polycarboxylique à base de polymère PCE) a amélioré la maniabilité et la solidité des performances élevées, et également celles des bétons auto-plaçants, puisque la nano- SiO_2 interpénètre le réseau de polymère, et cause les améliorations ci-dessus. Les progrès du polymère sulfoné au polycarboxylate ont abouti à une réduction plus élevée de l'eau à une maniabilité donnée, une perte inférieure d'affaissement et une résistance à la compression plus élevée de (43-48)%, selon les résultats indiqués.

L'efficacité des nanoparticules telles que la nano- SiO_2 dépend de leur morphologie ainsi que l'application des superplastifiants, qui aident à disperser la formation des agglomérats et améliorer la résistance du béton. Des nanoparticules comme le dioxyde de silice (Nano- SiO_2) se sont avérées très efficaces une fois mélangées séparément avec un superplastifiant (polycarboxylates), puis ajouté aux 20 % de l'eau restante comme mentionné dans la procédure de mélange. Le béton contenant la nano-Silice nécessite une quantité supplémentaire d'eau ou de superplastifiant pour maintenir les mêmes niveaux de maniabilité. En outre, il en résulte pour les résultats de la nano-Silice une augmentation significative de la résistance à la compression du béton après 28 jours jusqu'à un an et la quantité optimale de la nanosilice est de 0,5% en poids du matériau cimentaire.

Introduction

Né avec le *xxe* siècle, le béton, matériau jeune, a connu ces vingt dernières années des développements considérables. Il a profité en particulier des évolutions de la chimie minérale et organique et de l'amélioration des outils de production. Au-delà des progrès constants du matériau, (sur son ouvrabilité, ses performances mécaniques et sa durabilité), les recherches sur les nouveaux bétons se sont considérablement accélérées depuis 10 ans et ont abouti aujourd'hui aux solutions les plus innovantes tant en termes de conception que de mise en œuvre et d'esthétisme. Les bétons sont devenus les matériaux de **la modernité et de l'innovation**. L'étendue de leurs performances physiques, mécaniques et esthétiques s'élargit sans cesse.

Les qualités initiales de résistances mécaniques se sont déclinées, différenciées. Les bétons s'adaptent désormais à toutes les exigences des concepteurs, aux contraintes des chantiers et aux agressions de l'environnement. Au fil des années, les caractéristiques du béton se sont complexifiées pour répondre à des utilisations de plus en plus diversifiées, à des résistances toujours plus importantes, à des exigences de durabilité plus fortes, à des contraintes esthétiques et à de nouvelles exigences de mise en œuvre (maîtrise de la rhéologie, et de l'infiniment petit, etc.).

Le béton, composé essentiellement de constituants minéraux, offre des qualités intrinsèques : durabilité, comportement mécanique et résistance aux agressions chimiques, tenue au feu, qualités acoustiques, diversité des formes, des couleurs et des aspects, qui sont les garants d'ouvrages pérennes, efficaces, écologiques, économes et harmonieux.

Les progrès dans la compréhension scientifique des mécanismes de prise et de durcissement, les recherches sur l'optimisation des empilements granulaires et les mécanismes de défloculation ont permis de bouleverser les connaissances sur la rhéologie des bétons frais et la durabilité des bétons durcis. Elles ont débouché sur la mise au point d'une gamme de bétons aux nouvelles performances. Les résistances, la durabilité, l'ouvrabilité et les qualités esthétiques ont enregistré des avancées considérables.

III.1 Les bétons aux nouvelles performances

❖ Des BHP... (Bétons à Hautes Performances)

Les recherches sur l'amélioration des résistances mécaniques ont abouti à la mise au point de bétons : les BHP (Bétons à Hautes Performances), bétons très compacts utilisés pour leurs résistances élevées aussi bien à court terme qu'à long terme et leur durabilité exceptionnelle.

❖ Aux BAP... (Bétons autoplaçants)

Les travaux menés sur l'ouvrabilité des bétons ont permis la mise au point de bétons dits autoplaçants, bétons très fluides, homogènes et stables. Cette nouvelle famille de bétons a été développée afin d'obtenir un matériau facile à mettre en œuvre, sans faire appel à la vibration ce qui présente de nombreux avantages sur les chantiers et en usines de préfabrication, tant au niveau de la diminution des nuisances sonores que de l'amélioration des

conditions de travail du personnel. Les BAP sont particulièrement adaptés pour les ouvrages de grande hauteur ou de forme complexe et pour les éléments très ferraillés. Ces nouveaux bétons permettent d'obtenir des gains de productivité considérables et offrent de très bons résultats en matière de qualité esthétique des parements.

❖ **Aux bétons fibrés, BFUP...et aux nanobétons**

Issus des bétons fibrés, les BFUP (Bétons Fibrés à Ultra Hautes Performances), aux propriétés mécaniques extraordinaires, laissent libre cours à l'imagination des architectes pour créer des structures allégées et élégantes. Leurs très hautes résistances à la compression et à la traction par flexion offrent de nouvelles possibilités constructives. La variété de leurs applications ne dépend plus que de l'ingéniosité des concepteurs.

Les recherches en matière d'optimisation de formulation des bétons de ces dernières années permettent d'offrir des matériaux aux propriétés adaptables aux contraintes des chantiers et aux spécificités des ouvrages.

❖ **Consistance des bétons frais**

Il est possible d'obtenir des bétons très fluides (cas du béton autoplaçant) ou au contraire avoir des bétons à très hautes performances très fermes.

❖ **Propriétés mécaniques**

Résistance à la compression, résistance au très jeune âge, résistance en traction, aptitude à résister à la fissuration, etc.

❖ **Durabilité**

La recherche d'une grande durabilité face aux agressions de l'environnement est un souci permanent.

❖ **Aspects esthétiques**

Ils peuvent se créer au niveau de la microrugosité de surface, de la teinte, de la texture et ils sont déclinés par une multitude de traitements de surface.

Les BHP, les BAP, les bétons fibrés, les BFUP et les nanobétons sont les bétons de demain, ils s'imposent progressivement. D'ici dix ans ces nouveaux bétons seront utilisés sur la grande majorité des chantiers.

Ces nouveaux bétons sont une réponse :

- Aux préoccupations environnementales ;
- Aux nouvelles exigences des normes européennes qui mettent en valeur l'importance de la durabilité des ouvrages ;
- Aux soucis d'amélioration des conditions de travail et de sécurité sur les chantiers et dans les usines ;
- Aux besoins des maîtres d'ouvrage vis-à-vis de la gestion durable du patrimoine ;
- Aux exigences techniques et esthétiques des maîtres d'ouvrage, des maîtres d'œuvre et des architectes ;
- Aux nécessités des gestionnaires d'ouvrages de limiter les coûts de maintenance et de réparations et de réduire les gênes aux usagers ;
- Aux contraintes économiques des entreprises ;
- Aux demandes croissantes de nos concitoyens pour l'amélioration de leur cadre de vie et de leur confort.

III.1.1 Les Bétons à Hautes Performances « BHP »

Les Bétons à Hautes Performances (BHP) ont d'abord été utilisés pour leur haute résistance. Cette caractéristique facilement mesurable a fait des progrès spectaculaires à partir des années quatre-vingt. Elle est passée de 30/35 MPa à plus de 100 MPa pour les bétons à très hautes performances, voire plus (150 à 200 MPa pour des bétons fibrés à ultra hautes performances, BFUP).

Les gains de résistance ne sont pas les seuls avantages de ces bétons qui tirent leurs propriétés de leur microstructure très dense, d'une forte réduction de leur porosité et d'un réseau capillaire non connecté.

Ces bétons sont, en fait, des matériaux à très haute compacité. Les BHP sont également, du fait de leur porosité extrêmement réduite, plus résistants aux agents agressifs et, de façon générale, présentent une durabilité accrue. Ils permettent d'optimiser les structures, de réaliser des ouvrages soumis à des contraintes élevées ou subissant un environnement sévère (climat, agressions marines, effets du gel, attaques acides, etc.).

Hautes performances signifient aussi facilité de mise en œuvre et souplesse d'adaptation aux contraintes d'exécution des ouvrages. En effet, les BHP offrent aussi des résistances exceptionnelles à l'état frais (rhéologie, pompabilité, etc.) et des performances aux jeunes âges, ce qui permet par exemple d'accélérer les cadences de fabrication en usine ou sur chantier ou de pomper le matériau sur de longues distances. Ils confèrent une pérennité architecturale aux ouvrages et augmentent considérablement leur durabilité en réduisant corrélativement les frais de maintenance et d'entretien. Les clefs de ces performances sont :

- La réduction de la quantité d'eau opérée par l'ajout de superplastifiants ;
- L'optimisation de la répartition granulométrique des composants.

Cette optimisation de leurs performances est due, en particulier, aux récentes évolutions technologiques des adjuvants qui permettent des formulations avec une forte réduction du dosage en eau tout en conservant une maniabilité adéquate et à l'utilisation complémentaire éventuelle d'ultrafines qui complètent les vides du squelette granulaire entre les grains de ciment et améliorent la compacité.

Les BHP ont été d'abord employés pour la réalisation de structures exceptionnelles. Les ouvrages d'art ont constitué, historiquement en, un domaine d'application privilégié des BHP. Ils ont ensuite, pour les ouvrages exceptionnels, fait leurs preuves sur de nombreuses réalisations. Ils sont utilisés depuis de nombreuses années en préfabrication.

Grâce à une approche volontariste de la part de l'ensemble des acteurs de la construction, leurs utilisations se banalisent depuis plusieurs années en valorisant toutes leurs propriétés physico-chimiques sur des ouvrages courants de toute sorte. Leur intérêt économique a été clairement mis en lumière lors de réalisation de nombreux ouvrages.

Les BHP ont rapidement démontré qu'ils permettaient d'offrir un potentiel de progrès extraordinaire pour la construction de bâtiments et de structures de génie civil. Ils sont désormais valorisés par d'autres performances que la simple résistance mécanique, telles que la rhéologie à l'état frais, la durabilité à long terme et l'esthétisme des structures. Ce concept de valorisation des performances du béton autre que la résistance mécanique est à la base du développement de tous les bétons modernes (BAP, BFUP, NB, etc.).

III.1.1.1 Définition des BHP

Les Bétons à Hautes Performances (BHP) se caractérisent par :

- Une résistance à la compression à 28 jours supérieure à 50 MPa sur cylindre;
- Un rapport Eau efficace/liant équivalent inférieur à 0,4.

Ils présentent une microtexture très dense et une faible porosité et sont donc très résistants à la pénétration d'agents agressifs.

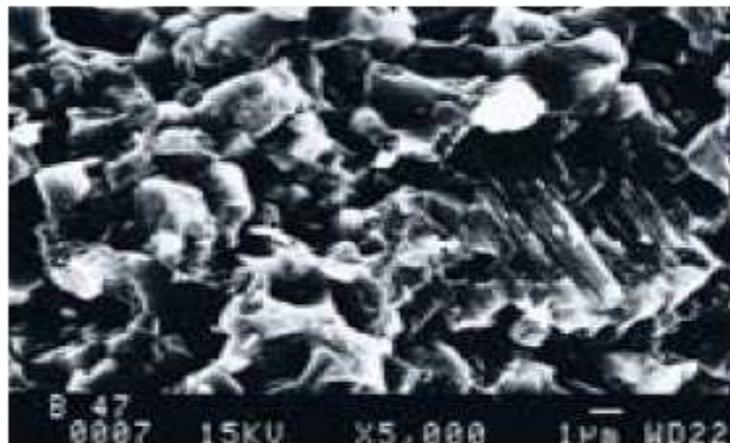


Figure III.1 : Béton courant [32]

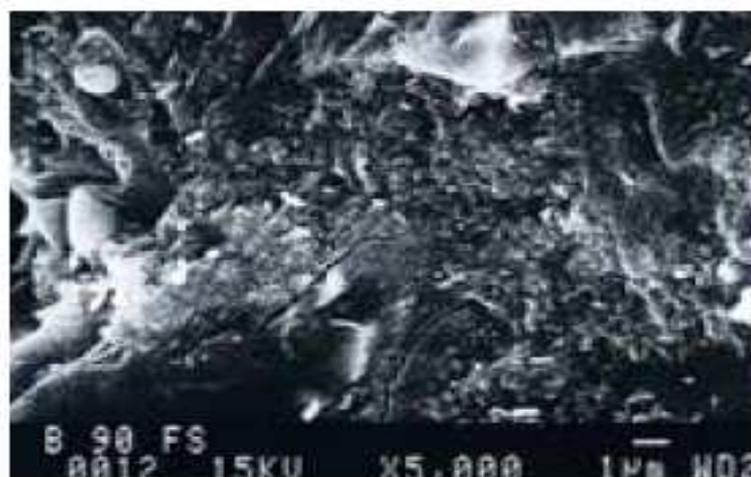


Figure III.2 : Le BHP présente, à l'échelle microscopique, une structure plus ferme qu'un béton courant (grossissement x 5 000) [32]

III.1.1.2 Formulation, constituants et essais

La recherche des hautes performances passe par la réduction de la porosité du béton durci, c'est-à-dire de son pourcentage de vides. En effet, les dimensions et les volumes des pores capillaires sont les principaux paramètres qui régissent les résistances mécaniques du béton et les propriétés de transfert déterminantes pour la durabilité.

L'optimisation de la formulation d'un BHP consiste à diminuer la porosité de la matrice cimentaire et à optimiser le squelette granulaire.

III.1.1.3 Les étapes de la formulation

La formulation d'un BHP suit les trois principales étapes suivantes :

❖ Détermination d'une formule théorique prévisionnelle

- Sélection des constituants en fonction de l'expérience locale ;
- Détermination des proportions des constituants ;
- Optimisation du squelette granulaire.

❖ Optimisation du mélange en laboratoire

- Validation de la compatibilité ciment / adjuvant ;
- Justement de la quantité de pâte et de l'adjuvantation ;
- Vérification du comportement rhéologique du béton frais ;
- Analyse de la sensibilité de la formule aux variations des dosages des divers constituants ;
- Analyse de la sensibilité de la formule aux conditions climatiques possibles lors de la mise en œuvre (température).

❖ Validation de la formule en centrale

- Vérification du comportement rhéologique du béton frais ;
- Vérification des éventuelles spécifications complémentaires telle que la pompabilité ;
- Vérification des caractéristiques du béton.

III.1.1.4 Optimisation de la formulation d'un BHP

Deux voies sont généralement associées pour optimiser la formulation d'un BHP.

❖ Défloculation des grains de ciments et réduction de la teneur en eau

L'emploi des superplastifiants permet une réduction de la teneur en eau du mélange à consistance égale (entraînant la suppression d'un volume important d'eau non mobilisée par l'hydratation du ciment). Les rapports E/C sont de l'ordre de 0,35 au lieu de 0,45 à 0,50 pour un béton usuel (soit une réduction de la teneur en eau de plus de 30 %).

Les superplastifiants s'opposent à la floculation des grains de ciment en suspension dans l'eau, ce qui augmente leur réactivité, facteur de résistance à court terme. Ils permettent une réduction sensible de l'eau de

gâchage (une partie de l'eau n'est plus piégée dans les floccs de ciment) tout en garantissant une ouvrabilité satisfaisante, une amélioration de la fluidité et une diminution très importante de la porosité du béton à l'état durci.

❖ **Optimisation du squelette et de l'empilement granulaire**

Chaque classe granulaire est adaptée afin d'obtenir un mélange à très haute compacité (les éléments fins remplissant les espaces entre les plus gros granulats). Des mélanges optimaux de grains (s'appuyant généralement sur quatre niveaux de taille de grain) permettent d'obtenir la porosité minimum du squelette granulaire.

Les performances des BHP peuvent encore être augmentées par l'optimisation du mélange granulaire grâce à l'ajout de particules ultrafines, le plus souvent à caractère pouzzolanique. Elles ont une action sur la granulométrie du mélange, en comblant les microvides intergranulaires et en densifiant l'interface pâte de ciment granulat. Elles augmentent la compacité du mélange et améliorent sa rhéologie à l'état frais. Les ultrafines les plus utilisées sont les fumées de silice. Elles présentent également une réactivité avec la chaux libre, liée à leur caractère pouzzolanique ce qui accroît les résistances mécaniques.

Cette optimisation du squelette granulaire permet aussi de réduire la teneur en eau.

➤ **Les fumées de silice**

La fumée de silice est un produit minéral amorphe obtenu essentiellement lors de la fabrication du silicium et de ses alliages. Le silicium est obtenu par réduction du quartz en présence de carbone à 2 000 °C dans des fours à arc électrique. Les fumées contiennent du monoxyde gazeux (SiO) qui s'oxyde et se condense en particules vitrifiées amorphes extrêmement fines.

Ces particules sont lisses et sphériques (100 000 billes de fumées recouvrent entièrement un grain de ciment). Leur couleur est le plus souvent gris clair.

➤ **Quelques exemples de formulation pour 1 m³ de BHP [32]**

Pont de Joigny
Sans fumée de silice

CEM I 52,5	450 kg
Granulat 6/20	1027 kg
Sable 0/4	648 kg
Sablon	105 kg
Eau	160 l
Superplastifiant	11,25 kg
Retardateur	4,50 kg

Pont de jonche
Avec fumée de silice

CEM I 52,5	420 kg
Fumée de silice	35 kg
Gravillon 6/10	250 kg
Gravillon 10/14	730 kg
Sable 0/4	660 kg
Sablon 0/1	140 kg
Eau	152 l
Superplastifiant	1,73 %

**Viaduc du Crozet
Avec fumée de silice**

CEM I 52,5 PMES	385 kg
Gravillon 5/12	363 kg
Gravier 12/20	694 kg
Sable 0/5	785 kg
Fumée de silice	31 kg
Eau	140 l
Superplastifiant	1,2 %

**Pont rail TGV Méditerranée
Sans fumée de silice**

CEM I 52,5 R CP2	425 kg
Gravillon 12,5/20	655 kg
Gravillon 4/12,5	500 kg
Sable 0/4	760 kg
Eau	140 l
Superplastifiant	1,4 %

III.1.1.5 Avancées récentes

Les recherches menées, cette dernière décennie, en particulier dans le cadre du projet national français BHP 2000 ont permis :

- La validation, la confirmation et l'appréciation de la durabilité des BHP (mise au point d'essai de mesure de la porosité, de la profondeur de carbonatation, de la pénétration des chlorures, etc.) ;
- La mise au point de nouveaux constituants adaptés aux BHP (fumées de silice, adjuvants de nouvelle génération, etc.) ;
- L'évolution dans la méthodologie et la maîtrise des formulations des BHP.

➤ **Les résultats de ces recherches se sont concrétisés par**

- La reconnaissance officielle des BHP dans les règles de calcul BAEL et BPEL (ces règles couvrent l'usage des BHP jusqu'à des résistances atteignant 80 MPa) puis actuellement dans les normes européennes de dimensionnement (les EUROCODES); ces nouvelles règles permettent de prendre en compte les propriétés mécaniques des BHP dans la conception et le calcul des structures ;
- La mise à disposition et la généralisation des BHP dans le réseau des centrales BPE ;
- La réalisation très courante, dans les usines de préfabrication, de produits préfabriqués en béton (en BHP armé ou précontraint).

III.1.1.6 Propriétés physico-chimiques et mécaniques des BHP

Les diverses propriétés des BHP découlent de leur faible porosité, gage de durabilité.

❖ **Résistances mécaniques**

Les BHP présentent des résistances en compression importantes aux jeunes âges, compte tenu de la rapidité de la cinétique de montée en résistance, et très élevées à long terme (avec une montée en résistance se poursuivant au-delà de 28 jours).

Un BHP de 60 MPa à 28 jours peut offrir des résistances mécaniques de 15 MPa à 24 heures, voire davantage, et 40 MPa à 7 jours. Le gain est aussi important en termes de résistance en traction ou au cisaillement.

❖ Module d'élasticité

Le module d'élasticité des BHP est supérieur à celui des bétons traditionnels.

❖ Retrait

Le retrait total du BHP est globalement identique à celui d'un béton traditionnel mais avec une cinétique différente (il se produit plus tôt et se développe principalement pendant les premiers jours après le coulage).

Le retrait de dessiccation à l'état durci est plus faible compte tenu du faible dosage en eau. Le retrait endogène (ou d'autodessiccation), compte tenu de la finesse de la microstructure et de la forte réduction du rapport E/C, est d'un coefficient plus élevé ($150 \text{ à } 250 \times 10^{-6}$) pour un BHP que pour un béton traditionnel (60×10^{-6}). Le retrait d'autodessiccation est d'autant plus précoce et élevé que le rapport E/C est faible.

Les BHP sont susceptibles de dessiccation précoce à l'état frais. Il est donc indispensable de mettre en œuvre immédiatement après le bétonnage une cure adaptée et soignée.

❖ Fluage

Les BHP présentent un fluage (déformation différée sous chargement permanent) plus faible que les bétons traditionnels (surtout avec des formulations à base de fumées de silice). La cinétique du fluage propre est très rapide (le fluage est accéléré et se manifeste dès les jeunes âges du béton) et se stabilise plus vite. Le fluage de dessiccation est très faible. Le fluage est d'autant plus faible que la résistance en compression est plus élevée.

Dans les règles BAEL, le coefficient de fluage à prendre en compte est fonction de la présence de la fumée de silice. Il est égal à :

- 0,8 pour les BHP avec fumée de silice ;
- 1,5 pour les BHP sans fumée de silice.

Ce coefficient de fluage est égal à 2 pour les bétons traditionnels.

Dans les structures précontraintes, l'utilisation de BHP permet de réduire les pertes de précontrainte associées aux déformations différées du béton. Ce faible fluage permet d'augmenter l'efficacité de la précontrainte et de faciliter le contrôle géométrique des ouvrages.

L'utilisation de BHP avec fumée de silice conduit donc à des réductions de déformations différées et des redistributions d'efforts plus faibles.

❖ Imperméabilité

Leur faible porosité capillaire confère aux BHP une très faible perméabilité.

❖ Résistance aux agents agressifs

La faible perméabilité des BHP leur confère une bonne résistance à la pénétration et au transfert dans la masse du béton des agents agressifs en phase gazeuse ou liquide (eaux de mer, eaux sulfatées, solutions acides, dioxyde de carbone, etc.).

Cette résistance des BHP aux agressions chimiques est valorisée, en particulier, dans les ouvrages d'assainissement et les ouvrages situés dans les milieux agricoles ou industriels.

❖ Migration des ions chlorure

Le projet national français BHP 2 000 a clairement démontré que la résistance des BHP à la migration des ions chlorures est largement supérieure à celle des bétons courants, grâce à sa microstructure plus dense. C'est un des points forts du BHP vis-à-vis du risque de corrosion des armatures.

❖ Tenue aux attaques gel/dégel

Les BHP, correctement formulés, résistent aux cycles gel/dégel grâce à leur forte compacité et à leur résistance mécanique élevée. Ce bon comportement des BHP aux cycles gel/dégel a été mis en évidence dans le cadre du projet national français BHP 2000.

Le guide LCPC « Recommandations pour la durabilité des bétons durcis au gel » spécifie, chapitre 3.2, les principales recommandations spécifiques à l'élaboration des BHP et explicite la démarche à suivre pour formuler des BHP résistant au gel sévère et à l'écaillage et satisfaire la durabilité aux cycles gel-dégel en présence ou non de sels de déver-glaçage.

La faible perméabilité des BHP et le faible rapport E/C favorisent une résistance plus importante aux risques d'écaillage en présence de sels de déver-glaçage.

Il est possible de formuler des BHP qui résistent bien aux cycles gel/dégel et à l'écaillage sans ajouts d'entraîneur d'air. Lorsque le béton doit résister à un gel sévère (forte saturation d'eau), l'utilisation d'un entraîneur d'air est généralement nécessaire si le rapport E/C est supérieur à 0,32.

❖ Tenue au feu

L'analyse du comportement au feu du BHP a fait l'objet d'un important programme de recherche dans le cadre du Projet National Français BHP 2000, visant à modéliser, en particulier, l'écaillage et les évolutions des performances mécaniques à très hautes températures et étudier les solutions techniques permettant de réduire les risques d'éclatement.

Ces essais ont permis de mettre en évidence l'intérêt de l'introduction de fibres de polypropylène (à des dosages de quelques kg/m^3) pour réduire de façon efficace le risque d'écaillage des BHP (les fibres en fondant, vers 170 °C, constituent un réseau connecté de canaux rendant le matériau beaucoup plus perméable, ce qui permet l'évacuation de la vapeur).

❖ Carbonatation

De nombreuses études ont démontré que la durabilité des BHP vis-à-vis de la carbonatation est très nettement supérieure à celle d'un béton traditionnel. En effet, le réseau poreux, peu connecté limite la diffusion du gaz carbonique au sein de la matrice cimentaire. La faible porosité initiale favorise le colmatage des pores lié à la formation des cristaux de calcite. La progression de la carbonatation en profondeur est réduite, ce qui assure une meilleure protection des armatures.

❖ Adhérence acier-béton

La grande résistance mécanique du BHP et sa microstructure interne permettent de mobiliser une liaison supérieure entre les armatures en acier et le BHP et donc d'améliorer les qualités d'adhérence, ce qui permet une réduction des longueurs d'ancrage et de scellement.

❖ Réduction des flèches et des déformations des structures

Plusieurs propriétés, de nature soit rhéologique, soit mécanique, permettent de réduire les flèches et les déformations dans les structures et les dalles en BHP: résistance à la traction du béton plus grande, module d'élasticité plus élevé, fluage plus faible et adhérence acier-béton supérieure.

❖ Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des BHP, telles que conductivité, diffusité, chaleur spécifique et coefficient de dilatation ne diffèrent pas sensiblement de celles des bétons traditionnels.

III.1.1.7 Performances des BHP

❖ Des propriétés exceptionnelles à l'état frais :

Les BHP présentent une fluidité, une ouvrabilité, une aptitude au pompage et un maintien de la plasticité dans le temps à l'état frais qui apportent de nombreux avantages lors de la mise en œuvre :

- Garantie d'un bon remplissage des moules et des coffrages et de l'enrobage parfait des armatures ;
- Amélioration de l'écoulement du béton, en particulier dans les zones très ferraiillées ;
- Réduction du délai d'exécution de l'ouvrage et gain de productivité ;
- Exécution de bétonnages complexes dans des conditions d'accès difficiles.

Le BHP présente aussi :

- Une bonne stabilité à l'état frais, ce qui garantit l'absence de ségrégation ;
- Une faible viscosité qui autorise le pompage sur de longues distances.

❖ Des performances élevées aux jeunes âges

Les caractéristiques physico-chimiques et la cinétique spécifique de durcissement des BHP, leur confèrent des résistances mécaniques importantes aux jeunes âges (par exemple, 15 MPa à 12 heures ou 30 MPa à 24 heures), ce qui autorise :

- Des décintrements et des décoffrages rapides ;
- L'optimisation des cycles de coffrage/décoffrage et des séquences de production ;
- Des délais avant mise en tension des armatures de précontrainte raccourcies ;
- La fabrication d'éléments préfabriqués, dans certains cas, sans utilisation de traitement thermique.

Il en résulte une simplification et une approche différente de l'organisation des chantiers, une augmentation de la productivité et des gains significatifs sur les délais de construction des ouvrages.

❖ Des résistances mécaniques importantes à long terme

Les BHP offrent des performances mécaniques élevées à long terme en compression, traction, flexion et cisaillement. Ces performances se traduisent en particulier par :

- Une résistance importante aux agents agressifs ;
- Un faible risque de corrosion des armatures ;
- Une forte résistance aux cycles de gel/dégel ;
- Une faible perméabilité ;

- Une meilleure adhérence acier/béton ;
- Un fluage inférieur à celui des bétons traditionnels ;
- Une augmentation du module d'élasticité ;
- Une diminution des sections de béton.

Ces gains de performance se traduisent par un coût d'entretien réduit.

III.1.1.8 Association de bétons et d'armatures à hautes performances

Une étude a été menée dans le cadre du projet national français BHP 2000, elle était destinée à valider les potentialités d'association des Bétons à Hautes Performances (BHP) et des armatures à haute limite élastique (AHP). Elle a permis de justifier la possibilité et l'intérêt de dimensionner des ouvrages en associant BHP et AHP.

L'association de bétons à Hautes performances et d'armatures à hautes performances offre de nombreux atouts :

- Réduction des quantités d'armatures (section, diamètre, nombre) ;
- Amélioration de l'adhérence acier-béton ;
- Réduction des sections de coffrage ;
- Amélioration des conditions de bétonnage (ferraillage simplifié) ;
- Gain de main d'œuvre ;
- Plus grande durabilité et moindre déformabilité des structures ;
- Conception de structures plus élancées et plus légères (la rigidité des structures est augmentée) ;
- Augmentation de la résistance à la fissuration et à la ruine.

Les lois de comportement des éléments de structure en BHP armés avec des AHP sont similaires à celles du béton armé classique (adhérence, ouverture des fissures et espacement), les règles de dimensionnement peuvent donc être adaptées aux BA-HP.

Les études ont démontré qu'il convient pour optimiser les performances du matériau d'associer des couples adaptés de BHP-AHP (Béton B60 avec armatures Fe E 800, par exemple).

III.1.1.9 Atouts des BHP

Les Bétons à Hautes Performances offrent des atouts qui ont été démontrés par des campagnes d'essais en particulier dans le cadre du Projet National Français BHP 2000, puis validés et confirmés sur de très nombreux chantiers.

III.1.1.10 Analyse économique

L'analyse des ouvrages en BHP, selon une approche en coût global, basée sur la valorisation de ses atouts permet de valider son intérêt économique.

III.1.1.11 Principaux domaines d'application

Un nombre croissant d'applications à caractère exceptionnel ou plus modeste ont permis l'exploration progressive des diverses potentialités offertes par les Bétons à Hautes Performances et mis en lumière leurs nombreux atouts.

❖ Structures coulées en place

La formulation et la fabrication de bétons dont la résistance caractéristique à 28 jours atteint 60 MPa voire 80 MPa est aujourd'hui de pratique courante et n'est plus du domaine expérimental. De nombreux ouvrages ont été exécutés en BHP ces dernières années.

Cette « banalisation » des BHP est rendue possible par la disponibilité du produit au sein du réseau des centrales BPE.

➤ Traduction des performances mécaniques des BHP

- **Résistances en traction supérieures**, ce qui permet de limiter la précontrainte et d'amincir la section transversale en béton.
- **Performances en flexion** qui se traduisent par une augmentation de la rigidité en flexion et qui permettent un allongement des portées et offrent des gains importants de poids propre, générant des économies de fondations.
- **Fluage inférieur** à celui des bétons ordinaires et évolution plus rapide. Il en résulte des redistributions d'efforts plus faibles au cours de la durée du chantier et des premières années de mise en service et des déformations des structures moindres, ce qui autorise la conception de structures plus élancées et permet d'assurer un meilleur contrôle géométrique des ouvrages et une meilleure efficacité de la précontrainte.

Les faibles déformations différées permettent de réduire les pertes de précontrainte.

- **Réduction de l'ouverture de fissures**. L'emploi de BHP permet de réduire l'ouverture des fissures à contraintes égales dans les armatures et donc d'augmenter la résistance à la fissuration et à la ruine des structures.
- **Meilleure adhérence acier béton**, d'où une réduction sensible des longueurs de recouvrement, de scellement et d'ancrage des armatures et une simplification des dispositions constructives et des schémas de ferrailage.
- **Augmentation des valeurs de contrainte de tractions admissibles** ce qui permet de réduire les sections d'armatures.
- **Majoration des contraintes de cisaillement admissibles**. Il en résulte la possibilité de réduire, par exemple, les épaisseurs des âmes des poutres en BHP sans augmentation corrélative des armatures transversales.
- **Réduction des épaisseurs d'enrobage** compte tenu des faibles porosités et sensibilités aux agents agressifs des BHP.

❖ Produits préfabriqués en béton

Le BHP est utilisé dans l'industrie du béton depuis de nombreuses années pour la réalisation de multiples éléments préfabriqués en usine. L'industrie des produits préfabriqués en béton a su, depuis son origine, produire des bétons à hautes performances grâce à ses techniques spécifiques et ses conditions industrielles de production. Elle dispose de moyens et de techniques bien adaptés pour produire des éléments avec des performances mécaniques et une durabilité encore améliorées en particulier grâce à l'association d'outils et de méthodes de production performants avec les progrès réalisés ces dernières années dans l'optimisation des matériaux tels que les BHP.

Le développement des BHP présente un grand intérêt pour l'industrie du béton. Ces matériaux permettent de proposer des produits nouveaux encore plus performants (allègements et réductions de sections) et d'envisager l'accès à de nouveaux marchés grâce à l'amélioration des performances.

Parmi les plus usuels, on peut citer les poutres et les poutrelles précontraintes pour plancher qui grâce au BHP ont leur section diminuée de 30 %, ainsi que les dalles alvéolées, qui pour une épaisseur n'excédant pas 25 Cm permettent des portées de l'ordre de 15 m, ainsi que les tuyaux d'assainissement et les poutres PRAD pour la réalisation d'ouvrages routiers ou ferroviaires et de très nombreux produits précontraints par fils adhérents.

Les BHP permettent de précontraindre les produits à des contraintes plus élevées et donc d'optimiser les sections. Ils permettent aussi, pour la plupart des produits, de diminuer la durée des cycles de fabrication en autorisant des décoffrages rapides et des mises en précontrainte accélérée et de concevoir des éléments plus légers donc plus faciles à mettre en œuvre ou à poids équivalent de portées plus importantes. La diminution des déformations différées (retrait et fluage) est aussi un avantage déterminant en préfabrication. Ils autorisent la réalisation de produits élancés offrant aux architectes de nouvelles possibilités de création. Les usines de produits préfabriqués en béton utilisent régulièrement pour la fabrication de nombreux produits, des BHP dont la résistance à la compression dépasse 60 MPa et pouvant atteindre jusqu'à 100 MPa.

La réduction des sections, consécutive aux meilleures caractéristiques mécaniques du matériau, permet de diminuer le poids des éléments et par suite les coûts de manutention, de transport et de mise en place.

Sur le plan environnemental, les BHP s'insèrent complètement dans la démarche visant à utiliser encore mieux les ressources en énergie et en matières premières.

III.1.2 Les bétons autoplaçants

Les maîtres d'ouvrage, architectes, ingénieurs, entrepreneurs du BTP, fabricants de béton et préfabricants ont toujours recherché un béton permettant :

- Une mise en place aisée ;
- Un bon remplissage des coffrages et des moules ;
- Un parfait enrobage des armatures ;
- Une forte compacité.

Avec comme principaux objectifs :

- La suppression des opérations coûteuses en main d'œuvre (vibration, tirage à la règle, etc.);
- L'obtention d'une qualité, d'une régularité et d'une durabilité des bétons encore plus grandes ;
- Le coulage facilité de structures complexes et souvent fortement ferrillées ;
- L'allongement des temps d'ouvrabilité ;
- L'amélioration de la qualité esthétique des parements;
- L'augmentation des cadences de production et de la productivité des chantiers et des usines ;
- La réduction de la pénibilité des tâches des ouvriers;
- La réduction des nuisances sonores sur les chantiers;
- L'obtention d'une parfaite planéité des hourdis et des dalles ;
- La fabrication de ces bétons dans la majorité des centrales du réseau BPE et des usines de préfabrication à partir de matériaux courants disponibles localement ;
- La diminution des reprises de bétonnage.

Ces objectifs doivent être atteints en conservant à terme pour ce béton des performances comparables à celles d'un béton traditionnel de même caractéristiques.

L'expertise acquise lors des travaux de recherche sur les BHP et la maîtrise croissante des nouveaux superplastifiants ont permis la mise au point de nouveaux bétons : les bétons autoplaçants (BAP) qui répondent largement à ces exigences.

Les recherches effectuées ces dernières années ont créé les conditions de réalisation et de reproductibilité d'un béton homogène, très fluide, aisé à mettre en œuvre sans vibration, présentant des propriétés de résistance et de durabilité comparables à celles des bétons traditionnels. Cette hyper fluidité du béton a été rendue possible par l'arrivée sur le marché des dernières générations d'adjuvants superplastifiants (qui augmentent considérablement la dispersion des grains de ciment).

Les premières applications des bétons autoplaçants datent de 1995. Après une phase de recherche et dix années de développement régulier, les BAP ont été progressivement testés et adoptés par les entreprises et par les usines de préfabrication pour la réalisation de bâtiments ou de structure de génie civil. Les nombreux chantiers de bâtiment (immeubles, hôpitaux et lycées réalisés en BAP) ont permis de confirmer les performances de ces nouveaux bétons et de valider les techniques de mise en œuvre.



Figure III.3 : Les BAP se caractérisent par leur fluidité, un faible ressuage, leur pompabilité ainsi qu'un bon maintien de leur ouvrabilité [32]

Les centaines d'opérations réussies, réalisées, tant au sein des grands groupes que des petites et moyennes entreprises, voire sur de très petits chantiers, montrent combien ce matériau bouleverse le champ de la construction en béton. Les BAP font désormais partie des formulations courantes proposées par la majorité des centrales de Béton Prêt à l'Emploi. L'offre couvre toute la gamme des performances mécaniques (des résistances courantes très élevées), et permettent d'obtenir une très grande variété de textures, de teintes et d'aspect de surface.

Les usines de préfabrication ont développé de nouveaux processus de fabrication pour bénéficier des avantages de ce matériau. De nombreux produits préfabriqués sont actuellement couramment réalisés en BAP aussi bien en bâtiment qu'en travaux publics :

- Panneaux et voiles verticaux : panneaux de façade, encadrements de portes et fenêtres, encadrements de baies ;
- Eléments de structure : poteaux précontraints, poutres, poutrelles, poutrelles treillis pour plancher béton, dalles, appuis, pré linteaux, caissons précontraints, longrines ;
- Escaliers ;
- Assainissement : fond de regard, cuves et citernes ;
- Eléments pour le génie civil : bordures, glissières de sécurité, chambres d'éclairage public, gradins, fossés ;
- Eléments pour piscines, caveaux, socles de machines outils, buses rectangulaires, acrotères, corniches, lucarnes.

III.1.2.1 Propriétés des BAP

Les bétons autoplaçants (BAP) sont des bétons très fluides, qui se mettent en place sans vibration. Lors du coulage dans un coffrage, le serrage d'un BAP est assuré sous le simple effet de la gravité. Grâce à leur formulation, ils offrent des caractéristiques exceptionnelles d'écoulement et de remplissage des coffrages tout en résistant parfaitement à la ségrégation. Homogènes et stables, ils présentent des résistances et une durabilité analogues à celles des bétons traditionnels dont ils se différencient par leur réduction des propriétés à l'état frais. La fluidité du BAP permet sa mise en place aisée par pompage.

L'atout essentiel des BAP, la mise en œuvre sans vibration génère toute une chaîne d'avantages : réduction des délais, amélioration de la productivité, des matériels de levage, qualité des parements accrue, bétonnage aisé de pièces de très grande hauteur ou très armées, réduction considérable de la pénibilité pour les ouvriers, gain de sécurité.

Les BAP sont formulés de manière à obtenir le compromis optimal entre fluidité et résistance à la ségrégation et au ressuage. Ils offrent une plus grande qualité esthétique des parements.

Les BAP sont utilisés aussi bien coulés en place sur chantier, livrés à partir de centrales de béton prêt à l'emploi et mis en œuvre généralement par pompage, qu'en usine de préfabrication d'éléments en béton. Ils présentent à l'état durci des performances et des durabilités analogues à celles des bétons traditionnels mis en œuvre par vibration. Leur durée de vie est au moins équivalente à celle des bétons traditionnels.

Les prescriptions et les règles de conception et de dimensionnement des structures en béton sont applicables au BAP, ce qui permet de les utiliser en lieu et place de bétons de même caractéristiques mécaniques.

Toute la gamme de résistance des bétons traditionnels peut-être obtenue en autoplaçant, en particulier de C 25/30 à C 80/95.

III.1.2.2 Principe de formulation des BAP

Les BAP doivent présenter une grande fluidité et pouvoir s'écouler avec un débit suffisant sans apport d'énergie externe (vibration) à travers des zones confinées (armatures) en présence d'obstacles ou se mettre en place dans des coffrages de grande hauteur. Ils doivent s'opposer à la ségrégation « dynamique » (en phase de coulage) et à la ségrégation « statique » (une fois en place) afin de garantir l'homogénéité des caractéristiques et de ne pas présenter de ressuage ou de tassement. Ils doivent aussi être pompables.

Pour ce faire la formulation des BAP repose sur trois critères :

- ❖ Fluidification de la pâte : elle est obtenue sans ajout d'eau par utilisation de superplastifiants à fort pouvoir défloculant.
- ❖ Limitation des frottements entre les granulats pour favoriser l'écoulement : la taille des granulats qui peuvent être concassés ou roulés est généralement plus faible ; le volume de pâte et la quantité de fines sont plus importants que pour un béton mis en œuvre par vibration.
- ❖ Stabilisation du mélange pour éviter les risques de ségrégation: elle est obtenue par l'emploi d'agents de viscosité et l'incorporation d'additions (fillers, cendres volantes, laitier moulu, fumées de silice).

La formulation des BAP fait appel à :

- des superplastifiants pour obtenir la fluidité souhaitée et quelques fois des agents de viscosité pour maîtriser la ségrégation et le ressuage ;
- une quantité de fines (ciments, fillers calcaires, cendres volantes) élevée pour assurer une bonne maniabilité tout en limitant les risques de ségrégation et de ressuage ($\sim 500 \text{ kg/m}^3$) ;
- Un volume de pâte élevé ($350 \text{ à } 400 \text{ l/m}^3$) ;
- Un faible volume de gravillons afin d'éviter le « blocage du béton » dans les zones confinées (rapport gravillon/sable de l'ordre de 1 voire inférieur). Les granulats ont en général un D_{max} compris entre 10 et 16 mm afin d'améliorer l'écoulement ;
- Du ciment (dosage à optimiser pour obtenir les performances souhaitées) ;
- Un rapport E/C faible et un dosage en eau limité ;
- Eventuellement un agent entraîneur d'air pour assurer la protection contre les effets du gel-dégel.

L'optimisation du squelette granulaire est indispensable pour obtenir les caractéristiques nécessaires à la fluidité et à l'écoulement en milieu confiné.

III.1.2.3 Fabrication et transport

La formulation des BAP plus pointue que celles des bétons traditionnels, nécessite la mise en place de procédures de fabrication et de contrôles adaptées. La plupart des malaxeurs peuvent fabriquer des BAP; le temps de malaxage est toutefois légèrement plus long que pour un béton classique. Il faut que le mélange, riche en éléments fins et en adjuvants, soit le plus homogène possible. Certaines formules peuvent nécessiter des séquences de malaxage spécifiques (ordre d'introduction des constituants dans le malaxeur, temporisation, temps de malaxage adaptés...).

L'un des points les plus importants de la fabrication est le contrôle strict de la teneur en eau du mélange en tenant compte de façon permanente de celle des granulats. Un contrôle renforcé des constituants doit être mis en place tout au long de la fabrication afin de maintenir la régularité de l'ensemble des performances.

L'hyperfluidité du béton conduit, à prendre des dispositions spécifiques pour éviter des déversements et à adapter l'ouvrabilité au temps de transport et de mise en œuvre.

III.1.2.4 Mise en œuvre des BAP sur chantier

D'une manière générale les contraintes de mise en œuvre des BAP sont nettement plus faibles que celles des bétons mis en œuvre par vibration, grâce à leur facilité de coulage sur de longues distances et de grandes hauteurs.

Les propriétés d'écoulement des BAP donnent lieu à la mise en place de nouvelles procédures de remplissage des coffrages. Les caractéristiques du BAP autorisent des cheminements horizontaux importants. Ils peuvent être mis en œuvre, soit de façon traditionnelle à la benne à manchette, soit par pompage (en tête ou en pied de coffrage). Le pompage permet une mise en œuvre plus rapide du béton. L'extrême fluidité des BAP nécessite de soigner particulièrement l'étanchéité des coffrages. Il est important de limiter leur hauteur de chute dans les coffrages afin d'éviter toute ségrégation en amenant le bas de la manchette en limite de la zone de bétonnage.

Le coffrage doit être rigide, étanche et résistant (éventuellement renforcé pour résister à la pression en pied de coffrage). Les produits démoulant doivent être parfaitement adaptés. La hauteur du coulage doit être compatible avec la tenue du coffrage à la poussée du béton. Des essais grandeur nature ont été réalisés dans le cadre du Projet national Français PN BAP pour analyser le comportement réel des outils coffrant face à la pression exercée par le béton autoplaçant en fonction de la vitesse de bétonnage et la hauteur des coffrages. Ils ont permis de définir des recommandations.

En usage courant (voile de 2,8 m de hauteur), la poussée lors du coulage ne dépasse pas les limites de résistance des coffrages. Il convient d'équilibrer les pressions de part et d'autres des ouvertures. Pour des voiles de grande hauteur, quelques précautions particulières doivent être prises (il faut adapter par exemple la vitesse de bétonnage).

Les BAP exercent, compte tenu de leur fluidité et leur long maintien de rhéologie, des pressions hydrostatiques plus importantes sur les coffrages lorsque les vitesses de bétonnage sont élevées. Il convient donc de soigner la fixation des réservations, des armatures, des fourreaux et des boîtiers et la stabilité des coffrages pour résister à la pression hydrostatique. Dans certains cas (voile de très grande hauteur avec de très nombreuses ouvertures), le coffrage doit être spécifiquement étudié.

Une cure efficace doit être mise en œuvre le plus tôt possible après la fin du bétonnage, particulièrement pour les surfaces horizontales afin d'éviter toute évaporation précoce d'eau. Les BAP ne nécessitent pas d'opération de surfaçage pour les applications horizontales. Leurs performances à l'état frais autorisent leur pompage sur de longues distances et de nouvelles possibilités de mise en œuvre.

❖ Mise en œuvre à la benne à manchette traditionnelle

Le béton est mis en œuvre par le haut du coffrage au moyen d'une goulotte. La manche est glissée dans le coffrage pour réduire la hauteur de chute. Il est nécessaire d'adapter les diamètres de la manche sous la benne par rapport au béton traditionnel (60 à 80 mm au lieu de 150 à 200 mm) pour qu'elle puisse être introduite entre les armatures. Pour maîtriser l'esthétique des parements, il convient de limiter au maximum la hauteur de chute.



❖ Mise en œuvre par pompage en pied de coffrage: pompage « source »

Cette méthode est adaptée en particulier pour les éléments verticaux de grande hauteur. Elle supprime toute intervention en partie haute des coffrages.

❖ Mise en œuvre par pompage en tête de coffrage avec tube plongeur

Le tube plongeur doit être suffisamment introduit dans le coffrage pour limiter au maximum la hauteur de chute. Cette méthode est aussi adaptée au bétonnage d'éléments verticaux.

Comme pour tous les bétons, il convient lors des phases de bétonnage de prendre en compte les conditions climatiques et de mettre en œuvre des dispositions particulières en dehors de la plage de températures usuelles (5 °C à 30 °C).

III.1.2.5 Domaines d'utilisation privilégiés des BAP

Les BAP sont utilisables aussi bien pour la réalisation d'ouvrages horizontaux que verticaux, sur tous les types de chantier, de bâtiments ou de génie civil et pour la réalisation de nombreux produits préfabriqués en béton. La plupart des ouvrages peuvent être réalisés en BAP (voiles, poteaux, piles, poutres, planchers, dalles, dallages, fondations, éléments de façade, mobiliers urbains, etc.).

Les BAP sont particulièrement adaptés à la réalisation de structures pour lesquelles la mise en œuvre d'un béton classique est délicate, c'est-à-dire, présentant :

- Des densités de ferrailage importantes ;
- Des formes et des géométries complexes : voiles courbes, etc. ;
- Des voiles minces et de grande hauteur : piles de ponts, etc. ;
- Des voiles complexes avec de nombreuses réservations ou de grandes ouvertures ;
- Des exigences architecturales et de qualité des parements particulières ;
- Des accès difficiles voire impossibles pour déverser le béton dans le coffrage et pour assurer la vibration.

III.1.2.6 Précautions pour l'emploi des BAP

La fluidité des BAP et leurs caractéristiques aux jeunes âges nécessitent le respect de quelques précautions particulières lors de leur mise en œuvre.

- ❖ Préparation et organisation spécifiques du chantier (changement des habitudes et évolution des méthodes traditionnelles de construction) : matériels, personnels, utilisation de la grue, phasage de réalisation, calages rigoureux des armatures et des réservations.
- ❖ Emploi de coffrages propres, étanches et plus résistants afin de compenser les poussées hydrostatiques sur les coffrages.
- ❖ Utilisation d'agents de démoulage de qualité afin d'éviter les phénomènes de micro-bullage.
- ❖ Cure soignée (ces bétons étant plus sensibles aux phénomènes de retrait par dessiccation).

Comme pour tous types de béton des délais de décoffrage différents peuvent générer des différences de teintes des parements.

III.1.2.7 Les atouts des BAP

Les BAP présentent une avancée importante en matière de technologie de construction. Leurs propriétés spécifiques permettent d'optimiser l'organisation des chantiers et des usines, conduisant à une amélioration de la productivité et une réduction des coûts de construction.

Les BAP sont particulièrement adaptés pour la réalisation d'ouvrages en zones sensibles soumises à des exigences acoustiques (notamment en site urbain). Ils permettent d'améliorer les conditions d'environnement sur les chantiers.

Les atouts des BAP sont multiples :

- Réduction des temps de bétonnage (augmentation des cadences de coulage, en particulier, grâce à la mise en œuvre possible du béton à la pompe) ;
- Facilité de mise en œuvre et gain sur les postes de travail, obtenu par le pompage du béton et la suppression de la vibration ;
- Amélioration de la sécurité des ouvriers, en supprimant des postes de travail à risque (en partie haute des coffrages au moment du bétonnage en particulier) ;
- Réduction des délais de réalisation du chantier et des éléments préfabriqués en usine ;
- Economie sur les coûts de la main d'œuvre nécessaire à la vibration ;
- Réduction des besoins en matériel ;
- Amélioration de la productivité et des cadences ;
- Optimisation de la charge d'utilisation de la grue de chantier ;
- Réduction des coûts d'entretien des coffrages et des moules ; ces derniers ne sont pas sollicités par les effets de la vibration ;
- Réduction de l'encombrement sur chantier ;
- Optimisation de l'organisation des chantiers ;
- Réduction des nuisances sonore pour l'environnement du chantier et sur le chantier ;
- Meilleure qualité des parements ;
- La possibilité de résoudre des contraintes techniques, générées par la complexité des formes des structures, la densité du ferrailage, la réalisation des réservations complexes.

III.1.2.8 Atouts des BAP pour la réalisation des parements

La fluidité et la cohésion élevée des BAP et l'absence de ségrégation garantissent la réalisation de parements de qualité, une finition soignée, une teinte homogène, l'absence de bullage et de ségrégation ainsi qu'une parfaite netteté des arêtes et des chanfreins si les modes de mise en œuvre sont adaptés.

L'absence de vibration permet d'assurer de manière naturelle l'homogénéité du BAP dans la masse et donc l'uniformité des textures et des teintes. La maîtrise des performances des BAP, la facilité et la fiabilité de leur mise en œuvre, garantissent la reproductibilité de l'aspect ainsi que la continuité et l'uniformité des parements au cours du chantier. L'offre étendue des BAP permet d'obtenir une multitude d'aspects de surfaces, de teintes et de textures.

Les BAP constituent une réponse adaptée au cahier des charges de la certification QUALIF-IB « Éléments architecturaux en béton fabriqués en usine » qui est particulièrement exigeant en matière de régularité de teinte, de texture et de durabilité. Ils sont au service de l'esthétisme. Ils offrent aux architectes de nouvelles libertés de construction et possibilités d'expression :

- Formes et géométries complexes ;
- Esthétisme, uniformité des parements et homogénéité des teintes.

L'optimisation des performances des BAP pour la réalisation de parements sur chantier nécessite :

- Que l'ouvrage soit conçu avec une approche globale à la fois lors de la conception, et l'organisation du chantier et lors de sa réalisation ;
- Que l'entrepreneur, le fournisseur de coffrage et le fournisseur de béton organisent ensemble dans un esprit de partenariat avant le démarrage du chantier les procédures et phasages du bétonnage.

La faible porosité de surface améliore la résistance aux salissures des parements.

III.1.2.9 Contrôle des BAP

Trois principaux essais permettent de caractériser et de contrôler la rhéologie des BAP.

❖ Mesure d'étalement au cône d'Abrams

La fluidité des BAP peut être caractérisée par la mesure de l'étalement au cône d'Abrams (essai d'étalement ou slump flow). Des valeurs cibles de l'ordre de 600 à 750 mm correspondent à l'étalement moyen conseillé d'un BAP. La valeur cible d'étalement doit être définie en fonction des caractéristiques de la formulation et des conditions et méthodes de mise en œuvre. Cet essai caractérise la mobilité du BAP en milieu non confiné. Il permet en particulier de vérifier la fluidité du béton lors de sa réception sur chantier.



Figure III.4 : Essai au cône d'Abrams [32]

❖ Essai de la boîte en L, écoulement en milieu confiné

La cohésion du béton, sa mobilité en milieu confiné et son aptitude à traverser une zone fortement armée peut se mesurer avec l'essai de la boîte en forme de L. Cet essai permet de vérifier que la mise en place du béton ne sera pas contrariée par des blocages de granulats en amont des armatures. La méthode consiste à remplir de BAP la partie verticale d'une boîte, puis en levant une trappe à laisser le béton s'écouler dans la partie horizontale à travers un ferrailage (le nombre et le diamètre des armatures peuvent être adaptés pour traduire le ferrailage réellement présent dans la structure). Après écoulement du béton, on mesure la différence de hauteur dans les parties verticales (H1) et horizontale (H2). Le résultat de l'essai s'exprime par le taux de remplissage $H2/H1$. Une valeur de ce rapport supérieure à 0,8 traduit un bon écoulement du BAP.

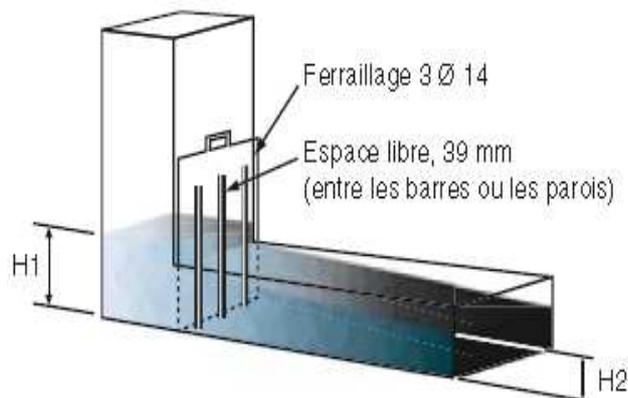


Figure III.5 : Essai de boîte en L [32]

❖ Essai de stabilité au tamis

Cet essai permet d'étudier la résistance à la ségrégation et au ressuage du BAP, qui doit être stable sous l'effet de la gravité. Il consiste à déverser une quantité de béton (2 litres) sur un tamis (de maille 5 mm) avec une hauteur de chute de 50 Cm.

Le pourcentage en poids de laitance ayant traversé le tamis par rapport au poids de l'échantillon initial exprime la stabilité du béton. Ce rapport doit être compris entre 10 % et 20 %.

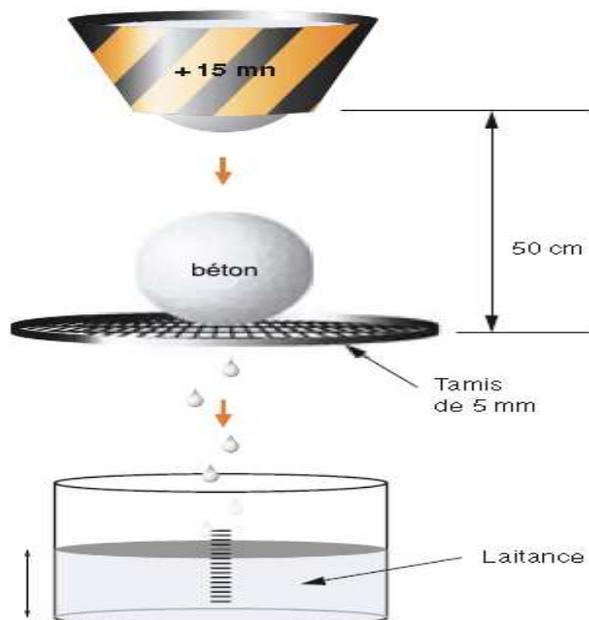


Figure III.6 : Essai au tamis [32]

III.1.2.10 Le projet national Français BAP

Les travaux du Projet National « Bétons Autoplaçants » (BAP) ont porté sur la caractérisation des BAP à l'état frais lors de leur mise en œuvre et à l'état durci.

Les résultats obtenus par des essais en laboratoire et des expérimentations en vraie grandeur ont confirmé que les BAP se distinguent des bétons traditionnels principalement par leurs propriétés à l'état frais. Ils sont comparables à l'état durci aux bétons ordinaires vibrés de même résistance mécanique. Ils ont permis :

- De valider les tests et essais pertinents de caractérisation des propriétés des BAP à l'état frais (représentativité des essais, reproductibilité, répétabilité) et d'analyser la « sensibilité » des formulations;
- De définir les recommandations pratiques de fabrication, de mise en œuvre et d'emploi des BAP;
- D'identifier l'incidence des propriétés des BAP sur les dimensionnements des ouvrages et sur les évolutions des méthodes de construction afin de valoriser les progrès technologiques et architecturaux offerts par ces nouveaux bétons ;
- De mesurer la contribution des BAP à l'amélioration des conditions de travail et à la protection de l'environnement;
- De faire évoluer les réglementations.

Le PN BAP qui regroupait tous les partenaires de l'acte de construire (maître d'ouvrage, maître d'œuvre, entreprises, pré fabricants, laboratoires, fournisseurs de matériaux, organismes de contrôle), a conduit à des avancées significatives en particulier sur les plans technologiques et réglementaires, des règles de l'art et de connaissance du matériau dans son environnement de chantier.

Le PN BAP a mis au point une classification des propriétés des BAP à l'état frais prenant en compte en particulier le type d'application (verticale ou horizontale), l'épaisseur de la paroi ou de la dalle et le temps nécessaire pour la mise en place du BAP (intervalle d'écoulement), en fonction de la géométrie de l'ouvrage, de la répartition des armatures et du procédé de bétonnage utilisé.

III.1.3 Les bétons fibrés

III.1.3.1 Généralités

Un béton fibré est un béton dans lequel sont incorporées des fibres. À la différence des armatures traditionnelles, les fibres sont réparties dans la masse du béton, elles permettent de constituer un matériau qui présente un comportement plus homogène.

Les fibres, selon leur nature ont un comportement contrainte-déformation très différent. Elles peuvent, sous certaines conditions et pour certaines applications ou procédés, remplacer les armatures traditionnelles passives. Les bétons fibrés font l'objet de méthodes spécifiques de dimensionnement pour des applications structurelles (dalles, dallages industriels, voussoirs, pieux, etc.). Des méthodes d'optimisation de leur formulation ont été spécialement développées.

Les fibres présentent des caractéristiques, tant géométriques que mécaniques, différentes selon leur nature. Chacune a une influence particulière sur les lois de comportement mécanique du béton, ce qui se traduit par des applications adaptées et spécifiques.



Figure III.7 : Exemples de fibres métalliques [32]

III.1.3.2 Les différents types de fibres

On distingue trois grandes familles de fibres.

❖ **Les fibres métalliques :**

- Acier ;
- Inox ;
- Fonte (amorphe).

❖ **Les fibres organiques :**

- Polypropylène ;
- Polyamide ;
- Acrylique ;
- Mélange polypropylène/polyéthylène ;
- Kevlar ;
- Aramide ;
- Carbone.

❖ **Les fibres minérales :**

- Verre;
- Wollastonite ;
- Basalte ;
- Mica.

Chaque fibre présente des caractéristiques et des propriétés qui lui sont propres : dimensions (diamètre, longueur, etc.), formes (lisses, crantées, ondulées, biondulées, à crochet, munies de cônes aux extrémités, etc.), résistances mécaniques (résistance à la traction). Les dosages courants en fibres sont de l'ordre de 0,5 à 2 % en volume soit de 5 à 150 kg par m³ de béton.

III.1.3.3 Les caractéristiques et les propriétés des fibres

Chaque famille de fibres présente des caractéristiques et des propriétés spécifiques (tableau III.1) [32]

Caractéristiques et propriétés spécifiques de chaque famille de fibres					
	Masse volumique (en g/Cm ³)	Diamètre moyen (en µm)	Résistance à la traction (en N/mm ²)	Module d'élasticité (en Gpa)	Allongement à la rupture (en %)
Fibres métalliques	7,85	50 - 1 000	1000 - 2 500	150 - 200	3 - 4
Fibres de verre	2,6	9 - 15	2000 - 3 000	80	2 - 3,5
Fibres polypropylène	0,9	> 4	500 - 750	5 - 10	10 - 20

Longueur des fibres : 5 à 60 mm

Coefficient de dilatation : 1 à 90 µm/m °C

Pour faciliter leur utilisation, les fibres doivent :

- Etre faciles à incorporer dans le béton et ne pas perturber le malaxage (leur dispersion dans le béton doit être rapide) ;
- Se répartir de manière homogène lors du malaxage au sein du béton (pas d'agglomération de fibres) et lors du bétonnage.

L'influence des fibres sur la maniabilité du béton dépend de leur dimension et de leur dosage.

Pour améliorer les performances mécaniques des bétons (ductilité, résistance en flexion, résistance aux chocs, etc.), elles doivent :

- Etre déformables sans être fragiles ;
- Etre relativement longues et fines et présenter une grande surface spécifique ;
- Offrir une bonne capacité de déformation ;
- Posséder un module d'élasticité plus élevé que celui de la matrice cimentaire;
- Présenter une bonne adhérence avec la pâte de ciment.

La structure du béton fibré et ses caractéristiques mécaniques in situ dépendent aussi de sa mise en œuvre (effets liés à l'écoulement ; orientation préférentielle des fibres parallèlement au sens de l'écoulement du béton et à la géométrie de la structure). Il est donc nécessaire pour la mise au point de la formulation, de connaître la technique de mise en œuvre.

III.1.3.4 Le rôle des fibres

Les fibres ont généralement pour rôle de renforcer ou remplacer l'action des armatures traditionnelles en s'opposant à la propagation des microfissures.

Elles peuvent également dans certaines applications remplacer les armatures passives.

Selon les fibres utilisées (forme et nature) et les ouvrages auxquels elles sont incorporées, ce rôle se traduit par des améliorations relatives à :

- La cohésion du béton frais ;
- La déformabilité avant rupture;

- La résistance à la traction par flexion ;
- La ductilité et la résistance post fissuration ;
- La résistance aux chocs ;
- La résistance à la fatigue ;
- La résistance à l'usure;
- La résistance mécanique du béton aux jeunes âges ;
- La réduction des conséquences du retrait par effet de couture des microfissures ;
- La tenue au feu ;
- La résistance à l'abrasion.

III.1.3.5 Les atouts des fibres

Grâce à leurs propriétés mécaniques, les fibres, permettent de mieux mobiliser la résistance intrinsèque du béton, de réaliser des pièces minces de grandes dimensions et d'offrir au concepteur une plus grande liberté architecturale. Elles confèrent aux bétons de nombreux atouts :

- La maîtrise de la fissuration ;
- Une facilité et rapidité de mise en œuvre;
- Un renforcement multidirectionnel et homogène ;
- Un remplacement partiel ou total des armatures passives.

Certaines fibres confèrent au béton un comportement ductile.

L'incorporation de fibres dans le béton doit faire l'objet d'une étude de formulation et d'une vérification de la compatibilité avec les autres constituants. Les bétons fibrés nécessitent souvent un dosage en superplastifiant plus élevé pour maintenir l'ouvrabilité du béton. Des essais peuvent être nécessaires pour déterminer, la nature, la taille et le dosage des fibres en fonction des caractéristiques et des performances requises.

III.1.3.6 Les domaines d'application des bétons fibrés

Les bétons fibrés peuvent être utilisés pour une grande variété d'applications en bâtiment et en génie civil :

- Béton coulé en place (dalles, planchers, fondations, voiles, pieux, etc.) ;
- Béton préfabriqué (poutres, voussoirs, tuyaux d'assainissement, etc.) ;
- Béton projeté (voie mouillée/voie sèche, construction et réparation de tunnels, confortement de parois, etc.) ;
- Mortiers (prêts à l'emploi) de réparation et de scellement.

Le choix du type de fibres est fonction du domaine d'application et des performances souhaitées.

III.1.3.7 Les fibres polypropylènes

Ces fibres obtenues par extrusion du polypropylène, se présentent en faisceaux ou sous forme de filament individuel. Lorsqu'elles sont utilisées sous forme de faisceaux, elles se séparent lors du malaxage. Elles se répartissent de façon multidirectionnelle dans le béton.

Les fibres polypropylène permettent en particulier de mieux contrôler le retrait plastique du béton frais mais n'améliorent pas son comportement post fissuration (contrairement aux fibres métalliques).



Figure III.8 : Exemples de fibres polypropylènes [32]

Elles améliorent la maniabilité et la cohésion du béton (en particulier dans le cas de béton projeté). Elles sont particulièrement souples et insensibles chimiquement mais peu résistantes au feu (température de fusion comprise entre 140 à 170 °C).

La fabrication du béton avec des fibres de polypropylène ne soulève pas de difficulté particulière. La répartition des fibres est facile et ne nécessite pas de précautions spécifiques lors du malaxage. L'optimisation de l'adjuvantation permet de réaliser des bétons dont l'ouvrabilité est conservée. Le grand avantage des bétons de fibres de polypropylène est leur bonne résistance à la fissuration due au « premier retrait », ainsi que leur résistance aux chocs.

De ces propriétés découlent les applications privilégiées des bétons de fibres de polypropylène:

- Dallages et aménagements urbains ;
- Produits préfabriqués (parements) ;
- Mortiers projetés ;
- Enduits ;
- Sculptures.

Les propriétés des fibres polypropylène sont intéressantes pour les pièces à démoulage immédiat (meilleur comportement du béton frais) et les éléments préfabriqués (meilleure résistance mécanique au jeune âge). Elles améliorent l'aspect et la précision des angles, des tranches ou des arêtes des pièces moulées. Elles permettent de réaliser des parements esthétiques, avec des motifs très précis, et sont utilisées aussi pour la formulation des bétons projetés ou des mortiers de réparation.

➤ **Atouts des fibres polypropylène pour la tenue au feu des bétons**

Le béton est un matériau poreux qui renferme de l'eau dont une partie correspond à de l'eau excédentaire nécessaire à l'ouvrabilité à l'état frais. En cas d'élévation importante de la température, l'eau, restée prisonnière, se transforme en vapeur. Dans le cas des bétons particulièrement compacts, l'élévation de la température est susceptible de créer des contraintes internes pouvant entraîner un écaillage du béton en surface.

L'incorporation dans le béton de fibres polypropylène (1 à 3 kg/m³) permet d'améliorer la tenue au feu des bétons dont la compacité est particulièrement élevée. Les observations montrent que les fibres fondent lorsque les températures atteignent 140 à 170 °C. Elles créent ainsi en fondant un réseau tridimensionnel constitué d'une multitude de petits capillaires connectés (réseaux de drains) susceptibles de permettre à la vapeur d'eau de s'échapper évitant ainsi les surpressions. Ce phénomène constitue un moyen efficace pour limiter l'écaillage de surface d'un béton soumis à une élévation de température excessive.

III.1.3.8 Les fibres métalliques

Les fibres métalliques, notamment d'acier, ont fait l'objet de nombreuses recherches pour développer leurs emplois dans le béton. Elles présentent une très bonne compatibilité avec le béton.

Les recherches visant à améliorer l'adhérence au béton ont permis de développer une grande variété de fibres capables, par leur forme ou leur état de surface, de mieux s'ancrer dans le béton :

- Fibres ondulées - crantées - torsadées-droites ;
- Fils, rubans ;
- Fibres à extrémités aplaties, à crochets, à têtes coniques, etc.

Les bétons de fibres métalliques ont une bonne résistance à la traction et à la flexion. Ils sont utilisés dans les dallages et les sols industriels (sur sol ou sur pieux), pour la fabrication de voussoirs de tunnels, de coques ou la confection de pieux ou pour réaliser des bétons projetés (pour la construction ou la réparation de revêtements de tunnels et de galeries et le confortement de parois de soutènement en béton), pour la réalisation de nombreux produits préfabriqués ainsi que pour la confection de mortier de réparation ou de scellement.

➤ **Atouts des fibres métalliques dans les bétons structurels**

Les fibres métalliques sont utilisées pour améliorer le comportement mécanique d'un béton de structure. En effet, elles contribuent à la réduction de la largeur des fissures dans la matrice béton (limitation de l'ouverture des fissures et répartition de la microfissuration).

Elles se substituent partiellement aux armatures traditionnelles. Dans certains cas, pour des bétons subissant de faibles sollicitations, elles peuvent même remplacer complètement les armatures. Elles sont, en particulier, utilisées pour réduire les risques de fissuration, espacer les joints de retrait, améliorer la résistance en traction et au choc. Elles confèrent au béton une certaine ductilité et une plus grande résistance à la rupture.

➤ **Spécificité du comportement des bétons fibrés avec des fibres métalliques**

Si l'on applique un effet de traction au béton fibré, il se comporte avant rupture selon trois phases :

- Les fibres et le béton agissent ensemble dans une phase élastique ;
- Des microfissures se produisent, l'effort de traction est repris par les fibres qui limitent la propagation de la fissuration ;
- Les fissures se développent, les fibres perdent leur adhérence avec la matrice.

Toute fibre d'acier qui traverse une fissure crée en quelque sorte un « pont » entre les deux bords de la fissure. Ce pont va permettre le transfert d'une partie de la contrainte ayant entraîné l'ouverture de la fissure. C'est ainsi qu'une fibre s'oppose à l'élargissement de la fissure, jouant véritablement le rôle d'une couture et augmente la résistance du béton après fissuration.

Les fibres métalliques permettent donc de "coudre" les microfissures et évitent leur propagation, ce qui empêche ou retarde l'apparition de macrofissures. Elles apportent des caractéristiques mécaniques post-fissurations au béton.

Du fait de leurs propriétés, les fibres métalliques trouvent un vaste domaine d'applications, si l'on veut réduire les risques de fissuration, espacer les joints de retrait, augmenter la résistance aux chocs et tirer parti de l'amélioration de la résistance en traction pour optimiser le dimensionnement des pièces.

III.1.3.9 Les fibres de verre

Les fibres de verre sont, grâce à leurs qualités mécaniques et leur rigidité, des renforts très efficaces, mais elles sont sensibles aux alcalis libérés par l'hydratation du ciment (protection ou imprégnation nécessaire).

➤ **Atouts des fibres de verre comme armatures de parois minces**

En préfabrication, les domaines d'application sont très vastes. Les fibres de verre permettent la réalisation d'éléments de faible épaisseur (éléments architectoniques, éléments de bardage, panneaux de façade, etc.), de mobilier urbain et de produits d'assainissement.

- Panneaux de façade minces de 10 à 15 mm d'épaisseur ou panneaux sandwich à isolant incorporé ;
- Éléments de bardage et éléments décoratifs ;
- Éléments divers : coffret, coffrages, habillages ;
- Produits d'assainissements : tuyaux, caniveaux.

Elles présentent une excellente résistance au feu (jusqu'à 800 °C). Cette caractéristique et son coefficient de dilatation du même ordre que celui de la pâte de ciment confèrent aux bétons de fibres de verre une bonne résistance à des températures élevées.

Sur chantier, les mortiers de fibres de verre s'utilisent pour les enduits extérieurs monocouches, ainsi que pour certains procédés d'isolation thermique.

Nota

Les bétons de fibres de verre sont couramment dénommés CCV (Composite Ciment Verre) ou, en anglais, GRC (Glass Reinforced Cement).

III.1.3.10 Les techniques de mise en œuvre

Les bétons fibrés peuvent être mis en œuvre sous différentes formes.

- Béton coulé en place :
 - A la pompe ;
 - A l'aide d'une benne munie d'un manchon.
- Béton préfabriqué.
- Béton projeté.

L'incorporation des fibres dans le béton doit être particulièrement soignée, elle peut se faire :

- au malaxage (en centrale à béton) ;
- Au moment du coulage (dans la toupie sur le chantier) ;
- Lors de la projection (béton projeté).

L'emploi de superplastifiant est recommandé pour compenser la diminution d'ouvrabilité provoquée par l'incorporation de fibres.

Tableau III.2 : Domaine d'applications privilégiées par type de fibres [32]

Type de fibres	Dosage courant	Domaine d'application	Exemples d'application
Fibres métalliques	0,5 à 2 % en volume 40 à 160 kg/m ³	Renfort pour Bétons structurels et armature structurelle	Dallages, sols industriels, planchers, dalles de compression – Éléments préfabriqués – voussoirs de tunnels, poutres, conteneurs, tuyaux – Bétons projetés en travaux souterrains, stabilisation de pente et ouvrages d'assainissement – Pieux de fondation, semelles filantes
Fibres polypropylène	0,5 à 2 % en volume 0,5 à 2 kg/m ³	Limitation de la fissuration liée au retrait Amélioration de la tenue au feu des bétons	– Dallage – Voussoirs de tunnels – Revêtement d'ouvrages – Mortiers projetés – Parements esthétiques
Fibres de verre	1 à 2 %	Réalisation d'éléments préfabriqués très minces	Parements architectoniques – Panneaux de façade – Éléments décoratifs

III.1.4 Les bétons fibrés à ultra hautes performances

Les progrès dans le domaine des adjuvants, des méthodes de formulation et de l'utilisation des ultrafines ont conduit à une évolution spectaculaire des bétons. La gamme s'est élargie : des bétons courants de résistance en compression de 30 MPa aux Bétons à Hautes Performances (BHP).

Une rupture technologique est intervenue au début des années quatre-vingt-dix avec la mise au point de bétons dont la résistance est de l'ordre de 200 MPa en compression et de 40 MPa en traction par flexion. Grâce à cette dernière caractéristique, on peut désormais envisager de se passer des armatures passives dans les éléments structurels et révolutionner les techniques et méthodes de construction en concevant de nouvelles structures.

Les bétons fibres à ultra hautes performances (BFUP), derniers nés de cette génération de bétons, sont des matériaux à matrice cimentaire, renforcés par des fibres. Leurs formulations font appel à des adjuvants superplastifiants et des compositions granulaires spécifiques ainsi qu'à des fibres (fibres métalliques, polymères ou minérales). La présence de fibres, les performances en traction et leur comportement ductile permettent de s'affranchir dans certains cas des armatures passives.

Ces bétons offrent des performances exceptionnelles :

- Une très grande ouvrabilité ;
- Des résistances caractéristiques à la compression à 28 jours très élevées comprises entre 130 et 250 MPa, ainsi qu'à la traction (valeur comprise entre 5 et 12 MPa) ;
- De hautes résistances à court terme (24 heures) ;
- Des résistances mécaniques au jeune âge très élevées ;
- Une compacité très importante ;
- Une durabilité exceptionnelle (ce qui permet de les utiliser dans des environnements très agressifs)
- une ductilité (déformabilité sous charge sans rupture fragile) importante ;
- Ténacité (résistance à la micro-fissuration) élevée ;
- Un retrait et un fluage très faible ;
- Une dureté de surface très importante ;
- Une grande résistance à l'abrasion et aux chocs,
- Une faible perméabilité ;
- Des aspects de parements particulièrement esthétiques et une texture de parement très fine ;
- Une optimisation des frais de maintenance et d'entretien des ouvrages ;
- De nouvelles perspectives constructives.

L'évolution des BFUP par rapport aux Bétons à Hautes Performances (BHP) se caractérise par :

- Leurs très grandes résistances en compression mais aussi en traction ;
- Leur fort dosage en ciment (700 à 1000 kg/m³) et en adjuvants ;

- Leur squelette granulaire spécifique (4 à 5 échelles de grains) et l'optimisation de leur empilement granulaire;
- L'utilisation de granulats de faibles dimensions ;
- Une teneur en eau beaucoup plus faible ;
- La présence de fibres (à un taux élevé de l'ordre de 2 à 3 % en volume).

Les BFUP peuvent aussi être associés à de la précontrainte par pré-tension ou par post tension, ce qui permet d'accroître les performances mécaniques. Les diverses formulations des BFUP permettent de leur conférer des propriétés adaptées aux exigences spécifiques des projets.

III.1.4.1 Principe de formulation des BFUP

L'obtention de résistances élevées et de faibles perméabilités aux agents agressifs passe par une réduction très importante de la porosité et plus précisément du réseau des pores connectés, en jouant sur deux paramètres.

- ❖ Une teneur en eau extrêmement faible (rapport eau/ciment $< 0,25$ voire $0,20$) grâce à l'utilisation optimisée de superplastifiants qui déflocculent les particules fines.
- ❖ Une compacité maximale, obtenue en utilisant des composants correspondant à plusieurs classes granulaires (classiquement quatre, qui incluent ciment, ultrafines, fillers et sable). La taille et la quantité des plus gros grains sont considérablement réduites (diamètre maximal variant de 1 à 7 mm). L'optimisation de l'empilement granulaire permet de diminuer le volume des vides. Les BFUP présentent donc une très faible porosité capillaire.

Les nanoparticules utilisées dans les BFUP sont en général des fumées de silice qui remplissent les espaces intergranulaires optimisant la compacité du matériau, et qui réagissent grâce à leur pouvoir pouzzolamique avec la chaux issue de l'hydratation du ciment. Elles participent activement à la résistance de l'ensemble et ferment le réseau des pores à la diffusion des ions et des gaz. D'autres ultrafines peuvent être également utilisées telles que les micros et les nano fillers calcaires ou siliceux et les pouzzolanes naturelles ou artificielles (métakaolins).

L'emploi d'adjuvants tels que les plastifiants réducteurs d'eau et les superplastifiants fluidifiants permet de formuler les BFUP avec un très faible rapport Eau/Liant équivalent.

Les fibres, composant clé des BFUP confèrent au matériau sa ductilité. Ces fibres ont une longueur adaptée à la taille du plus gros grain et une section la plus faible possible pour garantir un bon ancrage. Les fibres métalliques sont utilisées pour des applications structurelles nécessitant des résistances mécaniques importantes, les fibres polymères et minérales plutôt pour des applications esthétiques.

Tableau III.3 : Exemple de formulation de BFUP (pour 1 m³) [32]

Ciment	Sable fin	Quartz broyé	Fumée de Silice	Fibres métalliques	Adjuvant (extrait sec)	Eau totale
710 kg	1020 kg	215 kg	230 kg	160 kg	10 kg	140 l
1075 kg	1030 kg	—	160 kg	220 kg	35 kg	200 l

➤ **Principe de formulation des nouveaux bétons**

La démarche s'appuie sur deux principes essentiels :

- Diminuer la porosité du matériau ;
- Optimiser le squelette granulaire.

❖ **Diminuer la porosité du matériau**

- Réduction de l'eau excédentaire en n'utilisant dans le mélange que l'eau nécessaire à l'hydratation du ciment. Dans les bétons traditionnels, une grande partie de l'eau ne sert qu'à assurer une bonne ouvrabilité du béton frais et donc une bonne mise en place dans les coffrages. Cette eau libre dans le béton durci s'évapore ensuite en générant de la porosité et en contribuant aux déformations différées de retrait et de fluage.
- Fluidification du mélange en défloculant les grains de ciment (plongés dans l'eau les grains de ciment ont tendance à s'agglomérer). L'utilisation de superplastifiants permet d'éviter la floculation des grains de ciment et donc de réduire l'eau nécessaire pour le gâchage.

❖ **Optimiser le squelette granulaire**

- Détermination de la distribution de la taille des grains, en tenant compte de leur forme et de leur résistance.
- Introduction des nonoparticules (fumée de silice : co-produit principalement de l'industrie du silicium et du ferrosilicium) qui combleront les micros vides inter-granulaires, améliorent la rhéologie à l'état frais et accroissent la résistance mécanique du béton, ainsi que sa durabilité, grâce à leurs propriétés pouzzolaniques (la fumée de silice réagit avec la chaux pour former de nouveaux composés qui densifient la matrice cimentaire).
- Sélection de chaque classe granulaire (4 à 5 échelles de grains) afin d'obtenir un mélange à très haute compacité (granularité comprenant notamment des éléments fins pour remplir les espaces entre les plus gros granulats).

III.1.4.2 Microstructure des BFUP et potentiel de cicatrisation

Les BFUP sont des matériaux à structure micrométrique. La microstructure des BFUP est la clé de leurs performances. Elle leur confère une très faible porosité. Les composants des BFUP varient du millimètre au nanomètre.

À grossissement relativement faible (200 fois), la pâte d'un BFUP laisse apparaître en clair des particules de clinker non hydraté qui jouent le rôle de microgranulats à surface très active et de haut module d'élasticité (120 000 MPa). La phase grise interstitielle représente le mélange des silicates de calcium hydratés et de fumée de silice.

Le dosage en eau est inférieur à celui nécessaire pour l'hydratation complète du ciment. Les BFUP possèdent ainsi une réserve de ciment anhydre qui leur procure un potentiel d'auto cicatrisation en cas de fissuration. L'eau pénétrant éventuellement par les fissures va permettre la formation d'hydrates au sein des microfissures en réagissant avec les grains de clinker résiduel. Ce phénomène constitue un atout particulièrement intéressant en termes de durabilité pour ce matériau.

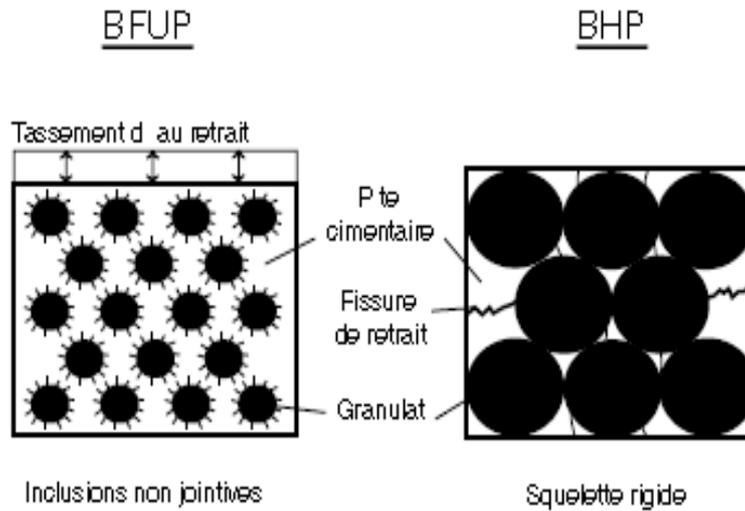


Figure III.9 : Effet de la souplesse du squelette granulaire sur le retrait endogène et la microfissuration [32]

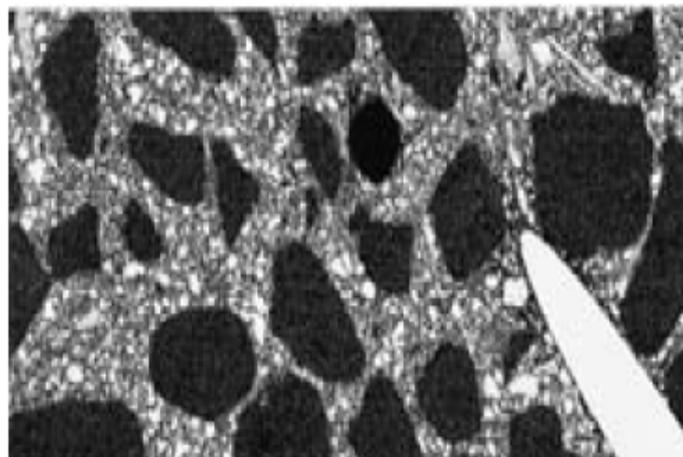


Figure III.10 : Micrographie au microscope électronique à balayage d'un BFUP200 (grossissement 50) : la phase grise interstitielle représente le mélange des silicates de calcium hydratés et de fumée de silice. En foncé les grains de sable ; les grains blancs sont du clinker anhydre. Les ellipses blanches sont des sections de fibres métalliques [32]

Pour observer la microstructure de la phase interstitielle (« pâte de BFUP »), une micrographie par microscopie électronique à balayage a été réalisée en mode électrons rétrodiffusés sur section polie (grossissement 200).

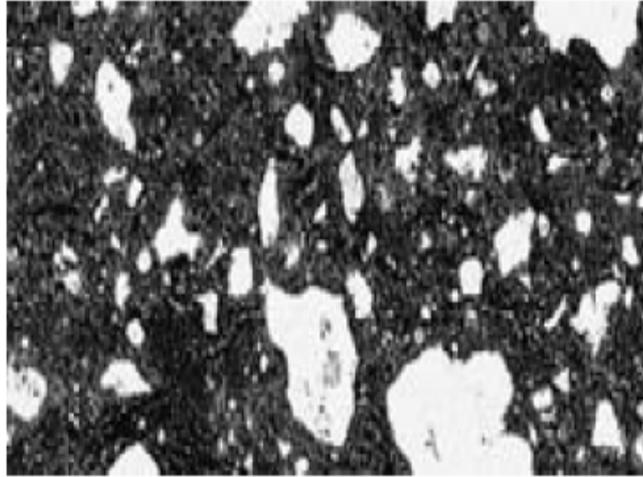


Figure III.11 : Micrographie au microscope électronique à balayage de la phase interstitielle (« pâte de BFUP ») [32]

III.1.4.3 Performances mécaniques

Les BFUP présentent des performances exceptionnelles aussi bien en compression qu'en traction et en flexion.

❖ Résistance en compression

Le comportement en compression des BFUP est caractérisé par leurs résistances en compression et leurs modules d'élasticité. La résistance caractéristique à la compression à 28 jours est comprise entre 130 et 250 MPa. Le module d'élasticité varie selon les formulations entre 40 et 80 GPA.

❖ Résistance en traction

Le comportement en traction est caractérisé par :

- Un domaine de déformation élastique limitée par la résistance en traction de la matrice cimentaire;
- Un domaine post-fissuration caractérisé par la résistance en traction du matériau fibré obtenue après fissuration de la matrice.

Le comportement dans le domaine post-fissuration peut permettre pour certaines structures de s'affranchir des armatures classiques de béton armé. La résistance en traction des BFUP est de l'ordre de 10 MPa.

❖ Résistance en flexion

Selon le type de formule, les BFUP ont une résistance en flexion de l'ordre de 30 à 50 MPa.

III.1.4.4 Traitement thermique

Les BFUP peuvent faire l'objet de traitements thermiques juste après la fin de leur prise, ce qui permet:

- D'obtenir des résistances mécaniques élevées très rapidement ;
- D'obtenir des performances en traction et en compression plus élevées ;
- D'améliorer la microstructure;
- D'améliorer la durabilité grâce à une réduction de la porosité ;
- De diminuer les effets différés du retrait et du fluage ;
- D'éviter tout risque de fissuration par retrait.

Après traitement thermique, le retrait est quasi inexistant et le fluage très fortement réduit.

III.1.4.5 Propriétés des BFUP

Les BFUP offrent de multiples propriétés adaptables aux exigences de chaque application.

❖ Ouvrabilité

Les formules types de BFUP conduisent à des bétons, généralement, de consistance fluide ce qui permet un remplissage aisé des coffrages et des moules. La plage d'ouvrabilité est cependant très large. Il est possible de réaliser des BFUP par extrusion et des BFUP autoplaçants.

❖ Ductilité

La ductilité (déformabilité sous charge sans rupture fragile), la résistance en traction et la ténacité (résistance à la microfissuration) des BFUP sont dues à la présence des fibres (pourcentage variant généralement entre 2 et 3 % en volume) et à l'interaction fibre-matrice.

Ces propriétés permettent au matériau de se déformer et de supporter des charges importantes même après apparition des premières microfissures. Il devient donc possible de concevoir des structures sans armatures passives et plus fiables.

❖ Porosité

Les BFUP présentent une porosité très faible et non connectée à l'échelle du nanomètre ainsi qu'une absence de porosité capillaire.

❖ Retrait - fluage

Dans les BFUP, le retrait endogène de la matrice cimentaire est de l'ordre de 300 à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$, comme pour les BHP, suite au faible rapport eau/ciment qui conduit à un diamètre des pores réduit. Ce retrait endogène n'est pas gêné par le squelette granulaire, et la formation de microfissures est extrêmement faible.

Grâce à la faible teneur en eau du matériau et à l'utilisation de fumées de silice, la déformation sous charges permanentes (fluage) est très fortement réduite. Les valeurs de coefficient de fluage à long terme sont de 0,8 pour les matériaux sans traitement thermique et 0,2 dans le cas d'un traitement thermique sont pris en compte pour le dimensionnement des ouvrages en BFUP.

Les propriétés spécifiques en termes de retrait (quasiment nul) et fluage (très faible) permettent de maîtriser toutes les difficultés de conception liées aux déformations différées. Elles sont particulièrement intéressantes pour la réalisation d'ouvrages précontraints par post-tension ou pré-tension car les pertes de précontrainte sont ainsi fortement réduites.

❖ Cinétique de durcissement

Selon les conditions du chantier ou le procédé de préfabrication, on recherchera plutôt une résistance à la compression à 16 heures de 50 MPa qui permet la mise en tension précoce de câbles de précontrainte par post-tension, ou une résistance à la compression de 200 MPa après un traitement thermique adapté.

❖ Résistance au Feu

Les lois de comportement et de tenue au feu des BFUP sont différentes de celles des bétons courants. Comme les autres bétons, le BFUP est incombustible. Les dispositions constructives doivent être étudiées au cas par cas au regard de la résistance au feu. Les BFUP n'ont aucune contribution au développement d'un feu.

L'utilisation de fibres organiques permet de réaliser des BFUP très résistants au feu. La nature des fibres, leurs dimensions ainsi que leur dosage doivent être déterminés en fonction de l'application visée.

❖ **Coefficient de dilatation thermique**

Le coefficient de dilatation thermique des BFUP est fonction du type de formulation. Généralement une valeur de $1,1 \times 10^{-5} \text{ m/}^\circ\text{C}$ peut être prise en compte.

❖ **Module d'élasticité**

La valeur courante du module d'élasticité des BFUP est de l'ordre de 50 à 80 GPa.

❖ **Résistance au choc**

Les BFUP présentent compte tenu de la présence de fibres une grande capacité de dissipation d'énergie, ce qui leur permet d'offrir une résistance au choc importante.

❖ **Conductivité thermique**

Les BFUP ont une faible conductivité thermique (1,6 W/m.k).

❖ **Masse volumique**

La masse volumique des BFUP est de l'ordre de 2400 à 2600 kg/m³.

III.1.4.6 Fabrication, transport et mise en œuvre des BFUP

Les BFUP sont, en général, manufacturés en sacs ou en Big Bag (de 500 kg ou 1 tonne) sous la forme de pré-mélange à sec de poudres et de fibres (les fibres et les divers adjuvants peuvent être conditionnés séparément). Le processus industriel de conditionnement bénéficie de procédures qualité garantissant la régularité et l'homogénéité des formulations et des performances.

La fabrication des BFUP nécessite une grande précision du dosage et de la régularité des constituants, des contrôles rigoureux et une méthodologie parfaitement respectée. Une maîtrise parfaite de la quantité d'eau et du rapport eau/ciment est indispensable. Pour certains BFUP, les fibres sont incorporées en cours de malaxage. La durée entre la fabrication du BFUP et sa mise en place doit rester compatible avec les moyens de production et de mise en œuvre. Aucun ajout d'adjuvant ou d'eau n'est autorisé après la fabrication du béton.

La fabrication nécessite en général des malaxeurs à fort gradient de cisaillement et possédant un grand pouvoir dispersant et une procédure de malaxage spécifique.

Les BFUP peuvent être adaptés à toutes les techniques de mise en œuvre. Ils sont en général autoplaçants, leur mise en place dans les coffrages, à la benne avec une manchette ou par pompage ne nécessite donc pas de vibration. Comme pour tous les bétons, des précautions particulières doivent être prises pour l'utilisation des BFUP à des températures basses ou à l'inverse élevées. La cure doit être systématique et particulièrement soignée afin d'éviter la dessiccation du béton.

Le caractère autoplaçant des BFUP permet le coulage des pièces à géométrie complexe ou de parois de faible épaisseur.

III.1.4.7 Durabilité des BFUP

Du fait de leur microstructure extrêmement dense, de leur porosité capillaire très faible et de leur compacité, les BFUP présentent des caractéristiques de durabilité exceptionnelles, quel que soit l'environnement, notamment dans les domaines suivants : résistance aux cycles gel-dégel, résistance aux sels de déverglaçage, à l'eau de mer, aux sulfates, résistance à la carbonatation, résistance à la pénétration d'ions agressifs et des acides faibles, résistance à l'abrasion, aux chocs, excellente tenue aux températures élevées ainsi qu'aux ultraviolets.

La matrice cimentaire des BFUP constitue un milieu quasi imperméable à l'air et à la pénétration des divers agents agressifs.

III.1.4.8 Domaines d'applications potentiels des BFUP

Les nombreuses qualités des BFUP, permettent d'envisager une multitude d'applications aussi bien en structure de génie civil (poutres précontraintes par pré ou post tension, canalisations, conteneurs, ouvrages offshore, couvertures de grande portée, silos, réservoirs, cuves de rétention, tours de refroidissement, murs de soutènement, dalles, structures triangulées, voussoirs de tunnels, etc.) qu'en bâtiment (poutres, poteaux élancés, planchers de grande portée, etc.) et leur utilisation dans des applications innovantes jusque-là inaccessibles au matériau béton et réservées à d'autres matériaux.

En règle générale les BFUP à base de fibres métalliques sont destinées à des applications structurelles, ceux à base de fibres organiques à des applications architectoniques (éléments architecturaux, panneaux de façade, corniches, parements d'ouvrage, lames pare-soleil, mobiliers urbains, panneaux acoustiques, sculptures, etc.).

Les BFUP sont utilisés aussi bien par l'industrie du béton pour constituer des produits préfabriqués que directement sur chantier. Ils sont en général autoplaçants et parfaitement pompables.

On peut définir les domaines d'applications en fonction des caractéristiques du matériau principalement valorisées : résistances (mécaniques, à l'abrasion, au choc, etc.), durabilité (porosité nulle, compacité élevée, etc.), esthétique et flexibilité des formes.

❖ Valorisation de la résistance des BFUP

Le comportement mécanique du matériau permet de concevoir des ouvrages particulièrement élancés et légers et une grande variété de formes, notamment avec des concepts innovants tels que des structures en treillis. Il permet de réduire les volumes de béton à mettre en œuvre, d'affiner les structures et donc de réduire le poids des ouvrages et leur impact sur les fondations.

Pour les bâtiments de grande hauteur, par exemple, la réduction de section des poutres permet de construire à coûts et à hauteur égaux un étage supplémentaire. De même, il devient possible de réaliser des portées plus grandes et des plateaux libres ou encore d'accroître la surface d'habitation. Leurs performances mécaniques à court terme contribuent à optimiser les procédés de construction. L'utilisation de la précontrainte valorise au maximum les très hautes résistances en compression, en traction ou en flexion du matériau.

❖ Liberté de création et de forme

L'absence d'armatures passives variées et les résistances élevées du matériau facilitent la réalisation de formes variées pour la construction de structures légères et élancées, et l'élaboration de formes complexes (coques, voiles minces, sculptures, etc.). Les BFUP offrent une nouvelle dimension à la création de formes et de volumes.

❖ Valorisation de la durabilité des BFUP

Les BFUP sont particulièrement adaptés aux environnements sévères tels que de fortes variations de température ou d'hygrométrie ; des agressions chimiques par des ions chlorure ou des acides, des cycles de gel-dégel, etc. Ils permettent d'envisager la réalisation d'ouvrages offrant de grandes durées de service pratiquement sans entretien ni réparation. Les gains sur la porosité du béton limitent l'enrobage nécessaire des armatures éventuelles (armatures passives ou actives).

❖ Valorisation des qualités esthétiques des BFUP

La gamme des BFUP fluides, aux besoins complétés par des pigments, permet d'obtenir des textures très variées et des parements lisses, satinés, mats, brillants, homogènes et très réguliers présentant d'excellentes qualités esthétiques. Leur capacité à être moulé permet de reproduire les détails très précis de la microtexture de la peau du coffrage ou du moule.

III.1.4.9 Dimensionnement des structures en BFUP

Les recommandations des guides réglementaires définissent en particulier les spécifications sur les performances mécaniques et les prescriptions de mise en œuvre et de contrôle, précisent les règles et méthodes de dimensionnement des structures en BFUP en proposant des lois de comportement du matériau et justifient la durabilité de ce nouveau béton. Elles permettent de dimensionner les ouvrages en BFUP en s'affranchissant pour certaines structures des armatures passives.

Le fonctionnement des BFUP est basé sur la résistance propre à la traction des fibres après fissuration de la matrice cimentaire. Si cette résistance est suffisante, selon le fonctionnement de la structure et les charges auxquelles elle est soumise, on peut se dispenser d'armatures. Les méthodes de dimensionnement proposées par les recommandations sont établies à partir des règlements français de calculs du béton armé (BAEL) et du béton précontraint (BPEL) basé sur des vérifications semiprobabilistes aux états limites. Elles précisent les éléments permettant d'intégrer l'influence des méthodes de mise en œuvre sur les valeurs de résistances à prendre en compte pour le dimensionnement. L'emploi de précontrainte par pré ou post tension permet d'augmenter les performances du matériau.

III.2 Nanobétons et les nanociments

Avant de vous parler des nanobéton, il est impératif de savoir que dans le monde des nano, deux sphères peuvent être distinguées : les nanosciences et les nanotechnologies.

- ❖ **Nanoscience** : C'est le domaine où la physique, la chimie et la biologie se rencontrent. La nanoscience est l'étude des matériaux et des technologies permettant la compréhension des phénomènes qui interviennent à l'échelle 10^{-9} mètre.
- ❖ **Nanotechnologie** : Les nanotechnologies rassemblent :
 - Les nanoproduits ;
 - Les équipements permettant la manipulation et la caractérisation de la matière à l'échelle du nanomètre ;
 - Les outils de modélisation/simulation permettant la compréhension des nouveaux phénomènes.

III.2.1 Historique :

Les nanoproduits sont utilisés intuitivement depuis plus de 2 siècles et connaissent un réel engouement depuis une vingtaine d'années.

- ❖ **Période empirique : Utilisation des nano sans le savoir [0–1959]** :
 - Les romains maîtrisent le « verre rubis » : la coloration rouge est obtenue par des inclusions métalliques de tailles nanométriques ;
 - Incorporation de noir de carbone (10-500 nm) comme renfort dans les pneus
 - En 1959, Richard Feynmann: « There is plenty room at the bottom »: discours fondateur sur les nanotechnologies.
- ❖ **Prise de conscience de l'intérêt des nano [1981–2000]** :
 - Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (IBM R&D) : 1er Microscope à tunnel;
 - 1er Atomic Force Microscope créé également par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber ;
 - R.E. Smalley, R.F. Curl (Houston), H.W. Kroto (Brighton) : Découverte de la 3^{ème} forme allotropique du carbone : les fullerènes ;
 - S. Iijima (société NEC) : Découverte des nanotubes ;
 - R.F. Curl, R.E. Smalley, H.E. Kroto : Prix Nobel de Chimie ;
 - Enfin en 2000, lancement de la National Nanotechnology Initiative aux Etats-Unis par le président Clinton.

III.2.2 Formulation des nanobétons

La formulation des matériaux cimentaires modernes implique presque toujours l'addition d'un ou de plusieurs composés organiques, pour modifier la rhéologie du matériau à l'état frais, pour accélérer ou retarder la prise, ou pour améliorer certaines caractéristiques mécaniques à l'état durci. Tous, de manière souhaitée ou subie, ont une action sur les réactions d'hydratation.

La clé qui nous permettra d'élucider le mystère de ces bétons surprenants à savoir « les nanobétons », est le principal produit de l'hydratation du ciment.

Les hydrates sont donc les composés-clés des matériaux cimentaires. Certains d'entre eux sont bien cristallisés et ont, de surcroît, une structure simple. D'autres, au contraire, comme le silicate de calcium hydraté, sont très mal organisés. Cette partie fait le point sur nos connaissances dans ce domaine, en se focalisant sur les silicates. Elle aborde également les possibilités d'incorporation d'éléments mineurs à l'échelle nanométrique.

Enfin, elle laisse entrevoir ce que pourraient être les hydrates « hybrides » du futur, contributeur majeur à la résistance et la durabilité des nanobétons.

III.2.2.1 Ensemencement des CSH

III.2.2.1.1 Présentation

L'hydratation du silicate tricalcique (C_3S) dans les résultats de ciment Portland dans la formation de silicate de calcium hydraté (CSH) qui est le principal contributeur aux principales propriétés physiques et mécaniques de la pâte de ciment frais et durci comme la durabilité et la résistance « Keneder 1998, Alizadeh et Al. 2011 ». La cinétique de l'hydratation du C_3S peut être contrôlée grâce à l'ajout d'adjuvants chimiques qui sont utilisés pour accélérer ou retarder le processus d'hydratation selon les performances requises de la pâte de ciment. Les Nano $CaCO_3$, les fumées de silice, les nano TiO_2 et divers types de silicates hydratés ont également été utilisés pour modifier l'hydratation du C_3S « Sato et Beaudoin 2010, Beedle et Al. 1989, Lindgreen et Al. 2008, Jayapalan et Al. 2009, Davis et Young 1975, Gartner et Gaidis 1989, Li et Tang 1991, Thomas et Al. 2009, Tikalsky et Al. 1999, Scheetz et Al. 2003, Alizadeh et Al. 2009, Wu et Young 1984, Ramachandran et Chun-Mei 1986 ». Le principal mécanisme associé à l'interaction de ces matériaux pendant le processus d'hydratation est la fourniture d'une surface pour la nucléation et la croissance du CSH. Ceci est avantageux en ce qu'il diminue les précipitations cumulatives de CSH à la surface de C_3S . Par conséquent, le taux de dissolution et d'hydratation du C_3S augmente grâce à un meilleur accès à la phase aqueuse. Le mécanisme de nucléation induit une formation plus homogène et une meilleure distribution des produits d'hydratation dans la matrice cimentaire, ce qui peut améliorer les performances mécaniques et les caractéristiques de durabilité du matériau durci « Thomas et Al. 2009, Scheetz et Al. 2003 ».

La cinétique de l'hydratation des composés de ciment dans la présence de ces matières fines a été bien étudiée. Cependant, les interactions chimiques possibles ne sont pas clairement résolues. Il est important de comprendre si les agents de nucléation peuvent modifier la chimie des produits d'hydratation et, en particulier, le CSH qui peut être préparé à stœchiométries variables. Il a été montré précédemment que la nature du produit CSH peut être adaptée par l'ajout de CSH (I) en tant que matériau d'ensemencement « Alizadeh et Al. 2009 ». Il a été montré que le rapport C/S de la CSH est un paramètre important dans la métamorphose du CSH qui se forme sur la surface des particules de graines lors de l'hydratation du C_3S . Une large gamme du rapport C/S a été examinée dans les travaux actuels et la nature des produits d'hydratation au jeune âge, en présence de graines de différentes CSH a été étudiée en utilisant différentes méthodes analytiques, y compris MEB et RMN.

III.2.2.1.2 Matériaux et méthodes

Les graines CSH ont été synthétisées par la réaction de CaO et SiO₂ dans l'excès d'eau pour produire du CSH avec un rapport C/S de 0,6, 0,8, 1,0, 1,2 et 1,5. CaO a été obtenu par la calcination du CaCO₃ à 900 °C pendant 24 heures. Les quantités stœchiométriques de ces réactifs ont d'abord été mélangés dans un flacon en polyéthylène haute densité et ensuite distillée désaérée, l'eau a été ajoutée pour démarrer la réaction. Les bouteilles ont été placées sur racks rotation pendant environ 6 mois à température ambiante. Après cette période, le produit a été filtré et séché sous vide. La poudre CSH a été produite stockée dans des flacons en verre d'azote purgé jusqu'à leur utilisation.

Les échantillons d'essai ont été préparés par mélange de 4 g de C₃S avec 20% (plus en masse) de chaque type de la graine de CSH. Un rapport E/C de 1,2 a été utilisé afin de parvenir à une cohérence acceptable dans tous les mélanges. Selon le type de l'analyse requise, divers spécimens ont été prélevés des échantillons hydratant à différents moments. L'hydratation a été arrêtée dans ces spécimens en les plongeant dans l'excès d'isopropanol pendant 24 heures et encore le séchage de la matière filtrée sous vide.

Les graines de C-S-H ont ensuite été caractérisées. Il est à noter qu'il ya une dépendance des caractéristiques d'un C-S-H sur son rapport C/S. Les systèmes ont été examinés par le biais de différentes méthodes analytiques. En plus de la calorimétrie à conduction, la caractérisation des matériaux a été réalisée en utilisant le MEB. Les détails expérimentaux de ces techniques ont été décrites en détail par ailleurs « Alizadeh et Al. 2009 ».

III.2.2.1.3 Résultats et discussion

Les résultats de calorimétrie par conduction pour les échantillonsensemencés avec C₃S, et CSH (C/S = 0,8 et 1,2) sont présentés dans la **figure 12** en comparaison à celle de l'échantillon de contrôle. Il est à noter que l'ajout de graines de CSH, comme prévu, accélère l'hydratation du C₃S. L'ampleur de cette accélération dépend du type de semence. La faible chaux CSH (C/S = 0,8) augmente le taux de chaleur d'hydratation qui est plus faible que dans le cas des CSH ayant un rapport C/S = 1,2. La période d'induction semble être réduite lorsque l'hydratation du C₃S estensemencée avec des C-S-H. Cette période est plus courte dans le cas où le rapport C/S est faible. La surface est presque 6 fois plus que pour les CSH de rapport C/S = 1,2. Il est soutenu que cette surface massive assiste la nucléation du CSH de l'hydratation du C₃S. Il est également efficace dans un premier temps l'adsorption des ions Ca²⁺ et les ions OH⁻ dans la phase aqueuse, qui à son tour accélère la dissolution du C₃S. Un examen attentif de la crête principale d'hydratation pour le système de CSHensemencé, ayant un rapport C/S = 0,8 montre qu'il ya un deuxième pic sur son épaule droite. L'analyse du taux de courbes en utilisant la chaleur d'hydratation calorimétrie dérivés suggère qu'il ya deux événements qui se produisent lors de la formation des produits d'hydratation principalement CSH « Alizadeh et Al. 2009, Makar et Al. 2007 ». Le premier événement est associé à des effets de surface et est attribué à la nucléation des particules initiales du CSH à la surface des graines CSH. Le deuxième événement est contrôlé par la croissance en vrac de la CSH. L'importance du premier pic de l'échantillon avec 20% de CSH soutient l'idée de la nucléation de surface entraînée.

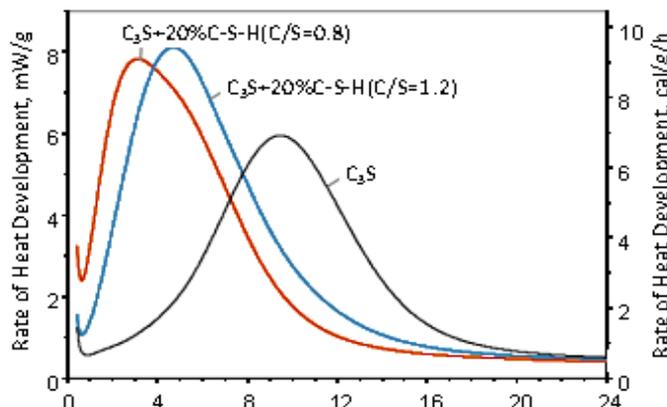


Figure III.12 : Taux de chaleur de l'hydratation dans la calorimétrie de conduction [47]

Les échantillons ont été analysés par MEB afin d'étudier la formation des CSH, l'hydratation du C_3S dans différents systèmes. Les changements dans la morphologie de surface des particules C_3S et CSH ont été surveillés. Dans l'échantillon de contrôle, il n'y a pas de changement notable dans la surface des particules de C_3S pendant la phase de pré-induction. Après environ 1h heure et demi, la dissolution des fosses apparaissent sur la surface de C_3S . Dans le même temps, les particules initiales des CSH sont nucléées à la surface du C_3S . **La figure 13** montre les stades de dissolution et de la croissance des CSH à la surface de C_3S . La surface de la particule C_3S est complètement couverte par les agglomérats de CSH après environ 7 heures. Ce processus est autocontrôlé, en tant que produit d'hydratation, la formation de produits CSH limite l'accès de la C_3S non hydratée à la phase aqueuse. Par conséquent, le taux de dissolution des ions et précipitation subséquente de la baisse du CSH au cours du temps.

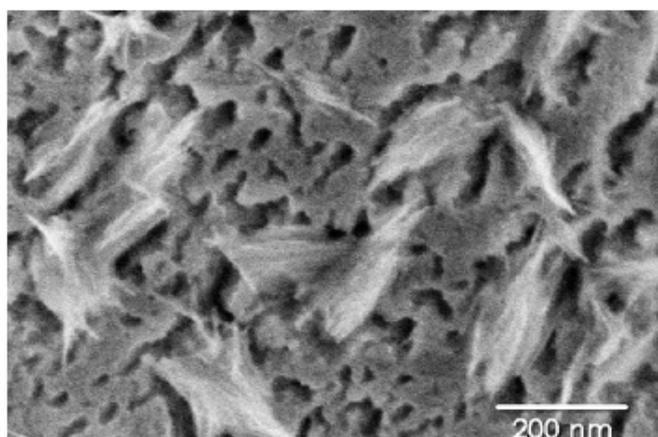


Figure III.13: La surface de C_3S après environ 3 heures d'hydratation montrant des puits et la formation de C-S-H [47]

L'analyse MEB montre qu'il y a une formation des fosses et dissolution significative sur la surface des particules C_3S pendant la période de pré-induction seulement après environ 10 minutes de mélange. La nucléation et la croissance des CSH à la surface des grains de CSH se produit aussi parfois plus tôt. L'examen de la surface des grains de CSH révèle que les cristaux en forme d'aiguille se forment sur les particules lamellaires comme le montre la **figure 14**. Ceci est une preuve directe pour le mécanisme de nucléation dans la formation du CSH. Il soutient également les arguments au sujet de la meilleure répartition et l'homogénéité des produits d'hydratation, qui sont directement liés à la surface de l'ensemencement des agents qui sont distribués dans la pâte de ciment

« Thomas et Al. 2009 ». La formation de CSH dans ces régions diminue l'accumulation rapide de produits CSH sur la surface de la C_3S .

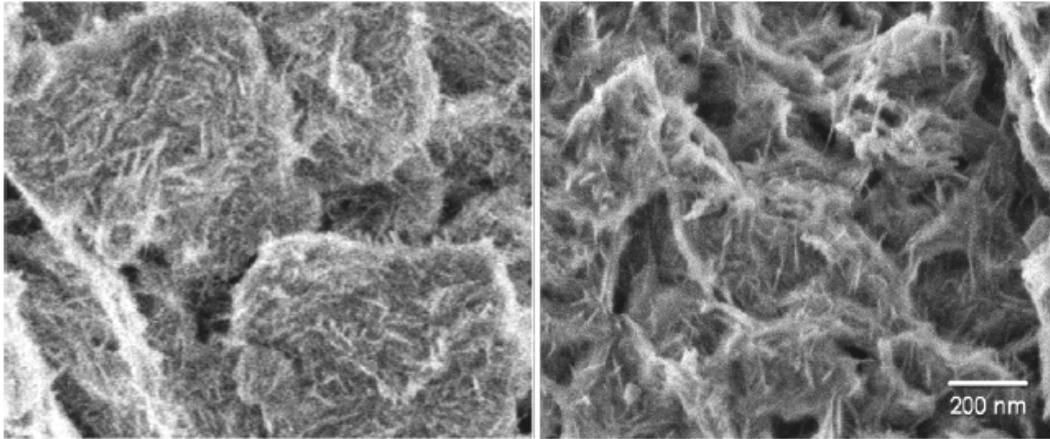


Figure III.14: La formation des cristaux aciculaires de C-S-H de l'hydratation de C_3S après 3 heures sur la surface des particules de graine de C-S-H (gauche : $C/S=1.2$, droite: $C/S=0.8$) [47]

Tableau III.4 : Caractérisation des matériaux hydratés [47]

System	Q^2/Q^1 ratio	Calcium Hydroxide (% per initial C_3S content)
$C_3S + 20\% C-S-H (0.6)$	0.37	25.7
$C_3S + 20\% C-S-H (0.8)$	0.43	33.3
$C_3S + 20\% C-S-H (1.0)$	0.41	34.7
$C_3S + 20\% C-S-H (1.2)$	0.21	37.7
$C_3S + 20\% C-S-H (1.5)$	0.25	40.2
C_3S	0.30	34.9

Une méthode pour modifier la nanostructure des systèmes d'hydratation du ciment a été étudiée. Dans cette méthode, les CSH de synthèse des variables rapports de C/S étaient employés comme agent de nucléation pendant le processus d'hydratation du C_3S . Il a été montré que les graines du CSH aidaient la nucléation et la croissance du produit CSH et l'accélération de l'hydratation du C_3S . L'incorporation de graines de CSH améliore également l'homogénéité du système hydraté que les produits CSH sont mieux réparties dans la matrice pâte de ciment. Il a été suggéré par l'examen des matériaux hydratés que les caractéristiques du produit CSH dépendent du type de la graine du CSH. Cette offre potentiellement une approche pour contrôler la nature de l'hydratation du ciment à base de matériaux préformés en utilisant des semences de CSH avec des rapports C/S différents. La capacité de contrôler la chimie et de la métamorphose du produit CSH repose sur une application spécifique et de l'environnement a des conséquences pratiques importantes, car il a été démontré que les propriétés mécaniques et la durabilité des performances de la CSH dépendent de ses paramètres stœchiométriques.

III.2.3 La chimie et la physique des nano-Ciments et des nano-bétons :

III.2.3.1 Introduction

L'utilisation des nanoparticules en matériaux se développant a gagné sa popularité et s'est appliquée dans beaucoup de domaines. Plus spécifiquement, de telles particules peuvent mener aux améliorations de la nanostructure des matériaux de construction tels que le ciment et le béton. Cette étude se concentre sur la synthétisation des composants des nanoparticules employées du type I de ciment de Portland et comparer leurs propriétés à celle du ciment commercial. La microscopie électronique à balayage (MEB) et des essais de la diffraction de rayon X (XRD) ont été conduites pour étudier la morphologie et la structure des composants tricalciques synthétisés du silicate (C_3S). Les résultats montrent des agglomérats des nanoparticules avec les structures cristallines contenant des quantités de tri- et di- composés de silicate de calcium comme l'oxyde de cuivre. Des essais d'hydrations ont été également réalisés et les résultats prouvent que le nano-ciment a une vitesse plus rapide d'hydratation que des types de ciment de Portland I et III. Cependant, ils ont constaté que le ciment de Portland a une résistance à la compression plus élevée que le nano-ciment ce qui peut être dû à plusieurs facteurs tels que l'agrégation de particules, vitesse rapide d'hydratation, un rapport Eau/ciment élevé, et le manque de gypse.

III.2.3.2 Contexte

Les nanomatériaux sont un spectacle unique des propriétés physiques et chimiques qui peuvent conduire au développement de matériaux plus efficaces que celles qui sont actuellement disponibles. La taille extrêmement fine des nanoparticules procure des caractéristiques favorables. Par exemple, à base de carbone comme les nanotubes de carbone sont de plus en plus important dans le domaine de l'électronique en raison de leur grande surface et une excellente conductivité électrique. L'utilisation des nanoparticules améliore la fonction et les propriétés de nombreux types de matériaux. Plastiques renforcés, matériaux ignifuges, des films protecteurs ou de chiffons, et revêtements de haute qualité sont parmi les nombreuses applications diverses des nanocomposites.

L'application des nanomatériaux dans la production de ciment et de béton peut conduire à l'amélioration des infrastructures civiles, car la résistance mécanique et de vie du béton des structures sont déterminées par la microstructure et par le transfert de masse à l'échelle nanométrique. Dans les années précédentes, il a été montré que les produits pouzzolaniques et cimentaires tels que les cendres volantes, les scories, et les fumées de silice sont les ingrédients de haute résistance du ciment. Certaines recherches suggèrent que les fumées de silice sont précieuses pour l'amélioration des propriétés mécaniques, résistance à l'abrasion, une meilleure adhérence avec l'acier, et une résistance à la corrosion des barres d'acier. Des études complémentaires ont également conclu que les nano- SiO_2 ajouté à des cendres volantes à volume élevé de béton à haute résistance pourraient améliorer à court et à long terme la résistance.

Les nanoparticules sont uniques parce que leur taille influe sur le comportement du ciment. M.P. Ginebara et Al ont rapporté que la taille des particules peut grandement influencer sur la cinétique de ciment. Leurs résultats indiquent qu'une réduction de la taille des particules peut conduire à un durcissement du ciment due à des forces

attractives électrostatiques fortes et une plus grande surface spécifique. D'autres études ont montré que la résistance à la compression et à la flexion des mortiers de ciment renforcé avec les nanoparticules SiO_2 et Fe_2O_3 était plus élevée que ceux du mortier de ciment ordinaire.

Les chercheurs ont constaté que les nanoparticules dispersées uniformément dans une pâte de ciment accélèrent l'hydratation du ciment en raison de leur forte activité. En outre, les nanoparticules vont remplir les pores pour augmenter la résistance, ces caractéristiques permettront d'améliorer la microstructure du ciment et l'interface pâte de ciment et granulats dans le béton. Il a également été constaté que les nano- Fe_2O_3 présentent une auto-détection de la capacité de déformation qui peut être utile pour la surveillance de santé structurale. Des études récentes ont montré que les nanoparticules utilisées comme additif pour mortier de ciment peuvent améliorer ses propriétés mécaniques, mais le comportement des ciments composés exclusivement des nanoparticules n'a pas encore été signalé. Dans cette partie, on présentera une étude basée principalement sur la synthèse des principaux composants du ciment Portland de type I avec des nanoparticules à l'aide de la méthode sol-gel. La structure, la morphologie, le taux d'hydratation, et résistance à la compression des ciments synthétisés ont été étudiés.

III.2.3.3 Ciment de Portland

Comme on l'a indiqué dans les chapitres précédant, le type le plus commun de ciment employé par les fabricants du béton est le ciment de Portland, qui est préparé en mettant à feu un mélange des matières premières principalement composées de silicates de carbonate ou d'aluminium de calcium, habituellement contenant un ou plusieurs des formes de sulfate de calcium comme addition d'intégration ». Les compositions en phase dans le type I de ciment de Portland sont montrées ci-dessous et elles sont dénotées en tant que le silicate tricalcique (C_3S), le silicate bicalcique (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A), et aluminoferrite tetracalcique (C_4AF). **Tableau III.5**

Tableau III.5 : Composants du Ciment De Portland de type I [42], [43]

Description	Formule	% Composition
tricalcium silicate (C_3S)	3CaO SiO_2	49
dicalcium silicate (C_2S)	2CaO SiO_2	25
tricalcium aluminate (C_3A)	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	12
tetracalcium aluminoferrite (C_4AF)	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	8

III.2.3.4 Processus du Sol-Gel

La méthode de solénoïde-gel a été employée en synthétisant chaque composant des nanoparticules employées du type I de ciment de Portland. Cette méthode est basée sur la chimie colloïdale dans laquelle des matières premières pleines sont dissoutes dans les dissolvants choisis dans des conditions spécifiques pour la température, la pression, etc. jusqu'à ce qu'une solution homogène soit constituée par un processus d'hydratation.

Le solénoïde est une combinaison des monomères des polymères dissolvant-solubles ou hydrosolubles avec une précipitation. Une fois que formé, le solénoïde peut être transformé en gel dans les conditions commandées semblables pour la température, la pression, etc.

III.2.3.5 Hydratation

Dans cette étude, le taux d'hydratation pour chaque type de composant de silicate tricalcique a été mesuré. L'hydratation est la réaction qui a lieu entre le ciment et l'eau, cela au durcissement. Tout composé présent dans des scories de ciment de Portland est anhydre, mais une fois mis en contact avec de l'eau, ils sont attaqués ou décomposés, formant les composés hydratés. Quand les tri- ou di- silicates de calcium réagissent avec de l'eau un gel de calcium-silicate-hydrate est formé. Ce calcium-silicate hydrate (C-S-H) est le produit principal d'hydratation et la phase obligatoire primaire dans le ciment de Portland.

III.2.3.6 Matériaux et méthodes

III.2.3.6.1 Préparation de l'échantillon témoin

Chaque composant de ciment a été préparé en utilisant les matériaux et les rapports montrés dans le tableau 6.

Tableau III.6 : Matériaux pour préparation [42], [43]

Matériaux	Propriétés	C3S	C2S	C3A	C4AF
PEG	MW 3400 g/mol	4g	4g	4g	4g
Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	MW 158g/mol	0.03 mol	0.02 mol	0.03 mol	0.04 mol
SiO ₂	variable	0.01 mol	0.01 mol	**	**
Al ₂ O ₃	MW 101.96 g/mol	**	**	0.01 mol	0.01 mol
Fe ₂ O ₃	MW 159.7 g/mol	**	**	**	0.01 mol
Eau	Désionisé	15 mL	15 mL	15 mL	15 mL

Six types de particules de bioxyde de silicium ont été employés et leurs propriétés sont illustrées dans les tableaux 7 et 8.

Tri et des composants di- de silicate de calcium ont été synthétisés en utilisant chaque type de nanoparticules de silice.

Tableau III.7 : Propriétés de SNOTEX SiO₂ [42], [43]

Nom	ZL	UP	OL
Forme de particules	Sphérique	Ovale	Sphérique
Dimension de particules (nm)	70-100	Diamètre 9-15 Longueur 40-300	40-50
SiO ₂	40-41	20-21	20-21

Tableau 8 : Propriétés de CAB-O-SIL SiO₂ [42], [43]

Nom	M-5	HS-5	EH-5
Superficie (m ² /g)	200	325	380
Densité (g/l)	50	50	50

Hormis SiO₂, le polydiméthylsiloxane (PDMS) a été également employé en synthétisant le composant de C₃S. Ce produit a été fourni comme solution avec une densité de 0,98 g/ml. Le poids moléculaire a été indiqué comme 90.200 g/mol, cependant, cette figure a pu avoir été surestimée. Un ml de PDMS, 6,27 g d'acétate de calcium, et 15 ml d'eau désionisée ont été employés. Chaque composant a été synthétisé en dissolvant les particules solides dans l'eau et en mélangeant la solution à la main à une spatule en métal pour former un solénoïde homogène. Le solénoïde a été alors chauffé à 100°C pendant approximativement trente à quarante minutes jusqu'à ce qu'une pâte ait été formée. Après, les échantillons ont été placés dans des creusets et recuits à 1000°C pendant trente minutes permettant aux particules de cristalliser et former les composants désirés de nano-ciment. En conclusion, les échantillons ont été rectifiés à une poudre fine en utilisant une rectifieuse de mortier placée dans des tubes de verre et scellée avec Para. FilmTM pour la protection contre l'humidité.



Figure III.15 : Échantillons Préparés de Nano-Ciment [42], [43]

III.2.3.6.2 Microscope électronique à balayage « MEB »

Des images de la microscopie électronique à balayage « MEB » ont été prises au microscope électronique de JEOL, JSM modèle 7400F. La tension d'accélération de 2 keV et de distance fonctionnant de 8,2 millimètres a été employée. L'analyse dispersive du rayon X d'énergie (EDX) a été exécutée à la tension d'accélération de 18 keV. Avant la formation d'image, les échantillons ont été pulvérisés avec de l'or pour le perfectionnement de la conductivité de surface témoin.



Figure III.16 : Instrument de pulvérisation
[42], [43]



**Figure III.17 : Microscope
Électronique à balayage** [42], [43]

III.2.3.6.3 Essai de Compression

Des spécimens cylindriques ont été préparés en utilisant la pipe de PVC, 1.25 Cm de diamètre et 2.5 Cm de longueur. Des mélanges des composants de nano-ciment selon leur composition en pour cent ont été faits comme les échantillons purs du ciment de Portland et ceux de C_3S . Des mélanges de ciment des composants ont été formés selon les rapports montrés dans le tableau 9. Pour les échantillons purs de C_3S , 4 g de ciment ont été employés et pour les échantillons du ciment de Portland, 6 g de ciment ont été employés.

Tableau III.9 : Rapports de mélange pour des composants de ciment [42], [43]

Composant	Composition (%)	Grammes
C_3S	49	2.21
C_2S	25	1.12
C_3A	12	0.54
C_4AF	8	0.36
Total	94	4.23

Les rapports eau/ciment pour les échantillons purs de C_3S , échantillons mélangés, et des échantillons de ciment de Portland sont donnés sous forme de tableaux 10, 11, et 12.

Nota : L'abréviation « ST » représente la silice de SNOWTEX et celle de « COS » représente la silice de CAB-O-SIL.

Tableau III.10 : Rapports E/C pour les échantillons purs de C_3S [42], [43]

Echantillon	Type	Rapport E/C
A	ST-ZL	1.000
B	ST-UP	1.000
C	ST-OL	1.250
D	COS-HS5	1.375
E	COS-M5	1.375
F	COS-EH5	1.500

Tableau III.11 : Rapports E/C pour les échantillons mélangés [42], [43]

Echantillon	Type	Rapport E/C
G	ST-ZL	1.064
H	ST-UP	1.064
I	ST-OL	1.182
J	COS-HS5	1.300
K	COS-M5	1.300
L	COS-EH5	1.300

Tableau III.12 : Rapports E/C pour des échantillons de ciment de Portland [42], [43]

Echantillon	Type	Rapport E/C
M	I	0.500
N	III	0.417

Les échantillons ont été mélangés avec de l'eau, mis dans les moules de pipe de PVC (une couche mince de graisse a été appliquée à la surface intérieure), et ont été couverts de glaces minces. Ils ont été traités pour un jour à la température ambiante et puis pour six jours additionnels dans une salle traitante moite. Après la période traitante de sept jours, les échantillons ont été enlevés et permis de sécher. Quelques spécimens rompus pendant le processus traitant et, n'ont pas pu donc être examinés. Les jauges de contrainte de précision (voir le tableau 13) fabriquées par le groupe de mesures, Inc. (Raleigh, Caroline du Nord, Etats-Unis) ont été collées (avec la colle époxyde) sur tous les spécimens restants et des essais de compression ont été effectués en utilisant un Tinius Olsen machine d'essai de 200 kip avec un contrôleur du modèle CMH 496. La charge et les données de contrainte ont été enregistrées en utilisant le logiciel d'acquisition de données du système 5000 de Vishay.

Tableau III.13 : Propriétés des jauges de contrainte [42], [43]

Type	CEA-06-125UN-350
Nombre de lot	R-A58AD815
Resistance (ohms à 24°C)	350.0 ± 0.3%
Facteur de mesure à 24°C	2.085 ± 0.5%
Sensibilité transversale à 24°C	2.085 ± 0.5%
Code	093518 - 3129



Figure III.18 : Spécimens préparés pour traiter [42], [43]



Figure III.19 : Spécimens Rompus [42], [43]



Figure III.20 : Spécimens avec des jauges de contrainte [42], [43]



Figure III.21 : Spécimens préparés pour examen [42], [43]



Figure III.22 : Machine d'essai de Tinus Olsen [42], [43]



Figure III.23 : Spécimens pour le prochain examen [42], [43]

III.2.3.7 Résultats et discussion

III.2.3.7.1 MEB

Des images MEB sont montrées sur les figures ci-dessous. Elles montrent des particules de ciment dans la gamme de 40 à 100 nm de longueur. Les particules semblent être agglomérées et sont sphériques ou tige-formées. Les résultats d'essai d'EDX prouvent que le rapport du calcium au contenu de silice est approximativement 3/1 ou 2/1 pour la plupart des échantillons. Cependant, le composant de C_3S qui a contenu PDMS a montré un rapport beaucoup plus élevé de calcium au contenu de silice. Ceci suggère que l'échantillon n'ait pas été préparé en utilisant la quantité correcte de PDMS ou d'acétate de calcium. Davantage de recherche est nécessaire pour déterminer un rapport plus précis pour préparer ce type de ciment.

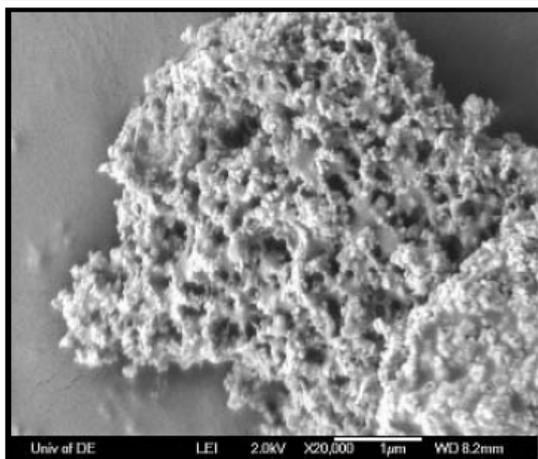


Figure 24.a : Composant du C_3S avec EH-5 de la silice [42], [43]

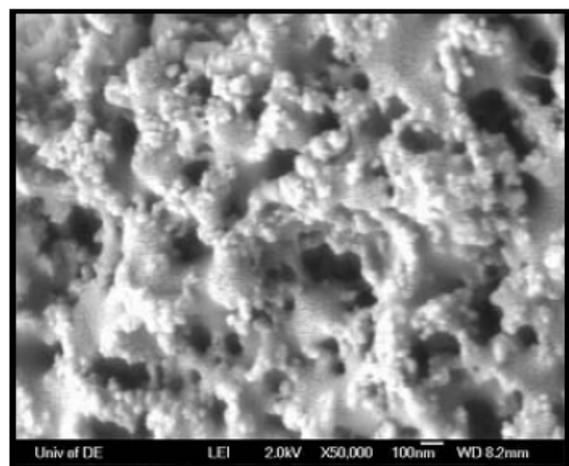


Figure 24.b : Composant du C_3S avec EH-5 de la silice [42], [43]

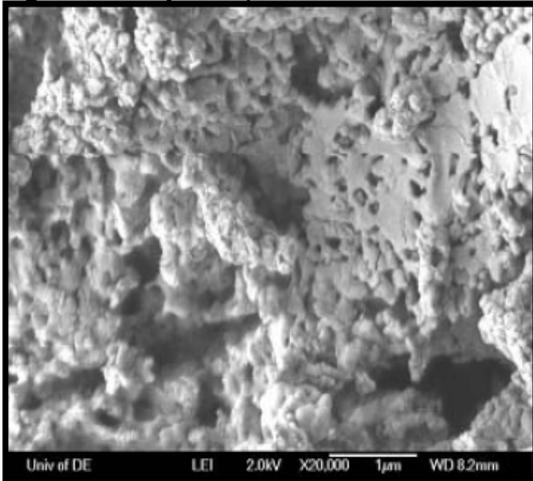


Figure 25.a : Composant du C₃S avec La silice de ZL [42], [43]

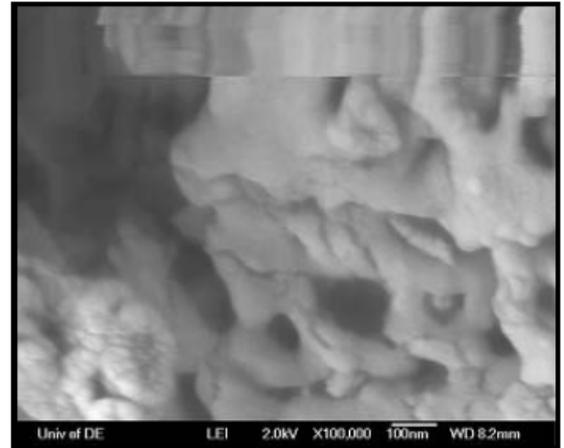


Figure 25.b : Composant du C₃S avec de la silice de ZL [42], [43]

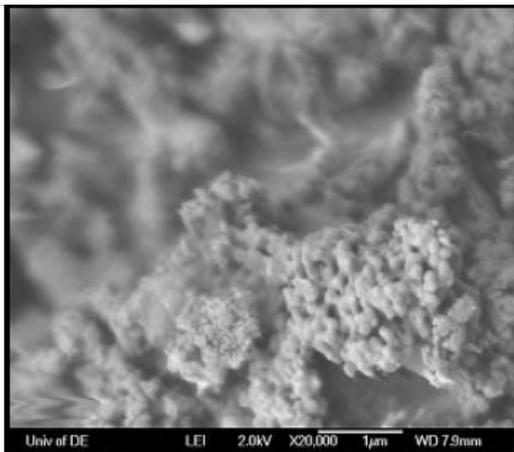


Figure 26.a : Composant du C₃S avec la Silice d'UP [42], [43]

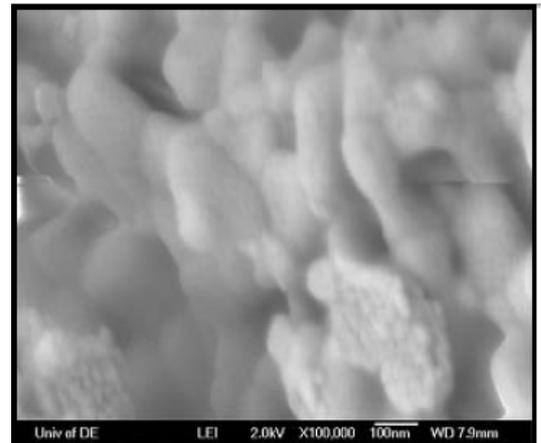


Figure 26.b: Composant du C₃S avec la silice d'UP [42], [43]

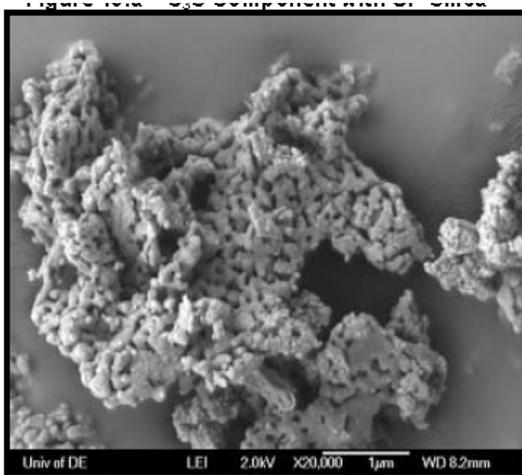


Figure 27.a : Composant du C₃S avec la silice d'OL [42], [43]

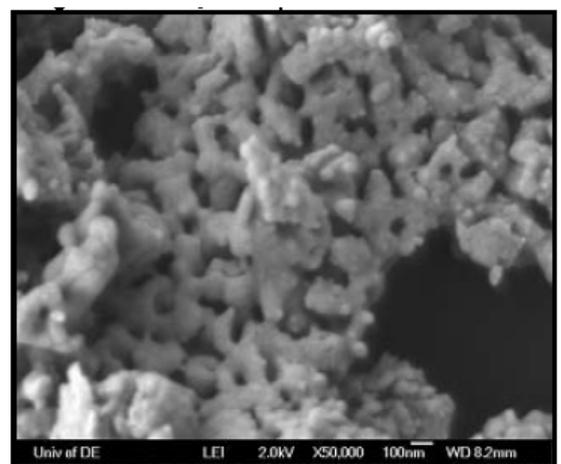


Figure 27.b : Composant du C₃S avec la silice d'OL [42], [43]

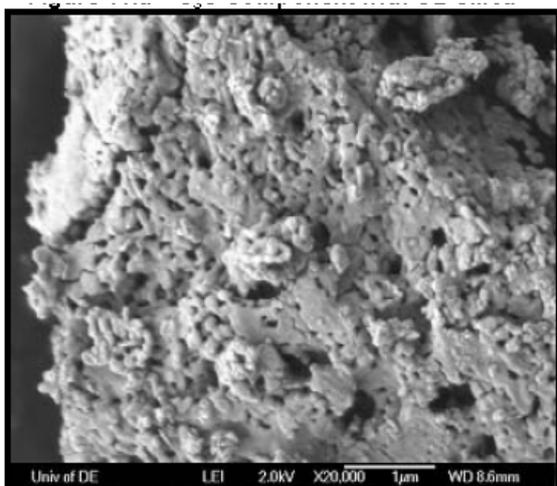


Figure 28.a : Composant du C_3S avec PDMS [42], [43]

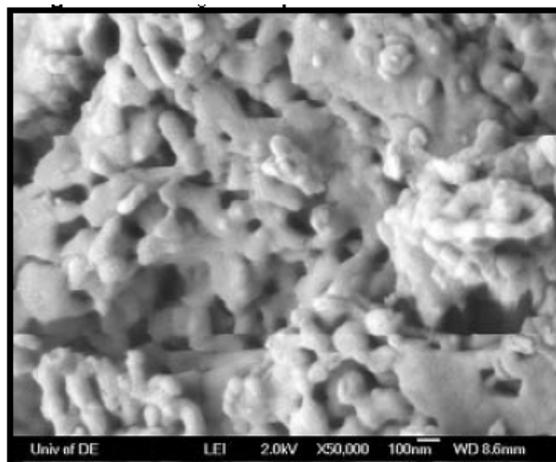


Figure 28.b : Composant du C_3S avec PDMS [42], [43]

III.2.3.7.2 Diffraction en rayon x « XRD »

La figure 29 montre les diagrammes de diffraction en rayon X pour tous les composants purs de C_3S . Les crêtes indiquent que les échantillons contiennent des structures cristallines pour le silicate tricalcique, le silicate bicalcique et les composés d'oxyde de cuivre, la taille cristalline de ces ciments est énumérée dans le tableau 14.

Tableau III.14 : Dimensions des particulaires des composants de C_3S [42], [43]

Echantillon	Taille (nm)
EH-5	13±1
M-5	14.5±1
ST-OL	15.4±1
ST-UP	15.5±1
ST-ZL	13.6±1

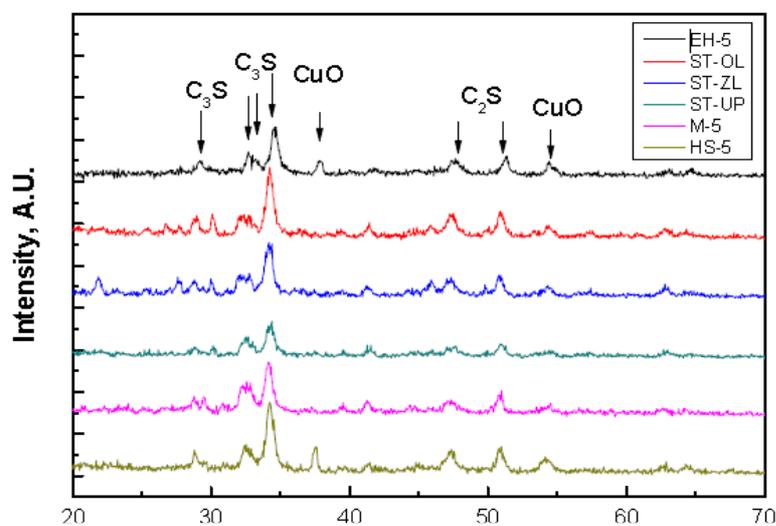


Figure III.29 : Résultats de diffraction de rayon X [42], [43]

III.2.3.7.3 Taux D'Hydratation

La figure 30 montre les taux d'hydratation dans les calories par gramme pour chaque type de tricalciques du composant de silicate et de ciment de Portland I et III. Excepté le spécimen de PDMS, tous les spécimens de nano-ciment ont montré un taux beaucoup plus élevé d'hydratation que ceux du ciment de Portland. Contenir de la fumée de silice EH-5 dans le composant du C_3S a semblé avoir la vitesse la plus rapide de réaction tandis que pour le type de ciment de Portland est plus lente. Ces résultats sont conformes à la notion qu'un ciment plus fin a une plus grande superficie proportionnellement à sa masse et ainsi, a une vitesse plus rapide d'hydratation. Elle implique également que plus de gel de ciment formera aux âges jeunes et le nano-ciment développera une plus haute résistance initiale.

Ciment de Cal/g

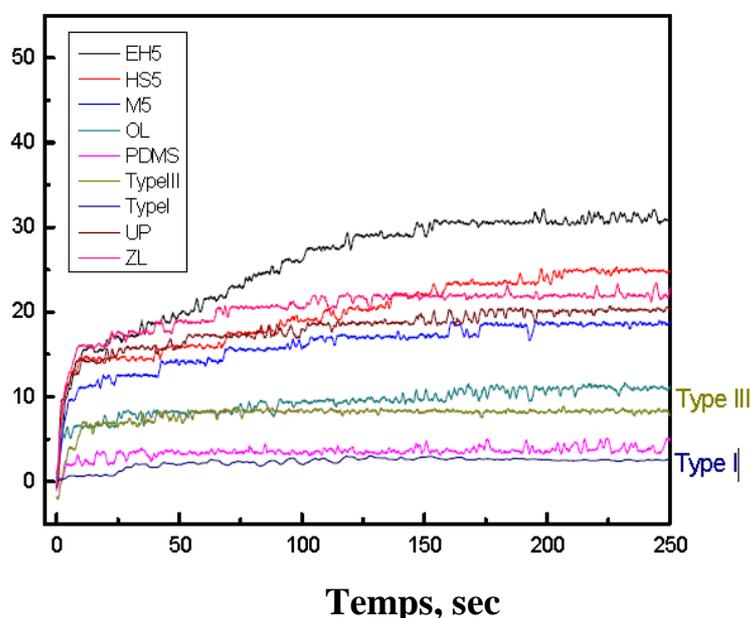


Figure III.30 : Taux d'hydratation pour les échantillons purs de C_3S [42], [43]

III.2.3.7.4 Essai de Compression

Le tableau ci-dessous montre les charges maximales exercées sur les différents spécimens.

Tableau III.14 : Comparaison du maximum d'effort de compression [42], [43]

Echantillon	Charge maximum (Ib)	Effort max
HS-5 PURE C3S	53	67.5
M5 PURE C3S	21	34.4
ST-OL MIXED	61	77.7
HS-5 MIXED	76	96.8
M5 MIXED	68	85.6
EH-5 MIXED	45	57.3
TYPE III	568	723.2

Les essais de compression ont indiqué que le ciment de Portland pouvait résister à beaucoup plus de chargement que les nano-ciments. Ceci peut avoir plusieurs implications.

Tout d'abord, dans des études précédentes où des nanoparticules ont été ajoutées aux spécimens de mortier de ciment, les chercheurs ont constaté que quand des nanoparticules excessives ont été ajoutées au ciment, les particules sont devenues agrégées et n'étaient pas dispersées convenablement. Ceci a créé une zone faible sous forme de vides et en conséquence, une faible résistance est prévue. Peut-être dans le cas des nano-ciments, les mêmes phénomènes se sont produits. Les particules ont pu avoir agrégé et les vides formés dans le ciment colle affaiblit de ce fait les spécimens.

Une autre possibilité est que l'hydratation rapide des nano-ciments a fait développer un têt de haute résistance, mais est absorbé après quelques jours. Théoriquement, une plus grande superficie implique que plus de gel de ciment formera aux jeunes âges, et une résistance initiale plus élevée sera développée. C'est une possibilité que les nano-ciments ont eu une vitesse si rapide d'hydratation comparée au ciment de Portland que leur résistance a développé beaucoup plus tôt mais elle a été absorbée avant le 7^{ème} jour tandis que le ciment de Portland éprouvait toujours le développement de résistance.

Il est également important de considérer que la résistance du mortier ou du béton dépend du rapport eau/ciment et le degré de tassement. Pour un béton avec une bonne ouvrabilité, la résistance est inversement proportionnelle au rapport eau/ciment, la signification du rapport eau/ciment plus élevé implique une résistance inférieure. Dans cette étude, le rapport eau/ciment pour le nano-ciment était approximativement deux fois celui du ciment de Portland. La raison de ceci est que les composants de nano-ciment ont semblé être beaucoup moins denses que le ciment de Portland et donc, plus d'eau était nécessaire pour créer une bonne pâte. Cependant, le rapport eau/ciment utilisé pour les nano-ciments a pu également avoir contribué à une résistance plus faible.

En conclusion, le ciment de Portland se compose également d'un peu de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui réagit avec les composants d'aluminate à la forme d'un sulphoaluminate appelé « ettringite ». Cependant, le nano-ciment n'a pas contenu cet additif minéral et en conséquence, les composants d'aluminate ont pu ne pas avoir formé les composés hydratés nécessaires. On le suggère que la résistance du nano ciment ne puisse pas entièrement se développer sans ces réactions ayant lieu.

III.2.4 Technologie des nano-bétons et des nano-ciments

A l'état durci, le béton peut être schématiquement considéré comme un squelette granulaire, lié par la pâte de ciment durcie. La porosité intrinsèque de la pâte de ciment durcie ainsi que celle de l'auréole de transition entre la pâte de ciment et les granulats influencent de façon prépondérante les principales propriétés du béton durci telles que la résistance et la durabilité. La Nanotechnologie permet de réduire la capillarité de la pâte de ciment durcie et d'améliorer les propriétés de l'auréole de transition.

L'appellation «Nanotechnologie» inclut deux notions: «Nano» donne l'ordre de grandeur des produits d'hydratation supplémentaires et «T» représente la dénomination normative du schiste calciné.

❖ Les trois modes d'action du schiste calciné

- Effet physique d'augmentation de la compacité (effet filler) ;
- Effet physique de catalyseur du réseau de cristallisation (effet d'amorce)
- Effet chimique de formation de produits d'hydratation supplémentaires grâce aux propriétés hydrauliques et pouzzolaniques.

III.2.4.1 Action physique de différents ciments

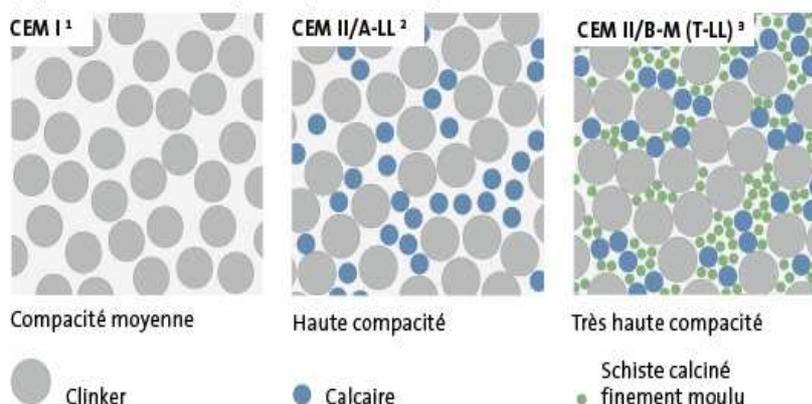


Figure III.31 : Représentation schématique de la pâte de ciment [65]

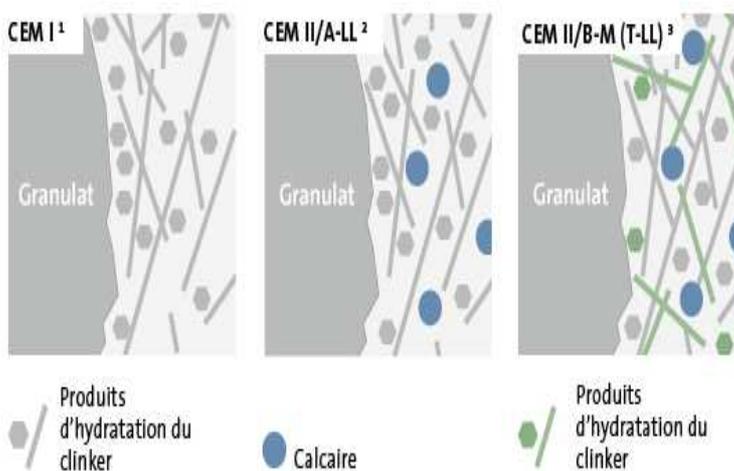


Figure III.32 : Représentation schématique de l'auréole de transition entre un granulat et la pâte de ciment durcie [65]

- 1) Ciment Portland
- 2) Ciment Portland au calcaire
- 3) Ciment Portland composé au calcaire et schiste calciné

La combinaison extraordinaire de ces trois modes d'action conduit d'une part à la formation d'un nanobéton homogène, à structure compacte, présentant une capillarité réduite et, d'autre part, à une densification de l'auréole de transition entre le granulat et la pâte de ciment durcie. Il en résulte une diminution de la perméabilité du béton et de la pénétration de liquide ou de gaz. La durabilité du nanobéton est ainsi augmentée. La densification de la structure du béton, en particulier au droit de l'auréole de transition, permet une meilleure transmission des contraintes. Il en résulte en particulier une augmentation de la résistance en traction au jeune âge, ce qui a pour effet de réduire le risque de fissuration du béton. Les effets bénéfiques du schiste calciné à l'échelle nanométrique ont été constatés lors d'essais réalisés à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et au Laboratoire fédéral d'essai des matériaux (Empa) de Dübendorf.

➤ **La clef de voûte des ciments d'avenir**

Le nano-ciment représente la clef de voûte du béton d'avenir. Grâce à lui, la structure poreuse du béton ainsi que l'auréole de transition sont fortement améliorées. Des effets similaires ont déjà été obtenus dans des bétons contenant de la fumée de silice. Cependant, l'emploi de ciment à fumée de silice, comme le Fortico 5R de Holcim, est généralement limité aux applications très particulières. Avec la Nanotechnologie, on a réussi à élaborer un ciment standard à propriétés exceptionnelles.

III.2.4.2 Les avantages des nanobétons

- Durabilité élevée ;
- Réduction de la perméabilité ;
- Augmentation de la résistance en traction ;
- Réduction du risque de fissuration

III.2.5 Nano-ciments et peintures autonettoyants

➤ **Quoi et comment ?**

A l'occasion de la publication d'un rapport - assez ardu - de l'AFSSET (Agence française de sécurité sanitaire et du travail), la presse généraliste a eu l'occasion d'évoquer la dangerosité de ces produits. Partant de ce coup de projecteur, en marchant à rebours, journalistes et public ont pu obtenir quelques informations sur les dits produits, connus seulement jusque là d'un nombre restreint de professionnels. Voici donc l'occasion d'évoquer ces ciments et peintures aux propriétés fantastiques.

La communication des entreprises qui les fabriquent était, jusqu'au rapport de l'Affset, peu ou prou la seule source d'informations à part quelques documents déjà datés.

➤ **Que nous apprenaient-elles ?**

En premier lieu que la recherche dans ce domaine est liée aux "photocatalyseurs" à base de dioxyde de titane, étudiés dès 1967 par Akira Fujishima (effet Honda-Fujishima), mais que les solutions véritablement efficaces n'ont émergé qu'à l'articulation du XXème et du XXIème siècle grâce à des travaux menés sur un secteur particulier des

métamatériaux : le dioxyde de titane nanométrique, sur lequel nous reviendrons. Le projet universitaire européen PICADA, initié en 1990, semble avoir joué un rôle déterminant dans cette évolution.

Le matériau concerné, inclus dans un ciment (donc aussi bien un béton) ou une peinture, est de nature à altérer certains matériaux salissants en les brisant de différentes manières mais toujours "intimement", de sorte qu'un bâtiment ou un simple mur peut être rendu non seulement autonettoyant, mais aussi dépolluant, voire désinfectant (projet de peintures spéciales pour hôpitaux). Selon les industriels, on peut en effet d'ores et déjà adapter ces substances à des types de matériaux indésirables à désassembler soit dans l'optique de nettoyer, soit dans celle de dépolluer.

De fait, quelques bâtiments de prestige construits depuis 2005 environ sont immaculés. Rien n'empêche d'imaginer une ville magnifiquement propre, rutilante, de la chaussée aux toits des immeubles, de l'intérieur à l'extérieur.



L'église du Jubilé, Rome



Cité des Beaux-arts, Chambéry

III.2.5.1 Agents et résidus

Un point cependant fait tache dans cet univers : que devient le matériau moléculaire désassemblé et de quoi s'agit-il ? En 2006, une journaliste de Die Welt, Saskia Blank, publie un remarquable article qui pose cette question, relayant les propos de Michael Vergöhl (porte-parole de l'Alliance Franhauser pour la photocatalyse, groupe de recherche à capitaux privés) et Detlef Bahnemann (du groupe Photocatalyse et nanotechnologie de l'Institut pour les technologies chimiques de l'université de Hanovre).

Condensé de ces questionnements : attention à ce que la réaction va enchaîner dans sa totalité ; puis-je exclure la possibilité que des substances indésirables soient produites ; la diversité des polluants est plus grande dans l'univers ouvert qu'en laboratoire ; on dépollue effectivement mais que donneront les réactions secondaires ?

Ainsi, alors que l'Afsset fait le choix possiblement contestable pour son rapport 2010 (au demeurant réellement intéressant et instructif) de limiter son analyse à la dangerosité éventuelle des nanostructures de dioxyde de titane - et même exclusivement de leur absorption par voie respiratoire, Bahnemann et Vergöhl qui ne sont pas des "contestataires anti-nano" mais des professionnels faisant partie du processus de recherche et développement de

ces technologies, pointaient quatre ans plus tôt l'important enjeu de la maîtrise des matériaux engendrés. Pourtant ce n'est pas rien : les "agents et résidus" seraient (parmi tant d'autres) du dioxygène et des hydroxyles actifs, mais aussi, au-delà, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, une vaste faune de molécules qui n'attendent qu'à être oxydées et qui inclut des composés organiques, éventuellement vivants puisqu'il est clairement question dans certaines applications de dégrader des membranes cellulaires voire de pénétrer dans la cellule pour la décomposer...

Sans exagération, on peut noter que le système est puissant et l'on saisit bien la légitimité des craintes de Bahneman et Vergöhl devant le risque de transformer l'environnement de nos murs en laboratoires sans chimistes où toutes sortes de combinaisons se testeraient sans nous demander notre avis.

Un point rassurant est précisément que les scientifiques qui travaillent sur le sujet sont parfaitement conscients de ces problématiques et sont prêts à les évoquer publiquement.

Au-delà, ce n'est pas un mystère : les métamatériaux, l'ensemble des productions nanotechnologiques, ne peuvent être évalués comme des molécules individuelles notamment pour des raisons de formes, mais aussi, on le voit, d'effets démultipliés, aux frontières du prévisible. Il ne s'agit pas d'alarmer inutilement mais de pointer un sérieux travail dont nous ne pouvons faire l'économie. La difficulté de cette tâche est encore accrue par le contexte actuel de relatif rejet des nanotechnologies qui influe directement sur les possibilités de communication.

III.2.5.2 Physique-chimie du phénomène

L'effet Honda-Fujishima, premier jalon de ces recherches, est d'une élégante simplicité : on plonge dans un bain d'eau un peu de dioxyde de titane (TiO_2) d'un côté et un morceau de platine de l'autre, puis on éclaire. A peu près comme dans la classique expérience montrée aux collégiens, une électrolyse se produit mais cette fois sans apport énergétique autre que la lumière. L'eau se dissocie en hydrogène (H_2 côté platine) et oxygène (O_2 côté titane).

C'est une forme de photocatalyse. Une catalyse dans la mesure où les éléments opérant dans l'expérience (anode et cathode) restent inchangés. Ce processus peut être répété indéfiniment. Il a d'ailleurs été l'objet de tentatives de production d'électricité par l'énergie solaire, mais n'a pas tenu ses promesses dans ce secteur. Photonique parce que c'est la lumière qui fournit l'énergie nécessaire à la formation d'un "courant".

Notons que TiO_2 est en théorie le blanc de titane des peintres. En théorie seulement : nous y reviendrons, mais il est important de pointer que l'expérience de Honda-Fujishima a de fortes chances de ne pas fonctionner avec du pigment destiné à la peinture.

Plus tard, le pouvoir oxydant- en fait oxydoréducteur - du TiO_2 a été démontré et utilisé, notamment en 1972 avec Toshiya Watanabe pour éradiquer, dit-on, les bactéries dans une salle d'opérations - déjà -, puis pour fabriquer du verre autonettoyant. Le dioxyde de titane donne des surfaces polaires qui ont des affinités avec les autres substances polaires telles que l'eau. Sa surface (même pour un film d'épaisseur nanométrique comme c'est le cas pour les vitres autonettoyantes) attire l'eau et chasse ce que l'on nomme la crasse, à savoir des graisses. Il a

cependant besoin d'un apport énergétique pour cela et cet apport est toujours de la lumière, ou selon les cas des UV ou de l'infrarouge.

➤ **Que signifie "le TiO_2 est oxydoréducteur" ? Ceci :**

1) Les photons qui ont l'énergie nécessaire lui arrachent des électrons. Ceux-ci se promènent alors librement en surface, dans ce que l'on nomme la "bande de conduction". Excités, ils sont dans un état propice à la réduction. Les électrons sont prêts à être donnés à d'autres corps, en général petits et "actifs", comme O_2 ou OH, qui vont réagir à leur tour avec d'autres composés que l'on veut "attaquer".

2) Ces électrons arrachés laissent des "trous" - c'est le terme consacré - dans la couche inférieure, dite "bande de valence" - la dernière couche électronique véritablement propre à l'atome - qui se trouve ainsi en situation d'oxydation. Elle est localement prête à accueillir des électrons, éventuellement ceux-là même qu'elle vient de perdre. Avec ces "trous" et ces électrons libres, voilà comment, comme dit plus haut, on se trouve en présence d'un corps localement positif et localement négatif, c'est-à-dire d'un corps polaire.

Le cœur du sujet n'est pas véritablement la photocatalyse que l'on connaît depuis longtemps, mais l'échelle à laquelle on opère ici.

III.2.5.3 La taille

Faisons un court détour minéralogique. Le TiO_2 existe sous trois formes cristallines naturelles :

- ❖ Le rutile (très classiquement utilisé pour fabriquer le blanc de titane)
- ❖ l'anatase (employé pour les nano-ciments dont nous parlons)
- ❖ la brookite.

En 1964, on s'aperçoit que l'anatase oxyde les composés organiques plus facilement que les deux autres variétés. Plus tard, on découvre que cette particularité est liée à la taille des structures.

La raison est simple (mais cette information n'est pas confirmée) : la taille fait la distance et la distance détermine l'énergie de transition de bande nécessaire pour faire passer un électron de la bande basse (valence) à la bande haute (conduction). En découlent trois faits :

- L'énergie lumineuse (donc la longueur d'onde, la couleur) nécessaire pour déloger les électrons de la bande de valence varie en fonction de la dite taille du TiO_2 ;
- Plus l'espace est petit, plus les électrons libres ont tendance à se reloger rapidement dans les "trous" qu'ils viennent de quitter. On a donc moins d'électrons libres en surface et moins d'interactions avec d'autres corps ;
- Cependant, sans toucher à la bande de valence, une énergie plus importante de la bande de conduction favorise les réactions d'oxydoréduction.

➤ Les points flous...

Les "particules" (nous dirons plutôt les grains pour ne pas gêner la compréhension bien qu'il ne s'agisse que d'un flou moins flou) sont de l'ordre de 15 nm mais il évoque d'autres études où les grains (anatase et rutile) mesurent de 15 à 60 nm. A titre de comparaison, selon une autre source un rutile moyen se situerait vers les 35 nm, un anatase à 11 et une brookite entre les deux.

De quoi parle-t-on exactement sous le vocable confus de "particules" ? De paramètres de mailles, de groupes d'espace cristallins, de cristallites... Une certaine incertitude règne dans les documentations mais rappelons qu'un atome moyen (par exemple le carbone) mesure environ 0,1nm, une molécule moyenne peut mesurer par exemple 2,5 nm, l'espace entre les atomes et entre les molécules est plus ou moins, lui aussi, de 0,1nm.

Donc ces grains contiennent forcément plusieurs molécules. Dès lors, il ne suffit pas forcément de parler de tailles mais aussi d'organisation. Fausse piste peut-être, mais voyons cela.

Alors que les grains du pigment blanc de titane se mesurent en microns, on parle de corps plus petits, de formes parfois organisées, puisque « enrobées et fonctionnalisées ou non » (« coquille de silice, d'alumine etc. »). Mais ceci concerne une utilisation différente, dans les crèmes solaires, un tout autre domaine où l'on cherche précisément à éviter la photocatalyse.

➤ D'autres manipulations sont-elles effectuées sur le TiO_2 des ciments ?

... et les points nets

Il est bien possible que non, même si l'on ne peut donner aucune garantie. Comme mentionné ci-dessus, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm).

Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse de nanomatériaux constituée de particules de plus grande dimension."

En ajoutant cela à ce qui a été écrit ci-dessus sur l'énergie des bandes, on l'a compris : la dimension à elle seule suffit à tout changer.

De plus, en poussant l'enquête un peu plus loin, on s'aperçoit que le très anodin pigment blanc de titane (200µm environ) est lui-même enrobé de silice, d'alumine, de zircone (ZrO_2) ou d'oxyde de zinc (ZnO) à l'aide de procédés maîtrisés de longue date. Donc le traitement des versions crème solaire n'a rien de véritablement exceptionnel. Il n'y a pas lieu de présumer que des manipulations comparables soient spécifiquement réservées à certaines versions "nanos" là où les écarts de taille modifieraient bien davantage les comportements physico-chimiques.

➤ Autres points

Malgré la petite taille des "grains", la présence de ce titane dans le béton - où l'on trouve pourtant des grains de sable ou des graviers proportionnellement énormes - donne à celui-ci une microstructure différente.

Pour terminer, on précisera que les produits concernés sont les ciments, bétons, coulis, briques, revêtements de surfaces et peintures. Bien entendu, l'objectif de l'industriel et/ou de l'utilisateur est de concentrer le plus possible de titane à la surface car sans lumière, il ne produit aucun effet. Or, sans être extrêmement cher, même non traité (donc à l'état de vulgaire blanc de titane) il représente quand même un coût non négligeable, comme le savent tous les peintres.

III.2.6 Propriétés spécifiques des nanobétons :

Les propriétés associées à ces nouveaux bétons « nanoproduit » donnant accès à une large gamme de propriétés mécaniques et/ou physico-chimiques.

Les propriétés accessibles par l'introduction, la formulation, l'utilisation de nanomatériaux sont définies comme suit :

1) Amélioration des propriétés

- Résistance (traction, flexion) ;
- Rigidité ;
- Stabilité dimensionnelle (Haute Température)
- Résistance aux solvants ;
- Résistance à l'abrasion.

2) Nouvelles propriétés :

- Barrière aux gaz ;
- Résistance au feu ;
- Conductivité électrique ;
- Recyclage ;
- Allègement de la structure ;
- Transparence ;
- Aspect de surface ;
- Adaptabilité à l'environnement extérieur.

III.2.6.1 Enjeux techniques d'aujourd'hui

Des axes de Recherche et Développement actuels ...

❖ Performances mécaniques des nanobétons

- Améliorer les performances mécaniques du ciment/béton par l'introduction de nanoparticules (SiO_2 , Nanotubes de carbone) ;
- L'introduction de 15-20 kg de nano SiO_2 conduit à la même résistance mécanique que 60 kg de micro SiO_2 ;
- Amélioration des performances mécaniques liées aux nanotubes de carbone :
 - Résistance à la compression = +25 N/mm²
 - Résistance à la flexion = + 8 N/mm²

❖ Durabilité

- Limiter la pénétration du sel de route par ajout de nanoparticules ;
- Introduction de nano SiO₂ pour contrôler la réaction de dégradation « Calcium – Silicate – Hydrate » ;
- Introduction de nano-argile pour limiter la détérioration du béton (résistance au CO₂, bloquer les ions chlorures, limiter la diffusion d'eau...) ;
- Augmenter la durée de vie des ouvrages d'art (de 30 ans à 40/45 ans).

❖ Performances « environnementales »

- Etude à l'échelle nanométrique de la structure intrinsèque du béton pour améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu (hydratation, corrosion, ...)
- Contrôle fin des propriétés ;
- Réduction des coûts et de l'impact environnemental de la production de ciment, béton.

La maison d'aujourd'hui bénéficie déjà des avancées nano dans une logique incrémentale.

❖ Isolation thermique

- Matériaux extrêmement poreux présentant d'excellentes propriétés d'isolation thermique (0,018 W/m.K) et phonique.

❖ Matériaux autonettoyant

- Traitement à base de nano TiO₂. Les dépôts poussiéreux et organiques se dégradent sous l'action du soleil. Ensuite l'eau de pluie vient enlever les saletés de la surface.

❖ Matériaux antibactériens

- Traitement à base de nano Ag. Les nanoparticules d'argent ont une activité bactéricide. Elles peuvent être incorporées en faible quantité dans différents matériaux pour leur conférer une fonctionnalité antibactérienne ;
- Applications possibles : filtres, équipement de la maison, appareils électroménagers...

❖ Protection anti UV

- Lasure anti-UV pour la protection du bois en incorporant des nanoparticules de CeO₂ ;
- Autres propriétés revendiquées :
 - Propriété de renfort (rayure, abrasion) ;
 - Lasure présentant une meilleure résistance à l'eau.

❖ Mortiers colles / Mortiers de réparation nanostructurés

- Augmentation des performances des mortiers en améliorant la qualité et la densité des nanostructures dans la pâte cimentaire.

❖ Enduit photocatalytique :

- Enduit constitué de nanoparticules de TiO₂ ;
- Cet enduit a comme action de purifier l'air = maintenir une qualité d'air intérieur optimale ;
- Autres applications possibles : revêtement sol (carrelage).

III.2.6.2 Enjeux techniques de demain

Pour des produits de demain :

❖ **Câbles à base de Nanotubes de Carbone**

- Les filaments présentent une résistance 100 fois supérieure à l'acier, pour un poids divisé par six.

❖ **Béton auto-réparant :**

- Dispersion d'additifs nano (micelles, nanocapsules) assurant la réparation de la matrice au cours du temps ;
- Limiter la formation de fissures, la corrosion de l'acier des bétons renforcés.

❖ **Béton conducteur :**

- Dispersion de nanoparticules (nanotubes de carbone, ...) permettant d'assurer une conductivité électrique ;
- Applications possibles : le chauffage électrique pour dégivrer les trottoirs, les voies d'accès, les ponts routiers et les pistes d'aéroport, la mise à la terre électrique.

❖ **Béton souple**

- Utilisation de micro / nanofibres qui vont glisser les unes contre les autres, évitant la rupture due à la rigidité du béton. Ce type de béton sera particulièrement intéressant pour augmenter la durée de vie des ponts et des routes + comportements aux séismes plus intéressants (souplesse, déformation, comportement non linéaire).

Les nanotechnologies « nanobétons » peuvent être une voie de développement pour répondre aux enjeux de l'habitat de demain.

❖ **Matériaux Solaire Souple**

- Cellules en nano-couches sensibilisées par colorant. Elles peuvent produire de l'électricité dans un milieu à faible luminosité et à l'intérieur ;
- Cette technologie devrait permettre une meilleure intégration des cellules solaires ;
- Au-delà des performances techniques, cette technologie offre les promesses de produire des systèmes à bas coût.

❖ **Maison Intelligente**

- Les nanobétons offrent une opportunité de miniaturisation. Cette tendance ouvre la voie au développement de nano-capteurs intégrables dans les matériaux ;
- Les objets deviennent communicants, capables de s'adapter à leur environnement extérieur : détection de CO, contrôle de la qualité de l'air, gestion énergétique, détection de fissures, ...

❖ **Matériaux actifs**

- L'introduction de nanoparticules ou de nanosystèmes permet d'intégrer de nouvelles fonctionnalités dans les matériaux = matériaux actifs ;
- Nouvelles fonctionnalités intégrables : matériaux conducteurs (détection mouvement), matériaux anti-feu (formation de couches protectives, de couches intumescents, ...), contrôle qualité des bétons en continu,...

Introduction

Les nanobétons sont spécifiquement composés d'ultrafines particules et d'adjuvants fluidifiants. Les ultrafines particules utilisées sont généralement des fumées de silice (FS), des fibres..., et comme adjuvants des fluidifiants des résines mélamines, des naphthalènes sulfonates et des polycarboxylates. Ces nanoparticules ont des dimensions suffisamment faibles pour pouvoir se loger dans les espaces laissés libres entre les grains de ciment en suspension dans l'eau. L'adjonction de telles particules permet de diminuer la porosité puisqu'elles prennent la place de l'eau occupée entre les grains de ciment.

Suivant les points de vue les plus récents, deux éléments doivent être pris en compte pour expliquer les actions des fluidifiants et des fumées de silice (SF) par exemple sur les bétons à haute résistance. Le premier, de nature physique, consiste au remplissage physique des vides intergranulaires par les ultrafines. L'autre élément de nature chimique, action pouzzolanique, provoquée par la fixation de la chaux par les FS. Bien entendu, la réduction du rapport Eau/Ciment n'est possible qu'en présence de fluidifiants.

La notion de hautes résistances est un terme trop limitatif d'où l'appellation «nanobétons », car ces types de bétons sont généralement très compacts et donc très peu perméables d'où l'amélioration des caractéristiques de durabilité.

Les perspectives d'utilisation d'ajout siliceux dans l'industrie cimentière par leur propriété de réaction à la chaux semblent prometteuses. Cependant, les actions chimiques, physico-chimiques et même mécaniques, internes ou externes, sont si étroitement et indissolublement liées, au moins en pratique, qu'il n'a pas toujours été possible ou correct de les dissocier et de ne tenir compte que de l'une d'entre elles, en négligeant les autres. La nature chimique, minéralogique et physique de l'ajout soulève des problèmes d'une énorme complexité, et l'on éprouve de très grandes difficultés à les résoudre, pour autant que l'on recherche des solutions générales.

De nombreux travaux ont été entrepris et de nombreuses publications faites concernant l'étude des nanobétons, néanmoins leur aspect physico-chimique a été peu abordé. Il est donc impératif de connaître la nature et la microstructure des hydrates et surtout leur morphologie pour pouvoir projeter leur application dans certains domaines de construction.

D'où viennent les propriétés de cohésion des nanobétons ? A priori, la réponse est loin d'être évidente, compte tenu du caractère extrêmement divisé des hydrates principaux. Quelle est la nature et quelle est l'intensité des forces qui agissent entre ces nanoparticules ? notre étude aborde cette question centrale du point de vue de la microstructure des BHP à savoir les BAP, les BFUHP, les bétons contenant de la pouzzolane, bétons à fumée de silice, et enfin les nanobétons.

Dans notre étude, le caractère multi-échelle de la microstructure des matériaux cimentaires est approfondi. On peut y découvrir comment cette microstructure évolue dans le temps et, surtout, d'effectuer une comparaison entre la microstructure d'un béton ordinaire et celle des bétons cités ci-dessus, ainsi comment elle est corrélable aux

performances mécaniques. Cette présentation est également une initiation aux « nanociments, et nanobétons », ces automates cellulaires qui permettent, d'une part, de comprendre les phénomènes collectifs qui accompagnent l'hydratation et, d'autre part, de prédire avec un réalisme surprenant – pour autant que les données de départ soient les bonnes – le développement de la microstructure, et des propriétés mécaniques.

IV.1 Identification des matériaux utilisés

IV.1.1 Le ciment

Le ciment utilisé est un CPJ 42.5 dont les principales caractéristiques physico-chimique et minéralogiques sont données ci-après.

Tableau IV.1 : Analyse chimique du Clinker [80]

<i>Eléments dosés</i>	<i>% en poids</i>
SiO ₂	19.48
CaO totale	61.95
CaO libre	1.63
Al ₂ O ₃	5.06
Fe ₂ O ₃	3.72
P.F	3.44
K ₂ O,Na ₂ O	0.95
MgO	0.85
SO ₃	0.01
Impuretés inertes	4.54

Le constituant secondaire du ciment est une poussière capturée par des électrodes et introduite dans les broyeurs à raison de 13% (en moyenne) par rapport au poids du ciment.

La valeur de sa surface spécifique Blaine est de 3200 Cm²/g quant à sa densité elle est de 3.12. Sa composition minéralogique est donnée dans le **tableau 2**.

Tableau IV.2 : Composition minéralogique [80]

<i>Minéraux</i>	<i>% Pondéraux</i>
C ₃ S	42.7
βC ₂ S	11.4
C ₄ AF	8.8
C ₃ A	5.5
C [∧] SH ₂	4.8

IV.1.2 Granulats

I.V.1.2.1 Le sable 0/3

Le sable utilisé est un sable propre roulé de carrière dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Caractéristiques du sable 0/3 [67]

Equivalent de sable	70.23 %
Masse volumique absolue (t/m ³)	2.69
Masse volumique apparente (t/m ³)	1.71
Module de finesse du sable	3.34
Fiabilité du sable (%)	68.00

Le sable utilisé est grossier de par son module de finesse égale à 3.34.

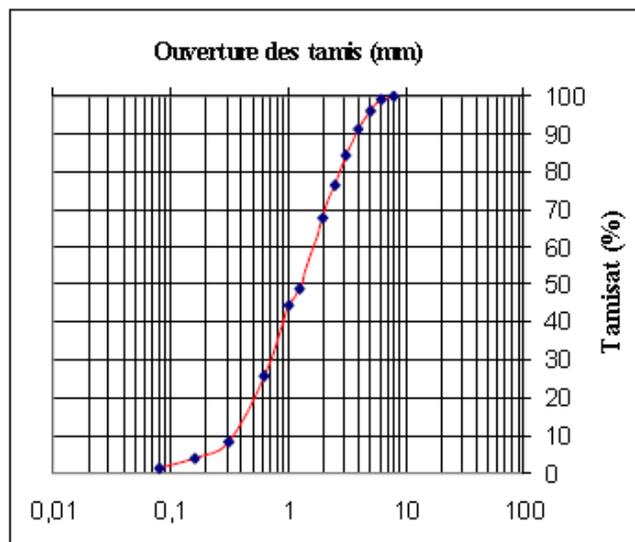


Figure IV.1 : Courbe granulométrique du sable 0/3 [67]

Nota : L'ajout du Bleu de Mytilène pour la propreté du sable : 0.5 ml/g.

IV.1.2.2 Gravier 8/15 et 15/25

Les graviers utilisés sont de nature silico-calcaire concassés provenant de la carrière dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau IV.4 : Caractéristiques physiques des graviers [67]

	Graviers 8/15	Graviers 15/25
Masse volumique absolue (t/m ³)	2.63	2.63
Masse volumique apparente (t/m ³)	1.46	1.42
Porosité intragranulaire (%)	1.50	1.34
Porosité intergranulaire (%)	41.76	41.80
Propreté superficielle (%)	0.43	0.40
Micro Deval « résistance » (%)	23.20	22.00
Coefficient « Los Angeles » (%)	26.00	25.00
Coefficient d'aplatissement (%)	14.00	8.00

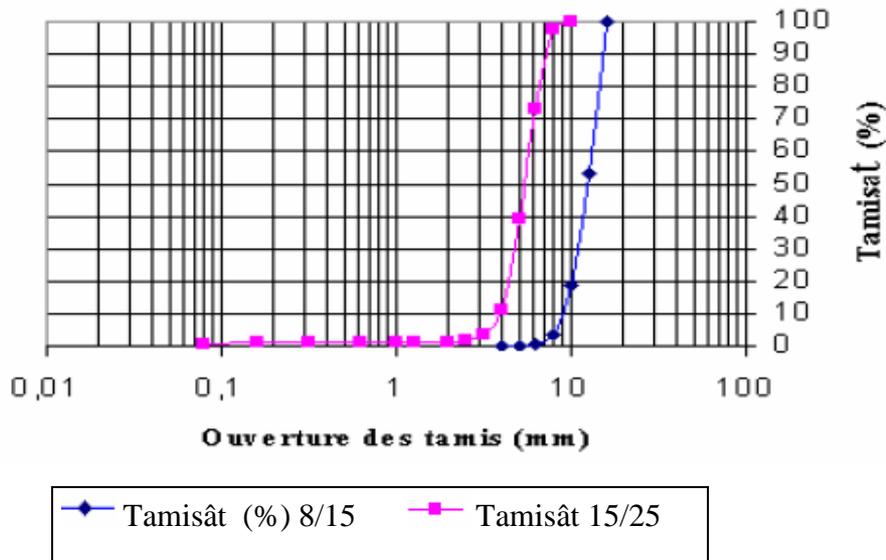


Figure IV.2 : Courbes granulométriques des graviers [67]

IV.2 Formulation du béton normalisé

La méthode utilisée est celle de « Faury dreux ».

La Consistance du béton est définie par son affaissement qui est de 9 Cm, les éprouvettes utilisées sont normalisées de dimension 16x32, ces dernières sont mises dans l’eau avant l’écrasement, soit à 7 ou à 28 jours.

IV.2.1 Composition du béton

La composition du béton en poids et en volume est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.5 : Composition du béton [67]

Composants	%	Volume matières sèches	Volume absolu composant	Densités absolues	Composant en kg/m ³	Densités apparentes	Composant en l/m ³
15/25	24	806	193.44	2.63	508.74	1.42	358.27
8/15	26	806	209.56	2.63	551.14	1.46	377.49
3/8	-	-	-	-	-	-	-
0/3	35.99	806	290.07	2.69	780.31	1.71	456.32
Ciment	14.01	806	113	3.10	350	3.10	113
Eau			194	1.00	194	1.00	194
Total	100	2124	1000.07	12.05	2384.19	8.69	1499.08

La quantité des constituants du béton normalisé pour 07 éprouvettes de 16x32 est donnée comme suit (tableau IV.6) :

$$Q = V \times \text{composant en kg (donné dans le tableau ci-dessus)}$$

Avec :

$$V : \text{volume de l'éprouvette donné par la formule suivante : } V = \pi r^2 \times 32.$$

Tableau IV.6 : Quantité des constituants du béton [67]

Composants	Volume en m ³	Composant en kg/m ³	Quantité des constituants en kg
15/25	0.045	508.74	22.90
8/15	0.045	551.14	24.80
0/3	0.045	780.31	35.11
Ciment	0.045	350	15.75
Eau	0.045	194	8.73

IV.2.3 Composition des bétons à haute performance « nanobétons »

Il est à signaler que pour des raisons diverses à savoir faute de moyens et de temps, la formulation de cette gamme de béton n'a pas pu être obtenue, c'est pourquoi les différentes images qu'on montrera prochainement sont tirées d'études faites par une multitude de chercheurs.

IV.3 Analyse par microscopie électronique à balayage « MEB »

Cette procédure de caractérisation s'applique principalement aux pâtes de ciment. Elle permet d'obtenir des informations sur la distribution spatiales des différentes phases de la pâte de ciment (porosité, anhydres, et hydrates).

Cette procédure peut aussi être utilisée pour caractériser d'un point de vue qualitatif le matériau « béton », elle permet alors de visualiser de manière comparative la microstructure de ce matériau.

IV.3.1 Description du dispositif expérimental

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à 0,2 μm ne peut être observé. Aussi l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement. Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

- La masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique ;
- Une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre
- les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes ;
- L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

- ❖ **À transmission** : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques dizaines de nanomètres).
- ❖ **À réflexion** : opère à la surface d'objets massifs.

Ces microscopes sont dits à balayage lorsque l'image est obtenue point par point (6 à 10 nm).

IV.3.1.1 Définition du « MEB »

Le microscope électronique à balayage (MEB en français SEM en anglais pour Scanning Electron Microscope) est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objet en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre (milliardième de mètre). La résolution d'un instrument de grossissement est défini par la taille minimale détectable par l'œil humain sur l'image produite par cet instrument. Ceci signifie qu'une image produite par un MEB permet de différencier distinctement deux points séparés de moins d'un nanomètre.

Depuis les années 60, le MEB est un instrument commercialisé pour les instituts de recherche dans le monde qui ont besoin de « voir » à l'échelle nanométrique. Aujourd'hui, un MEB coûte entre 150 000 euros et presque un million d'euros pour les modèles ultra perfectionnés avec les logiciels appropriés.

IV.3.1.2 Historique

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder aux Etats-Unis (1940). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

❖ Travaux préliminaires

L'histoire de la microscopie à balayage découle en partie des travaux théoriques du physicien allemand Hans Busch sur la trajectoire des particules chargées dans les champs électromagnétiques. En 1926, il a démontré que de tels champs pouvaient être utilisés comme des lentilles électromagnétiques établissant ainsi les principes fondateurs de l'optique électronique géométrique. Suite à cette découverte, l'idée d'un microscope électronique prit forme et deux équipes, celle de Max Knoll et Ernst Ruska de l'Université technique de Berlin envisagèrent de tester cette possibilité. Cette course a mené à la construction en 1932, par Knoll et Ruska, du premier microscope électronique en transmission.

❖ Développement du microscope électronique à balayage :

À la fin des années 1940, Charles Oatley, alors maître de conférence dans le département d'ingénierie de l'université de Cambridge au Royaume-Uni s'intéressa au domaine de l'optique électronique et décida de lancer un programme de recherche sur le microscope électronique à balayage, en complément des travaux effectués sur le microscope électronique à transmission par Ellis Cosslett, également à Cambridge dans le département de physique. Un des étudiants de Charles Oatley, Ken Sander, commença à travailler sur une colonne pour MEB en utilisant des lentilles électrostatiques mais il dut s'interrompre un an après en raison de la maladie. C'est Dennis McMullan qui reprit ces travaux en 1948. Charles Oatley et lui-même construisirent leur premier MEB (appelé SEM1 pour *Scanning Electron Microscope 1*) et en 1952, cet instrument avait atteint une résolution de 50 nm mais ce qui était le plus important était qu'il rendait enfin ce stupéfiant effet de relief, caractéristique des MEB modernes.

En 1960, l'invention d'un nouveau détecteur par Thomas Eugene Everhart et RFM Thornley va accélérer le développement du microscope électronique à balayage : détecteur Everhart-Thornley. Extrêmement efficace pour collecter les électrons secondaires ainsi que les électrons rétrodiffusés, ce détecteur va devenir très populaire et se retrouver sur presque chaque MEB.

Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement de la MEB, et ont conduit en 1965 à la commercialisation par *Cambridge Instrument Co* des premiers microscopes à balayage. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 et 20 nanomètres.

IV.3.2 Préparation des échantillons

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons. On distingue deux types d'échantillons :

- Un objet massif de petite taille peut être introduit dans la chambre du microscope, à condition bien sûr qu'il soit conducteur car il est inimaginable de métalliser une pièce de collection
- Un prélèvement effectué sans pollution, poli et nettoyé.

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 Cm. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, etc.) doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or. Cependant cette couche métallique, du fait de son épaisseur, va empêcher la détection de détails très petits. On peut donc utiliser un faisceau d'électrons de plus basse énergie qui évitera de charger l'échantillon (et donc de perdre de la visibilité), la couche métallique ne sera alors plus nécessaire.

IV.3.2.1 Préparation de l'échantillon du béton normalisé

- **Essai d'écrasement des éprouvettes**
 - L'écoulement du béton a été réalisé en date du 03/05/2011.
 - Date d'écrasement : 31/05/2011.

- Eprouvette 1 : $M_1 = 15\,500\text{ g}$
- Eprouvette 2 : $M_2 = 15\,600\text{ g}$
- Eprouvette 3 : $M_3 = 15\,600\text{ g}$

- Les forces appliquées sont : $F_1 = 560\text{ KN}$, $F_2 = 600\text{ KN}$, $F_3 = 630\text{ KN}$.
- La lecture se fera sur la presse à béton à 3000 kN.

On a : $R_c = F/S$ avec $S = \pi r^2 = \pi (16/2)^2 = 200\text{ Cm}^2$.

Après calcul, on obtient : $R_{c_1} = 28\text{ MPa}$, $R_{c_2} = 30\text{ MPa}$, $R_{c_3} = 31.5\text{ MPa}$.

Au final, la résistance à la compression du béton normalisée à 28 jours est de 30 MPa.

Après l'essai d'écrasement, plusieurs échantillons du béton sont prêts à être lavés, séchés, et polis.

La dimension des échantillons ne doit pas dépasser 4 Cm de diamètre et 10 mm d'épaisseur compte tenue de l'appareillage. Pour cela, les échantillons sont découpés par sciage en utilisant comme liquide de refroidissement une solution d'éthanol saturée en hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 . Cette procédure permet d'éviter la dissolution des hydrates ainsi que l'hydratation des grains anhydres résiduels.

➤ Opération de polissage

Cette opération est effectuée à l'aide d'une polisseuse de marque « KNUTH-ROTOR 2 STRUERS » made in DENMARK, un abrasif diamanté adéquat est réalisé jusqu'au micromètre afin d'atteindre l'état de surface recherchée, le papier abrasif utilisé est : P # 120, P # 220, P # 280, P # 400, P # 800, P # 1000, et P # 1200 (1200 grains de silicone par unité de surface).

Une fois nettoyé, séché, rendu conducteur, l'échantillon est prêt à être monté sur le porte-objet est placé dans la chambre d'observation.

IV.3.3 Principe du « MEB »

Vous avez sans doute déjà vu de jolies images noir et blanc en trois dimensions prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage mais comment fonctionne cet instrument ?

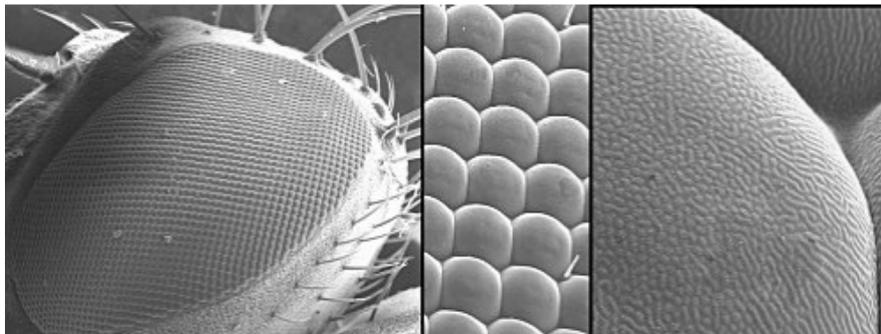


Figure IV.3 : Un œil de mouche grossi 100, 1000 et 10 000 fois à l'aide d'un MEB [73]

Le MEB n'utilise plus de la lumière comme vecteur pour « voir » mais un faisceau d'électrons comme son nom le laisse suggérer car la longueur d'onde des faisceaux d'électron est beaucoup plus petite que celle des photons. De plus, le rayon d'un faisceau d'électron peut avoisiner le nanomètre. Les MEB ont une résolution

(capacité à distinguer des détails fins) qui se situe entre 0.4 et 20 nm (soit 500 fois plus que le meilleur microscope optique réalisé).

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.



Figure IV.4 : Un MEB commercialisé par Hitachi [73]

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau.

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).

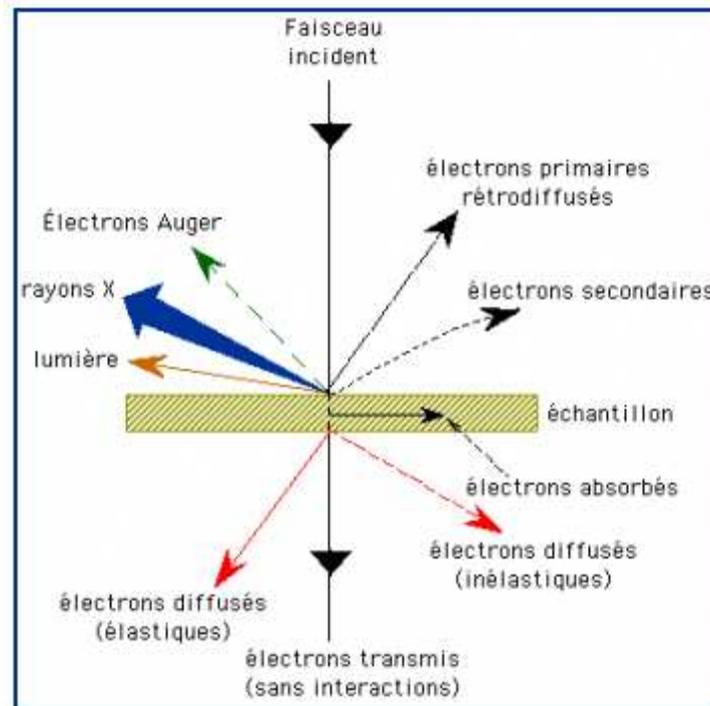


Figure IV.5 : Illustration de l'ensemble des inclusions sur une surface de rupture [68bis]

Par conséquent, le principe général est en somme assez simple : l'échantillon à observer est balayé par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faibles énergies qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi il fournit des images en noir et blanc où chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté.

Un MEB est constitué par les éléments suivants :

- Un canon à électron qui envoie un faisceau d'électrons (source d'électrons primaires) ;
- Une lentille magnétique qui focalise les électrons comme peut le faire une lentille optique avec la lumière de manière à obtenir un faisceau très fin et focalisé ;
- Des bobines de balayage permettant de balayer la surface de l'échantillon à observer avec le faisceau d'électrons. Ces bobines sont positionnées perpendiculairement de manière à faire parcourir des lignes au faisceau de la même façon que dans une télévision ;
- Une pompe à vide permettant de faire le vide dans l'enceinte où se trouve l'échantillon. En effet, pour obtenir une mesure précise, il est important de faire le vide dans l'enceinte (environ 10^{-3} Pascal) ;
- Un détecteur permettant de détecter les électrons secondaires. Celui d'Everhart-Thornley est généralement utilisé. Les électrons secondaires sont « captés » grâce à un champ électrique positif d'environ 500 Volts de

manière à diriger les électrons vers un scintillateur convertissant ces derniers en photons. Les photons ainsi produits sont envoyés vers un photomultiplicateur via une fibre optique pour retransformer les photons en un nombre important d'électrons qui sera mesurable par un dispositif électronique classique. Ce type de détecteur est utilisé pour faire de l'imagerie en électron secondaire mais il existe d'autres types d'imagerie comme l'imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés « EBSD » en l'imagerie en courant d'échantillon « EBIC ».

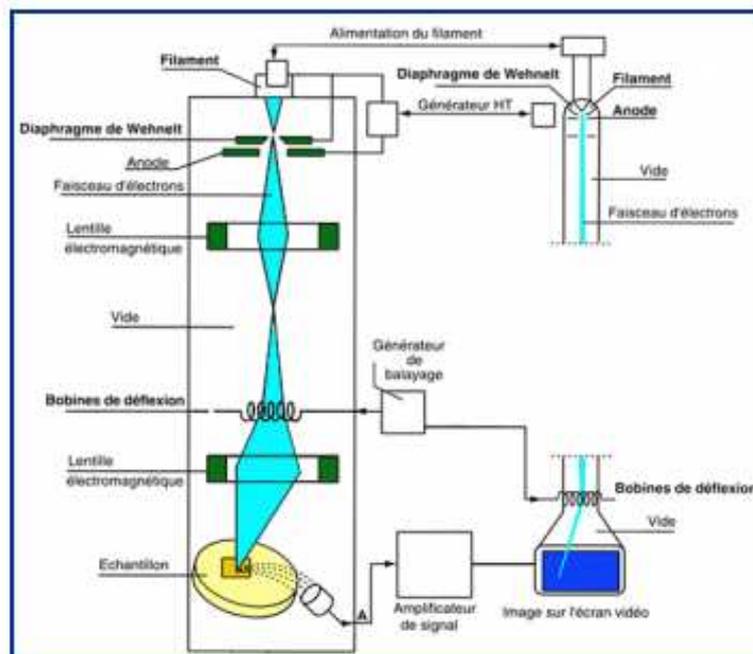


Figure IV.6 : Fonctionnement du microscope à balayage [68bis]

Le microscope utilisé est un Philips possédant 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue présente 2 pics :

- 1 pic de faible énergie (< 50 eV) : c'est le pic des électrons secondaires
- 1 pic de forte énergie (> 50 eV) : c'est le pic des rétrodiffusés.

IV.3.3.1 Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

En microscopie optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X que l'on définira ci-dessous. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

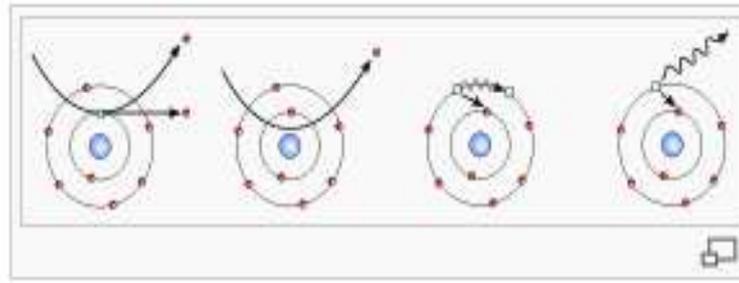


Figure IV.7 : Interaction électron-matière [75]

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (**Figure 7**) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

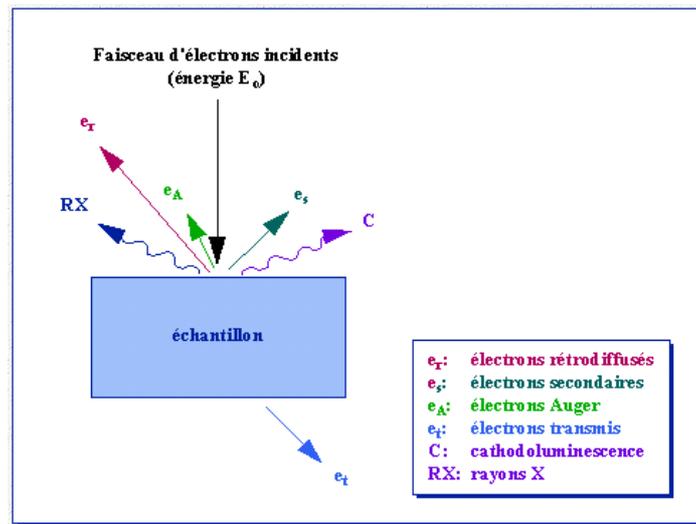


Figure IV.8 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [74]

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

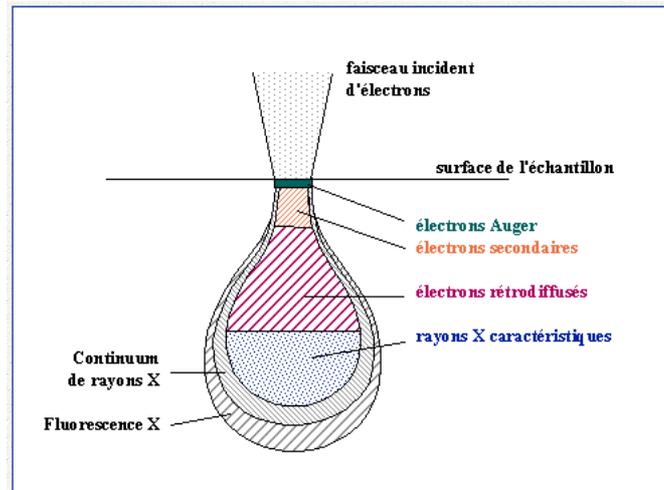


Figure IV.9 : Poire de diffusion [74]

❖ Emission d'électrons secondaires

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques. En d'autre terme, lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

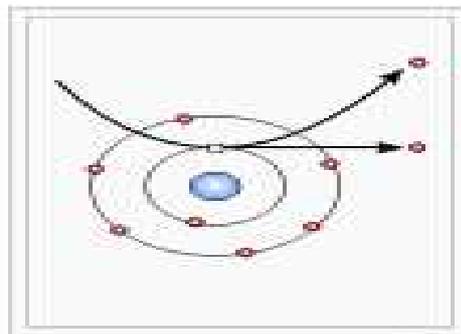


Figure IV.10 : Electron secondaire [75]

Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase (électrons rétrodiffusés).

❖ Emission d'électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (**en anglais** *back-scattered electrons*) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique

avec les atomes de l'échantillon . Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.

Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre.

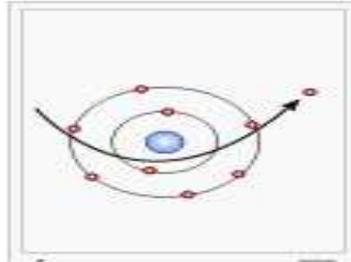


Figure IV.11 : Electron rétrodiffusé [75]

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

❖ Emission de rayons X (ou photons X) :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ils sont recueillis et classés suivant leurs énergies ou leurs longueurs d'onde pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Autrement dit, l'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

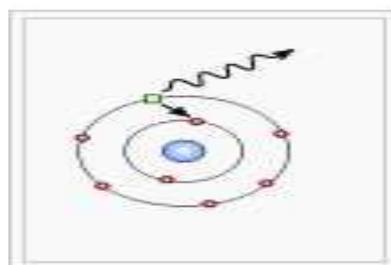


Figure IV.12 : Rayon X [75]

❖ Emission d'électrons Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie. Ce sont des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie. On parle alors d'« analyse Auger » ou de « spectrométrie Auger ». Le niveau de vide des microscopes électroniques Auger doit être bien meilleur que pour les MEB ordinaires, de l'ordre de 10^{-10} Torr.

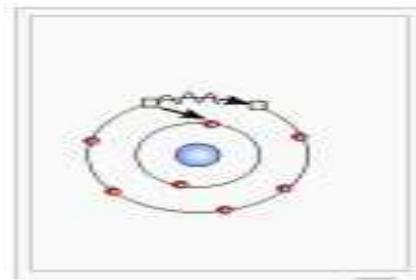


Figure IV.13 : Electron Auger [75]

❖ Cathodoluminescence

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

❖ Canalisation d'électrons

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

La **figure 14** montre un spectre de distribution d'énergie selon le type d'électron émis.

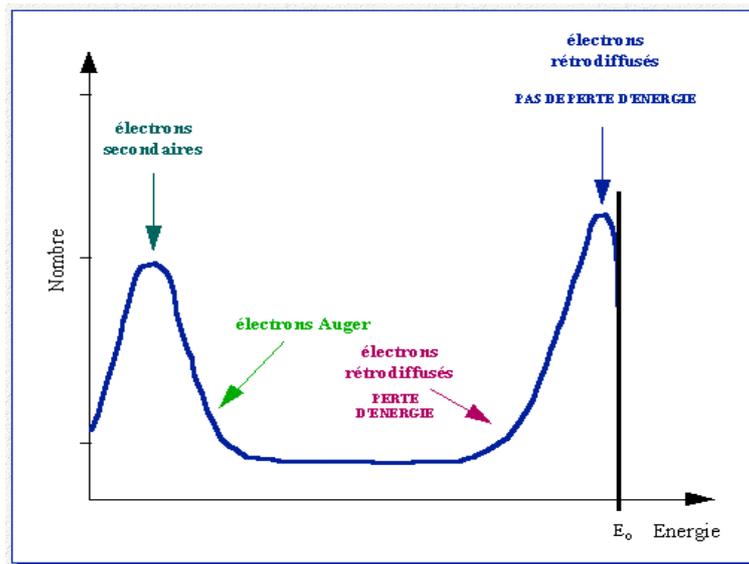


Figure IV.14 : Représentation schématique de l'énergie de distribution des électrons émis par un échantillon [74]

IV.3.3.2 Instrumentation

1) Canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (généralement entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode (**figure 15**).

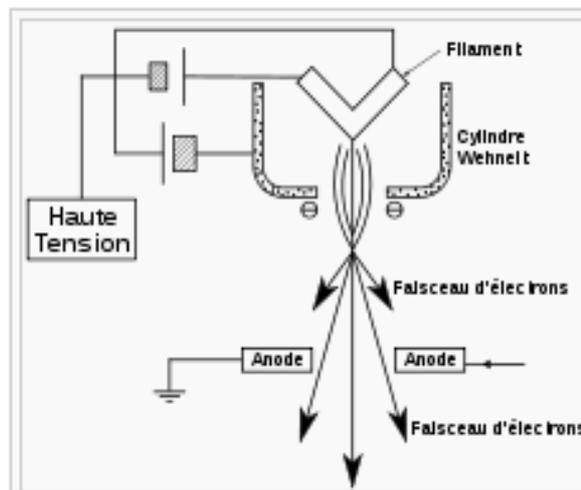


Figure IV.15 : Canon à électrons [75]

2) La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau (**figure 16**).

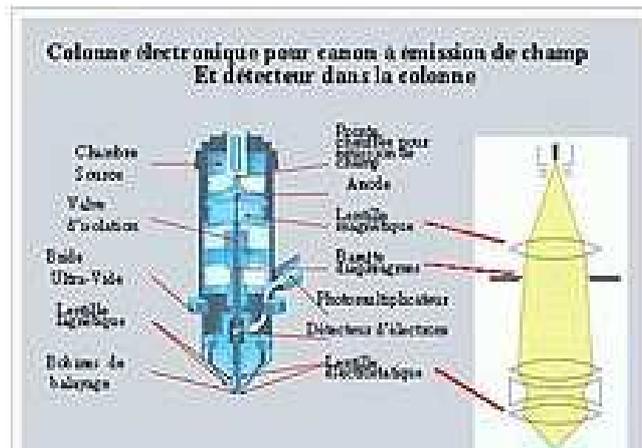


Figure IV.16 : Colonne électronique [75]

3) Détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6 .

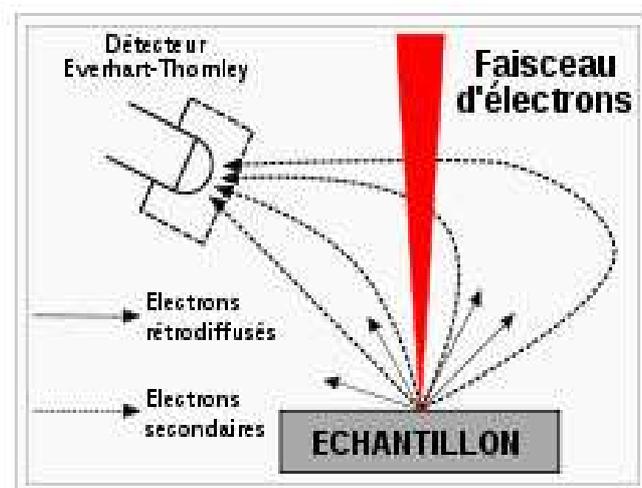


Figure IV.17 : Détecteur Everhart-Thornley avec une tension positive [75]

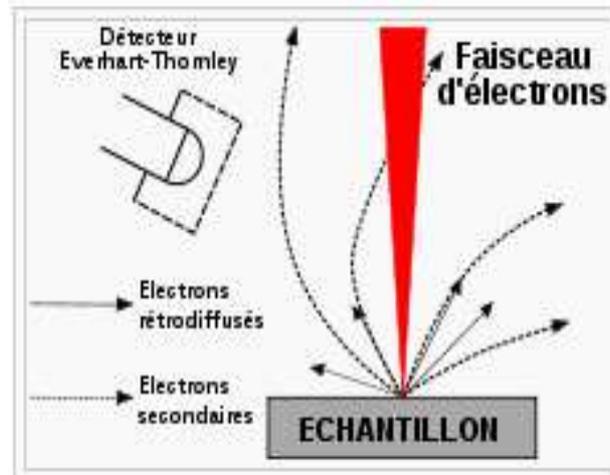


Figure IV.18 : Détecteur Everhart-Tornley avec une tension négative [75]

4) Détecteur d'électrons rétrodiffusés

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet 2 modes de fonctionnement :

- A+B : mode composition

Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

- A-B : mode topographique

Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

5) Détecteur de rayons X

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X.

Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

6) Formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

IV.3.3.3 Différents types d'imageries

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées.

❖ Imagerie en électrons secondaires

Dans le mode le plus courant, un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons en une luminosité sur un écran de type télévision. En balayant la surface, on relève les variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief. La couleur (noir et blanc) sur la micrographie obtenue est une reconstruction par un système électronique et n'a rien à voir avec la couleur de l'objet.

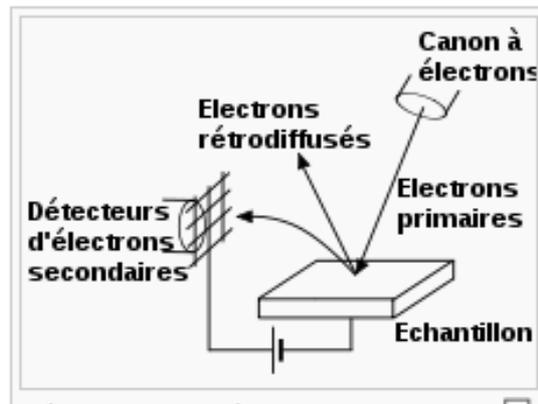


Figure IV.19 : Détecteur d'électrons secondaires [75]

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm). De fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus « lumineuse » qu'un plat). Cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté ; les électrons provenant des faces situées « dos » au détecteur sont réfléchis par la surface et arrivent donc en plus petite quantité au détecteur, créant un effet d'ombre.

❖ Imagerie en électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers apparaissant en plus sombre.

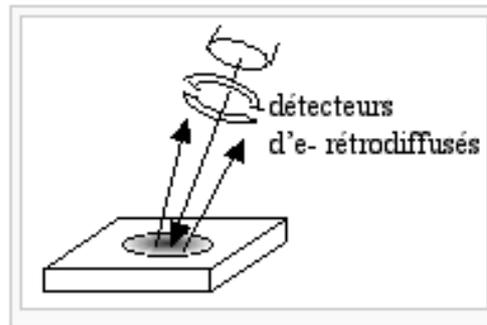


Figure IV.20 : Détecteur (BSE) d'électrons rétrodiffusés [75]

Le contraste topographique obtenu dépendra essentiellement du type de détecteur et de sa position. Dans le cas d'un détecteur annulaire placé dans l'axe du faisceau primaire, au-dessus de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés seront redirigés vers le haut de la colonne : le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc « plate ».

❖ **Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés :**

Comme toute particule élémentaire, les électrons ont un comportement corpusculaire et ondulatoire. Ce mode d'imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (plus connu sous le nom d'EBSD pour *Electron BackScatter Diffraction* en anglais) utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique. Elle est particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins. Elle permet de déterminer l'orientation des différents grains dans un matériau polycristallin et l'identification des phases d'une cristallite dont la composition a préalablement été faite par spectrométrie X.

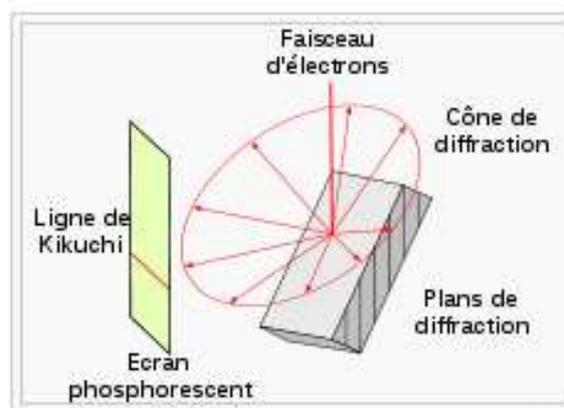


Figure IV.21 : Principe de l'EBSD [75]

Avec cette méthode et du fait de la grande inclinaison de l'échantillon, la résolution spatiale est très asymétrique : de l'ordre de 1 μm latéralement mais de l'ordre de 50 à 70 μm longitudinalement.

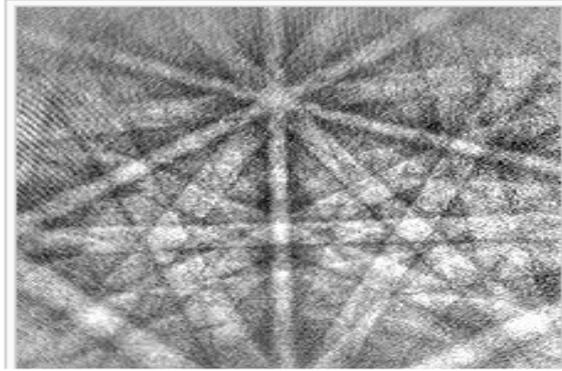


Figure IV.22 : Cliché de diffraction obtenu par EBSD [75]

❖ Imagerie en courant d'échantillon

Le principe de l'imagerie en courant d'échantillon (en anglais EBIC pour *Electron Beam Induced Current* ou *Courant Induit par un Faisceau Électronique*) est différent des précédents modes de fonctionnement car il n'est pas basé sur une analyse des particules éventuellement réémises par la matière mais sur une mesure du courant transmis par l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est bombardé par un certain flux d'électrons incidents, environ 50 % de ces éléments sont réémis sous forme d'électrons rétrodiffusés et 10 % sous forme d'électrons secondaires. Le reste du flux d'électrons se propage à travers l'échantillon jusqu'à la Terre. En isolant l'échantillon on peut canaliser ce courant et en l'amplifiant, on peut l'utiliser pour créer une image de la structure de l'échantillon : c'est le principe de l'imagerie en courant d'échantillon (figure 23).

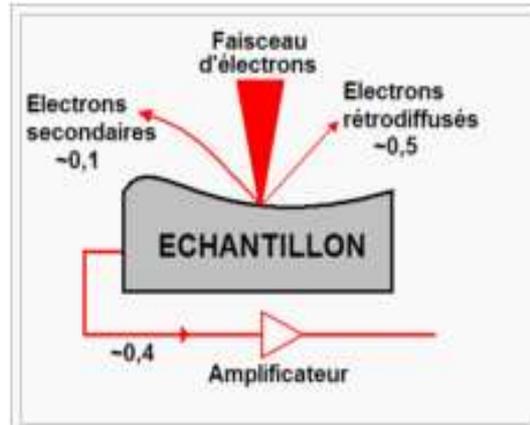


Figure IV.23 : Principe du courant d'échantillon [75]

Le courant induit au sein de l'échantillon est particulièrement sensible à un éventuel champ électrique. La technique par courant d'échantillon est principalement utilisée pour représenter des régions où le potentiel électrique varie.

L'imagerie en courant d'électrons est particulièrement adaptée pour repérer des défauts (par exemple un défaut ponctuel) d'un réseau cristallin qui apparaissent alors sous la forme de points ou de lignes noirs, une hétérogénéité de dopage.

➤ Mesure sous vide partiel, microscope environnemental (ESEM)

Si un échantillon est peu conducteur (par exemple le verre ou les plastiques), des électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation. On dit alors que l'échantillon charge. Il peut être alors intéressant de fonctionner avec un vide partiel, c'est-à-dire une pression de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre 10^{-3} à 10^{-4} Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz (azote principalement) engendrés par le faisceau incident. L'observation est alors possible par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée, contrairement au détecteur d'électrons secondaires du type Everheart-Thornley. L'analyse X dans ce mode reste possible.

Depuis les années 1980, le microscope environnemental connu aussi par l'acronyme ESEM (environmental scanning electron microscope) est caractérisé par un vide de la chambre objet de plusieurs kilos Pascals, ce qui permet l'observation d'échantillons hydratés où l'eau est maintenue en phase liquide au-dessus de 0 °C.

IV.3.4 Résultat et discussion

Comme on l'a indiqué précédemment, le principe de la microscopie électronique à balayage « MEB » consiste à déplacer un faisceau d'électrons de haute énergie et très focalisé suivant une série de lignes parallèles sur la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction du faisceau d'électrons avec la surface induit différents phénomènes.

Pour cette caractérisation, les images ci-dessous sont obtenues en utilisant la technique des électrons secondaires et celle des rétrodiffusés sur les surfaces polies qui permet de visualiser un contraste de composition ou de numéro atomique pour les électrons rétrodiffusé et la microstructure ou la surface de l'échantillon pour les secondaires. En effet, le taux d'émission des électrons rétrodiffusés augmente notablement en fonction du numéro atomique de la cible. Cela explique les différences de niveaux de gris dans l'image obtenue de la surface d'un échantillon de béton poli. Les phases « lourdes » apparaissent plus claires que les phases « légères ». La discrimination entre les différentes phases de la pâte de ciment repose sur le numéro atomique. Le numéro atomique moyen d'une phase correspond à celui des éléments constitutifs pondérés par leur proportion relative. Ainsi, les taches très claires voire blanches, représentent les grains anhydres, les zones plus foncées (grises) correspondent aux hydrates et les surfaces noires caractérisent les vides.

IV.3.4.1 Visualisation des échantillons par microscopie :

Les échantillons ainsi préparés peuvent être observés au microscope électronique à balayage « MEB » en respectant la procédure suivante :

➤ Conditions optimales de réglage du microscope

- Détecteur d'électrons rétrodiffusés ;
- Détecteur d'électrons secondaires ;

- Tension d'accélération des électrons : 20 kV ;
- Grossissement : 25 à 5000x.

Une analyse structurale des bétons a montré que leurs propriétés mécaniques sont étroitement liées à la présence de défauts de structure. Plusieurs types de défauts se différenciant par leur taille peuvent être observés dans ces bétons.

A l'échelle la plus faible, on observe le défaut dit de microporosité du béton, il s'agit de pores, dits capillaires, issus des espaces inter granulaires initialement présents dans la pâte fraîche. Leur taille varie entre 50 nm et quelques μm .

A l'échelle suivante, on observe les défauts de microfissuration. Ils s'agissent de microfissures présentant des ouvertures allant de 1 à quelques centaines de μm . Elles sont non coalescentes, c'est-à-dire qu'elles ne forment pas un chemin continu à travers la structure. Elles sont principalement dûes au caractère hétérogène du béton. Les granulats présentant des propriétés mécaniques et physiques différentes de celle du liant/ciment. Elles apparaissent lors de chargement mécanique. Ce type de défaut est un responsable majeur des faibles propriétés mécanique du béton en traction et de son caractère fragile.

A la dernière échelle, on observe les défauts de macro fissurations. L'ouverture de ces fissures varie de quelques centaines de μm à quelques mm. Ces fissures sont coalescentes.

On peut également observer des défauts majeurs de taille millimétrique qui sont dûes à la mauvaise préparation du béton (air occlus, défauts de remplissage,...).

Avant de vous présenter les images obtenues par « MEB » de la microstructure des différents échantillons de béton normalisé, autoplaçant, béton contenant de la pouzolane, béton fibré à ultra haute performance, béton à fumée de silice, et enfin les nanobétons, notre curiosité nous a commandé d'aller plus dans les détails en prenant connaissance de la microstructure de certains constituants du béton à savoir sable, granulat et ciment. La morphologie de ces constituants est indiquée dans les images ci-contre :

1) Sable 0/3

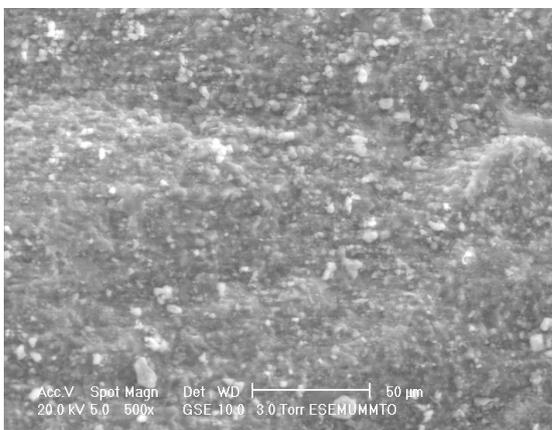


Figure IV.24a : Sable 0/3
Grossissement 500x

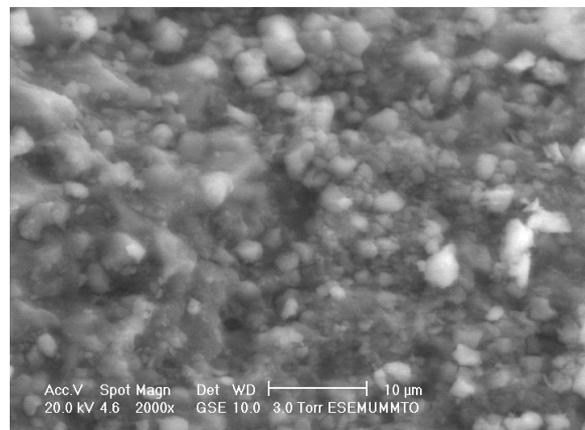


Figure IV.24b : Sable 0/3
Grossissement 2000x

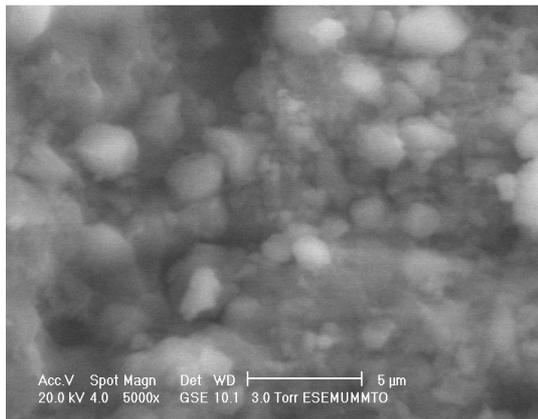


Figure IV.24c : Sable 0/3
Grossissement 5000x

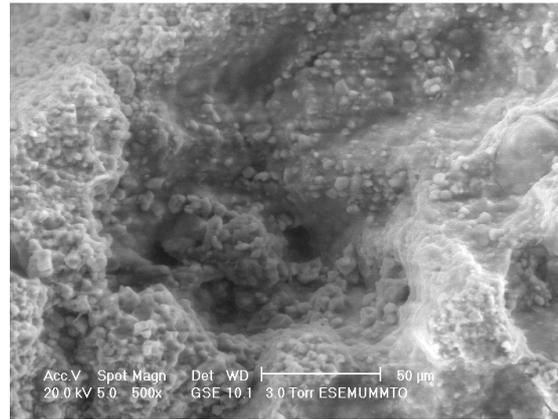


Figure IV.24d : Sable 0/3
Grossissement 500x

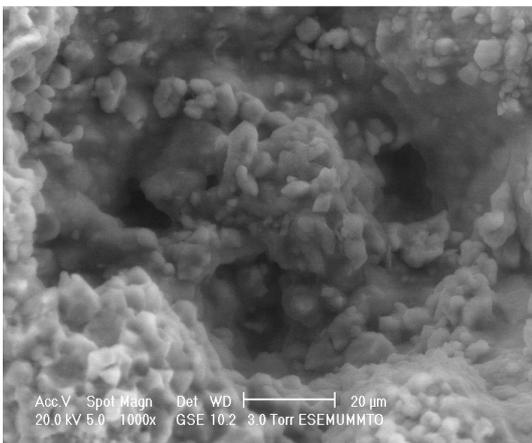


Figure IV.24e : Sable 0/3
Grossissement 1000x

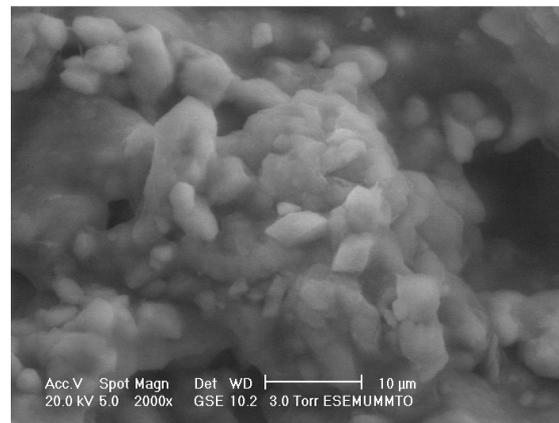


Figure IV.24f : sable 0/3
Grossissement 2000x

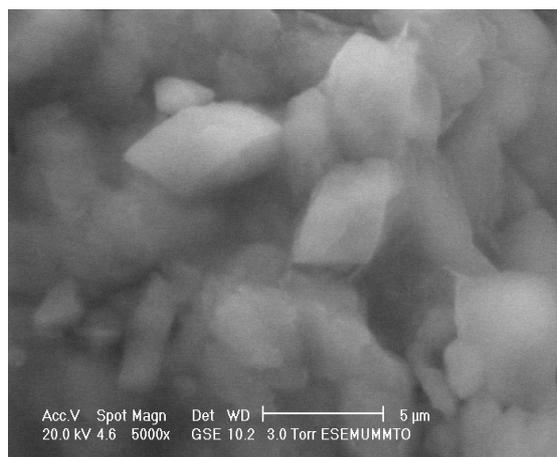
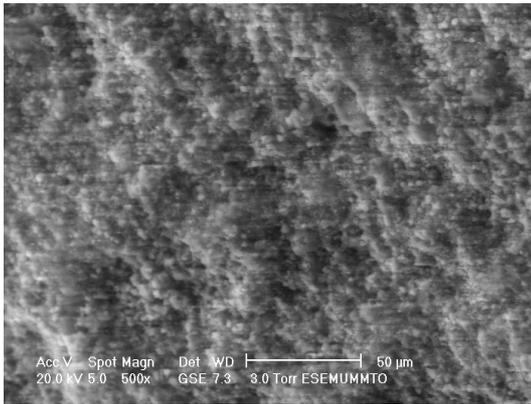
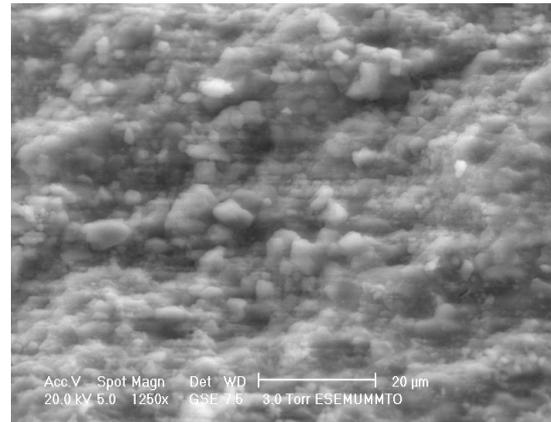


Figure IV.24g : Sable 0/3
Grossissement 5000x

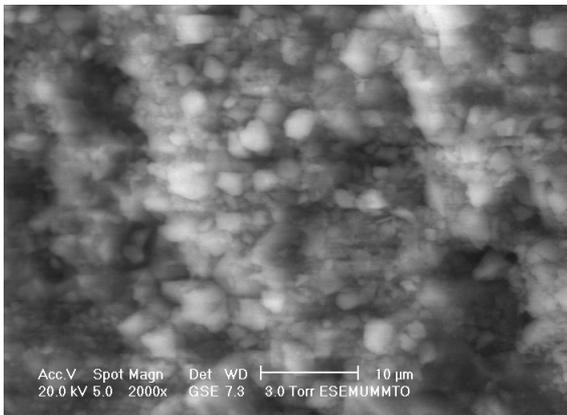
2) Granulat 3/8 :



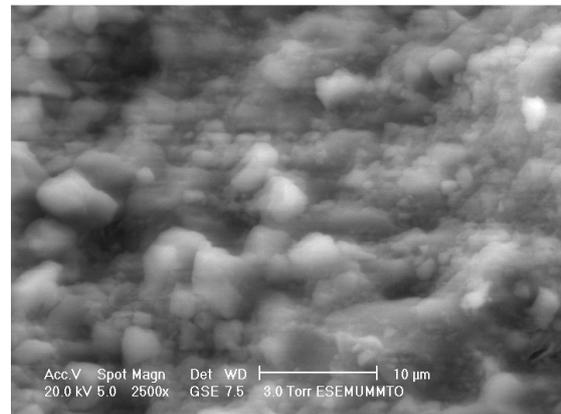
**Figure IV.25a : Granulat 3/8
Grossissement 500x**



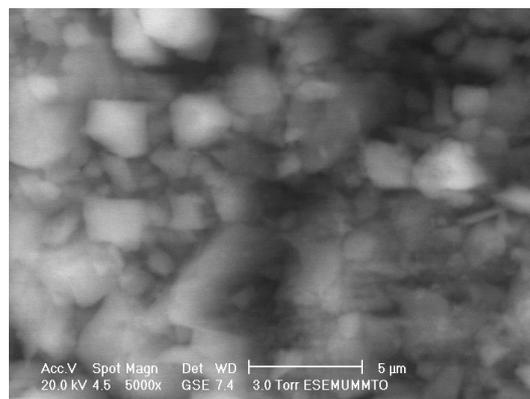
**Figure IV.25b : Granulat 3/8
Grossissement 1250x**



**Figure IV.25c : Granulat 3/8
Grossissement 2000x**



**Figure IV.25d : Granulat 3/8
Grossissement 2500x**



**Figure IV.25e : Granulat 3/8
Grossissement 5000x**

3) Granulat 8/15 :

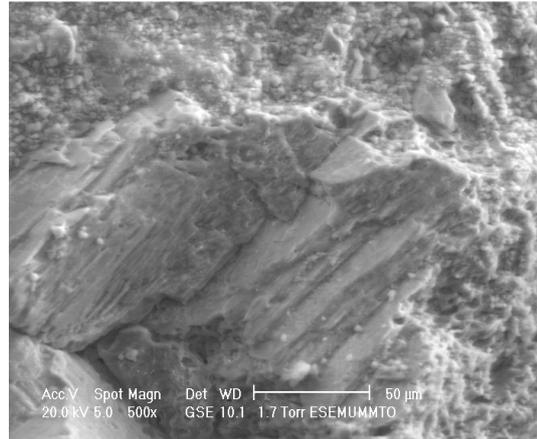


Figure IV.26a : 8/15
Grossissement 500x

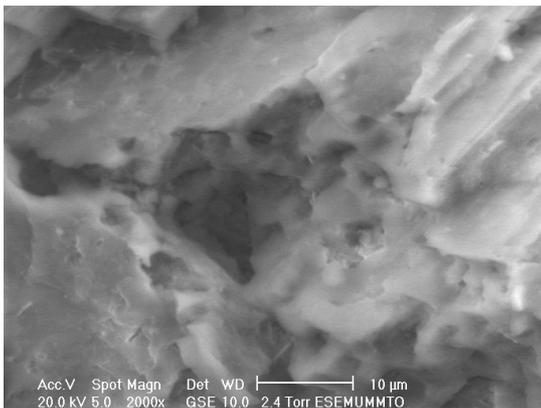


Figure IV.26b : Granulat 8/15
Grossissement 2000x

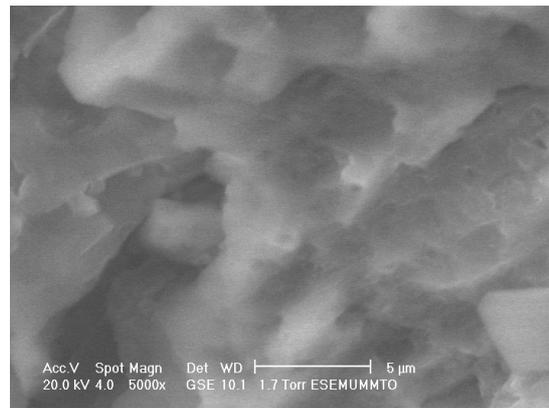


Figure IV.26c : Granulat 8/15
Grossissement 5000x

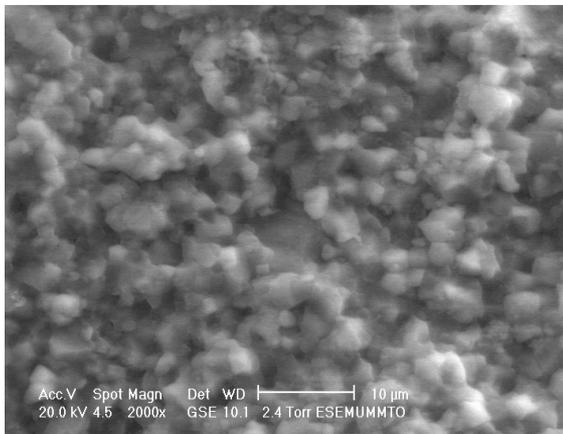


Figure IV.26d : Granulat 8/15
Grossissement 2000x

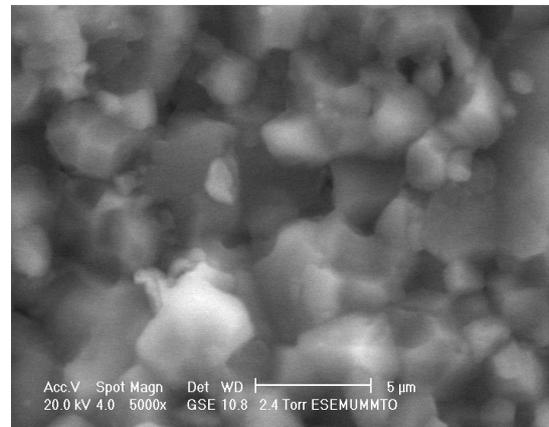


Figure IV.26e : Granulat 8/15
Grossissement 5000x

4) Granulat 15/25 :

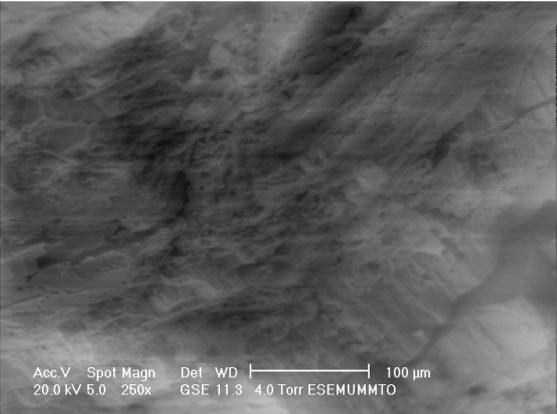


Figure IV.27a : Granulat 15/25
Grossissement 250x

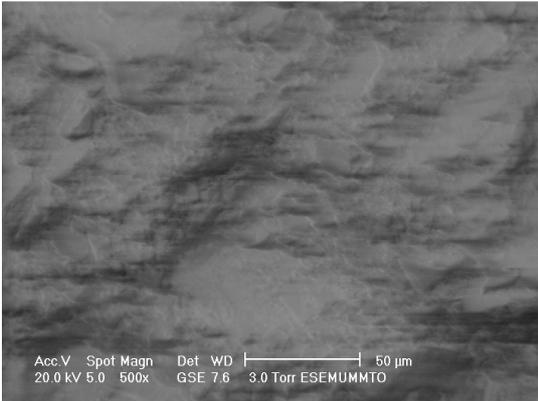


Figure IV.27b : Granulat 15/25
Grossissement 500x

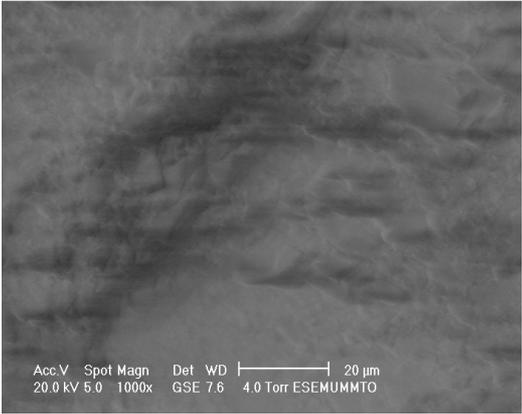


Figure IV.27c : Granulat 15/25
Grossissement 1000x

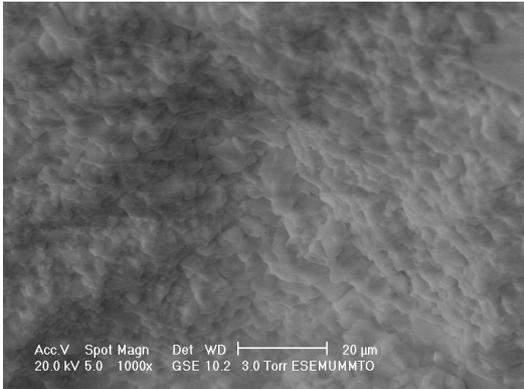


Figure IV.27d : Granulat 15/25

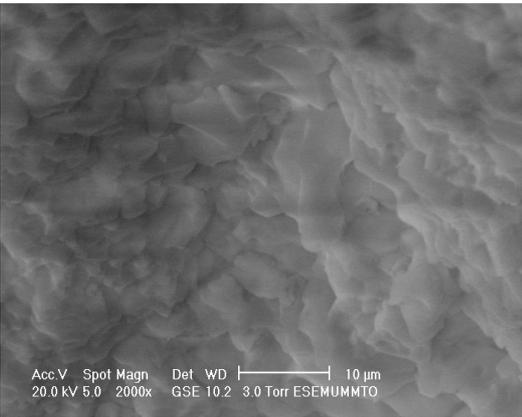


Figure IV.27e : Granulat 15/25
Grossissement 2000x

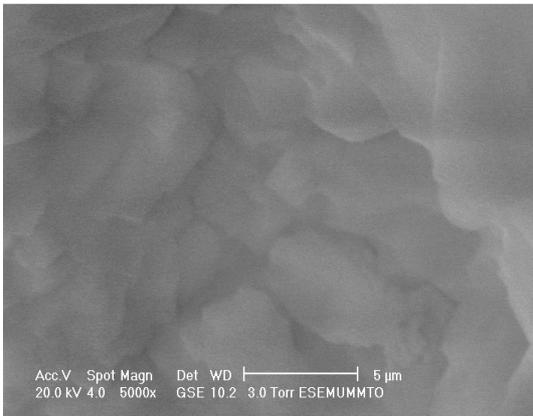


Figure IV.27f : Granulat 15/25
Grossissement 5000x

5) Ciment CPJ 42.5 :

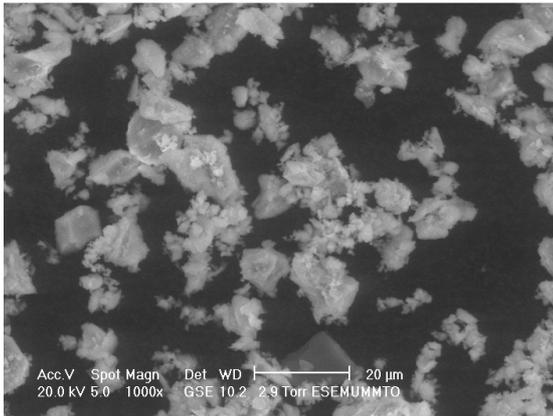


Figure IV.28a : Ciment CPJ 42.5
Grossissement 1000x

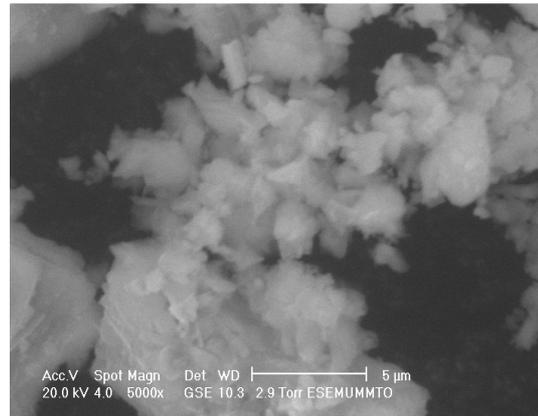


Figure IV.28b : Ciment CPJ 42.5
Grossissement 5000x

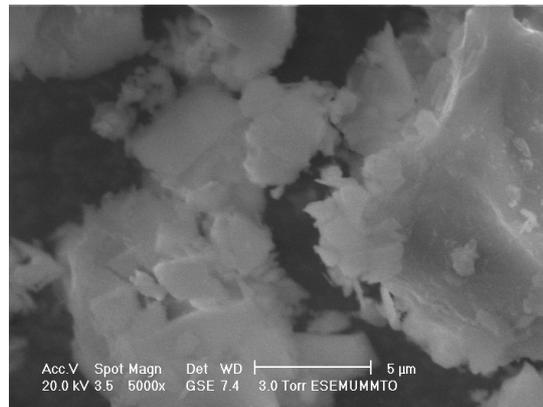


Figure IV.28c : Ciment CPJ 42.5
Grossissement 5000x

Nous présentons quelques images illustrant les résultats obtenus après observation au « MEB », nous les classons par type de béton utilisé.

6) Béton normalisé

Les figures ci-contre montrent la surface de l'échantillon de référence « béton normalisé » en électrons secondaires.

Aux premiers grossissements de 25 à 500x, aucune structure notable n'est visible. La structure est constituée d'une masse homogène de pâte de ciment percée de pores ouverts, les rayures visibles sur la **figure 29 g** sont dues à des irrégularités de la surface.

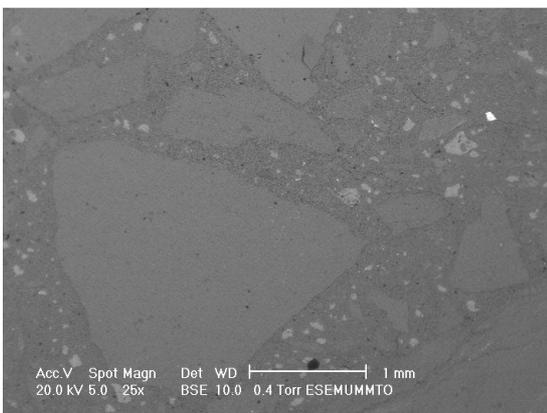
Par contre, aux grossissements plus élevés de 1000 à 1500x, les particules de sable sont parfois détectables, mais aucun cristal de portlandite n'apparaît en surface.

Les échantillons de béton normalisé présentent une porosité importante qui se traduit par la présence de points noirs sur la **figure 29h**. (Air occlus).

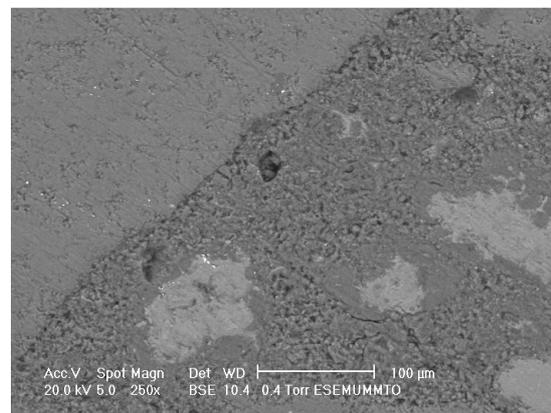
Sur l'échantillon de la **figure 29f** un réseau de microfissuration est visible. Les microfissurations sont plus nettes et probablement dûes au retrait.

En outre, on peut observer sur la **figure 29g** l'apparition d'une surface lamellaire liée aux grains, il serait intéressant de connaître la nature de ces lamelles pour savoir si ça a tendance à renforcer ou fragiliser l'échantillon du béton.

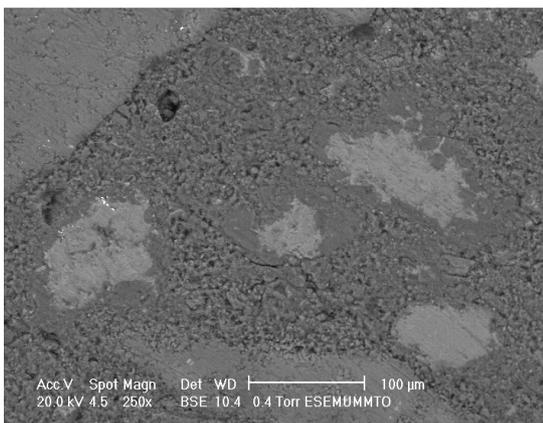
D'une manière générale, on remarque une mauvaise adhésion à l'interface ciment granulats, mais celle-ci est assez bonne entre la pate cimentaire et la partie en blanc se trouvant sur le ciment.



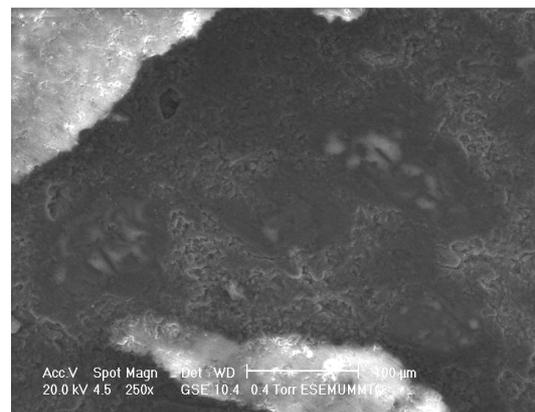
**Figure IV.29a : Béton normalisé
Grossissement 25x**



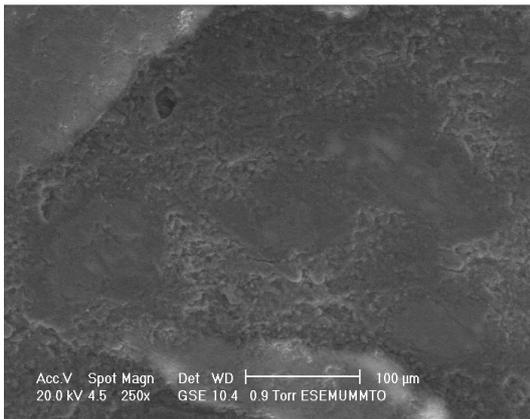
**Figure IV.29b : Béton normalisé
Grossissement 250x**



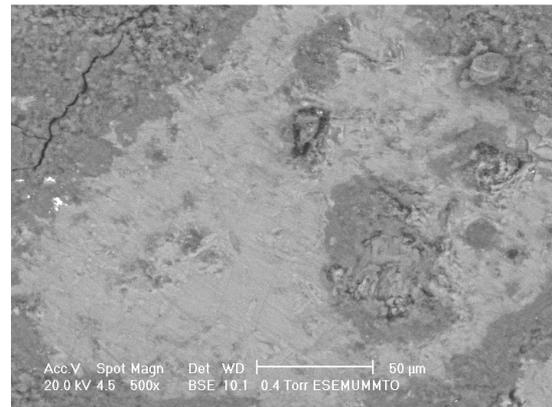
**Figure IV.29c : Béton normalisé
Grossissement 250x**



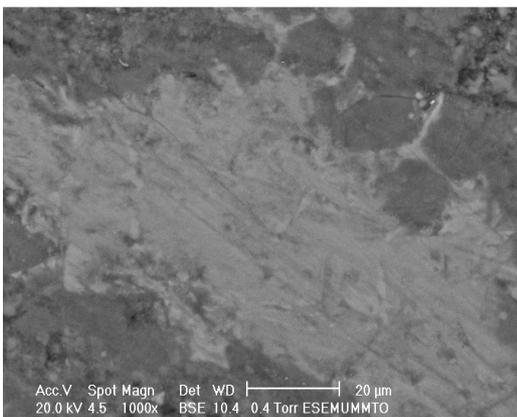
**Figure IV.29d : Béton normalisé
Grossissement 250x**



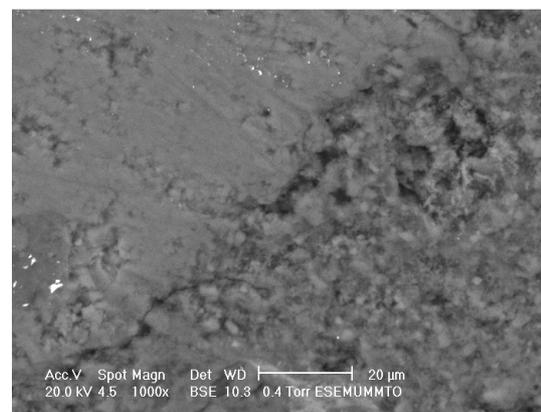
**Figure IV.29e : Béton normalisé
Grossissement 250x**



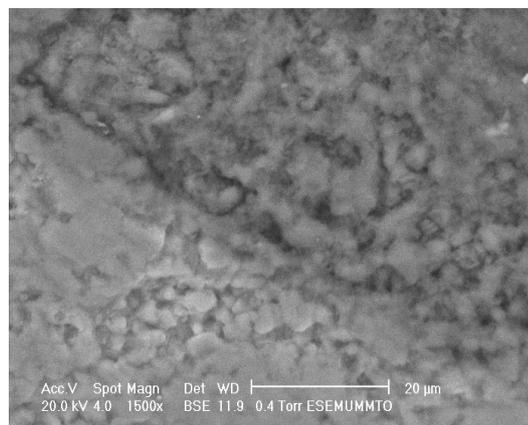
**Figure IV.29f : Béton normalisé
Grossissement 500x**



**Figure IV.29g : Béton normalisé
Grossissement 1000x**



**Figure IV.29h : Béton normalisé
Grossissement 1000x**



**Figure IV.29i : Béton normalisé
Grossissement 1500x**

7) Béton autoplaçant « BAP »

A partir de ces grossissements, on observe une distribution de la taille des pores différente (**figure 30 d**) entre le béton autoplaçant et le béton normalisé, avec des pores supplémentaires pour le béton normalisé. Ce qui indique une zone moins dense et plus perméable de la microstructure des bétons ordinaires.

De ce fait, on remarque aussi une très bonne adhérence à l'interface ciment granulat (**figure 30 g**), elle est pratiquement parfaite par rapport à celle du béton normalisé, comme on peut « voir » des arrachements de matières dûs à l'opération de polissage, ou évaporation d'eau, ou bien de l'air dans l'échantillon.

A l'intérieur du grain, on constate une certaine homogénéité entre les grains du sable et le ciment. De plus, les additions minérales comme les fillers calcaires conduisent à une densification de la microstructure pour un même rapport E/C qu'un béton normalisé, cela à pour effet de réduire la porosité de l'auréole de transition. Toutes ces modifications améliorent les propriétés de transfert et donc de la durabilité des bétons autoplaçants.

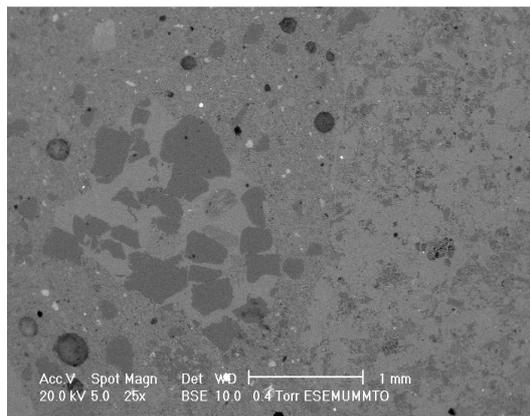


Figure IV.30a : BAP
Grossissement 25x

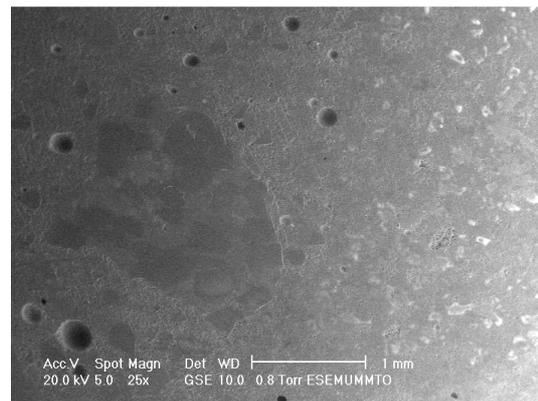


Figure IV.30b : BAP
Grossissement 25x

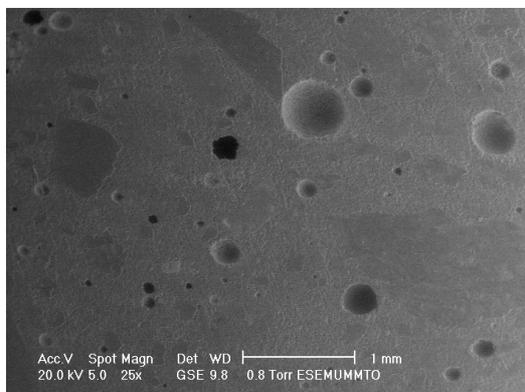


Figure IV.30c : BAP
Grossissement 25x

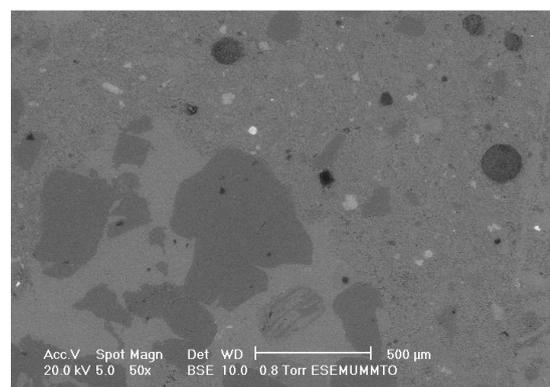


Figure IV.30d : BAP
Grossissement 50x

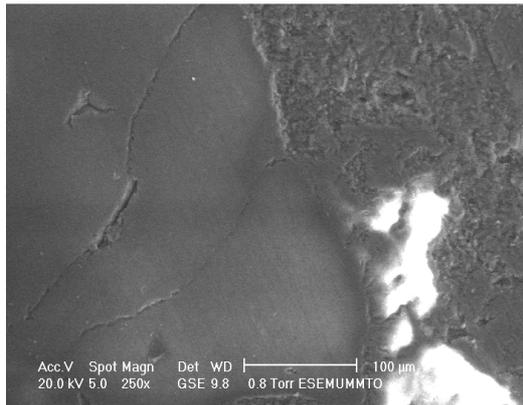


Figure IV.30e : BAP
Grossissement 250x

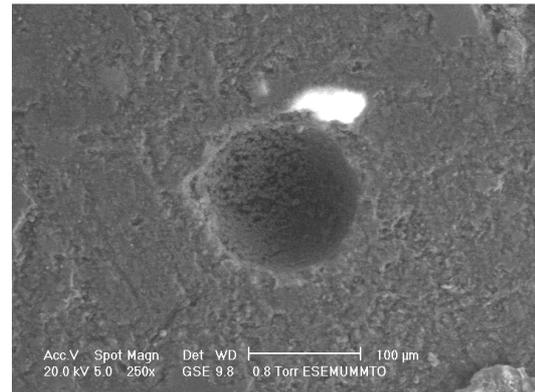


Figure IV.30f : BAP
Grossissement 250x

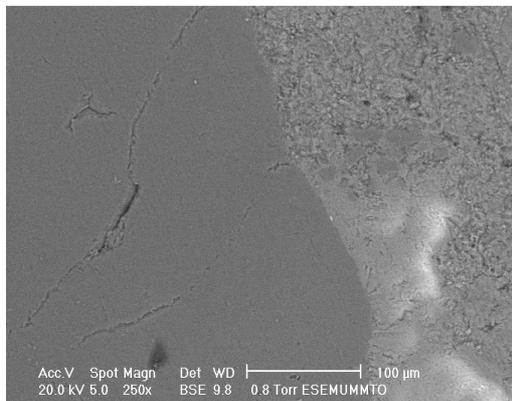


Figure IV.30g : BAP
Grossissement 250x

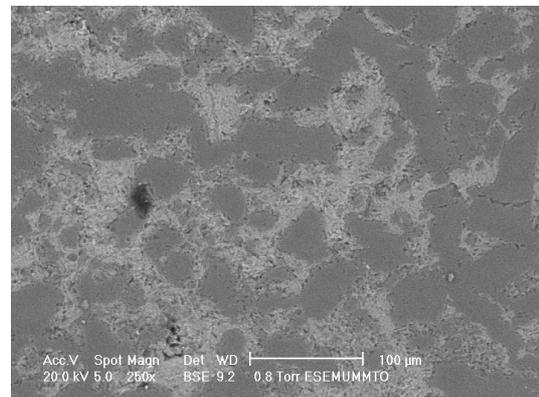


Figure IV.30h : BAP
Grossissement 250x

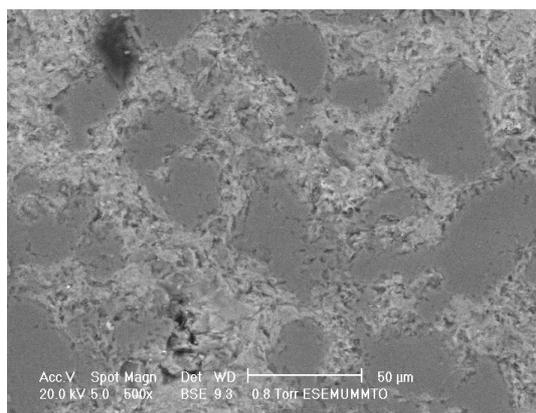


Figure IV.30i: BAP
Grossissement 500x

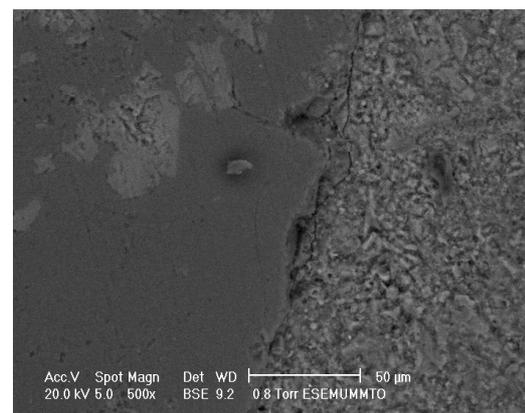


Figure IV.30j: BAP
Grossissement 500x

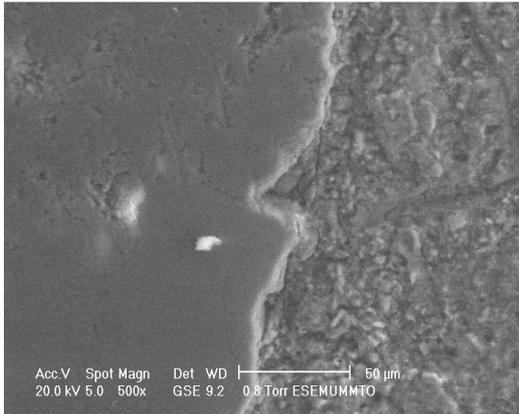


Figure IV.30k: BAP
Grossissement 500x

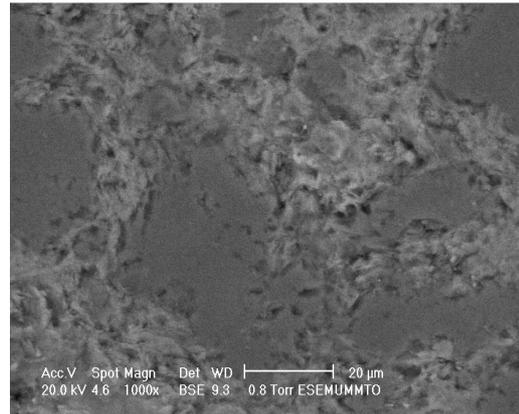


Figure IV.30i: BAP
Grossissement 1000x

8) Béton contenant des fibres métalliques « BFUHP »

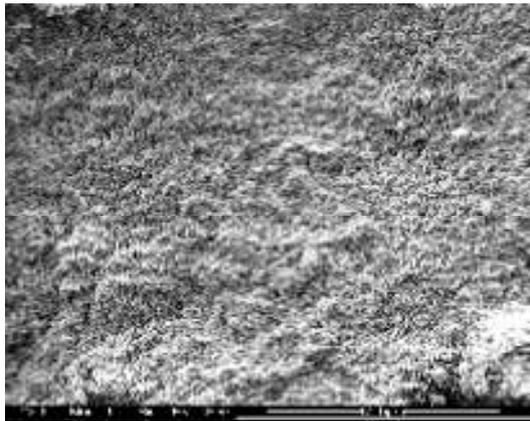
D'une manière générale, on remarque que le béton ne présente pas de vides comme les bétons normalisés, la porosité est plus faible. Dans la **figure 31a**, la présence de fibre n'est pas observable. Cela est peut être dû soit à l'absence suite à la coupe, les fibres sont disposées de façon aléatoire dans le matériau, soit à la capacité de la pénétration du balayage (intensité du rayonnement).

Comme on l'a précisé auparavant, La partie blanche sur la **figure 31b** représente un grain de calcium. Le MEB permet de déterminer la composition chimique de la matrice.

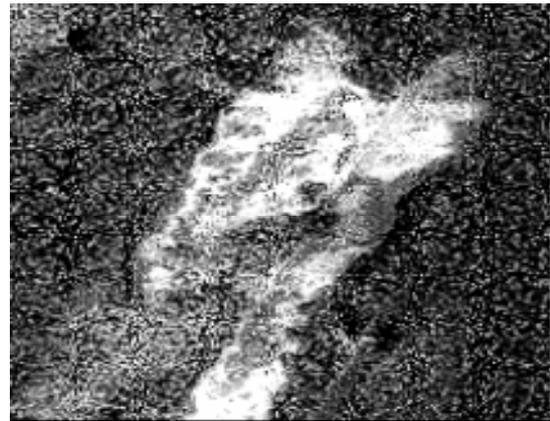
De plus, l'échantillon de la **figure 31c** présente une forte concentration de calcium. La microfissuration n'est pas visible, le matériau est relativement homogène en comparaison à celui du béton de référence, il présente une surface assez uniforme. La présence de fibre est nettement visible sur la **figure 31d**. On peut noter que la forme de la fibre permet une bonne adhérence avec la matrice cimentaire. La porosité est moins importante par rapport au béton ordinaire, les microfissures que l'on peut voir sur la **figure 31e** sont dues à l'opération de coupe de l'échantillon, elles sont situées sur l'extrême bord de ce dernier.

Pour l'échantillon de la **figure 31f**, on observe que nous n'ayons pas la même homogénéité que pour les bétons ordinaires. Les parties blanches représentent des grains de calcium, on constate aussi la présence de potassium, de magnésium.

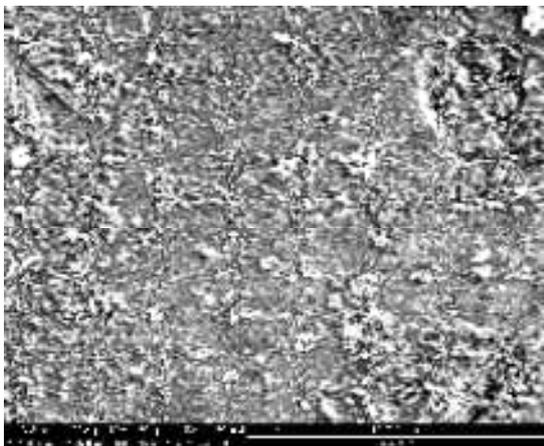
L'adhérence fibre-matrice est quasi parfaite. On observe également sur la **figure 31g** un décollement de la fibre dû à l'opération de coupe mécanique de l'échantillon.



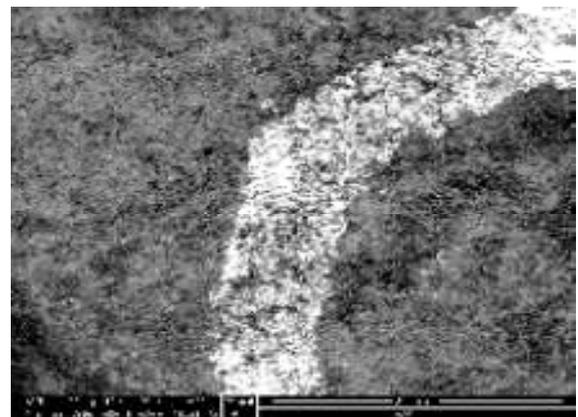
**Figure IV.31a : Béton à fibres
Métalliques [68]**



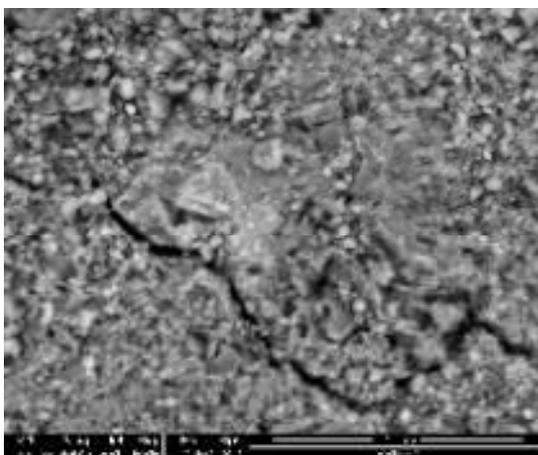
**Figure IV.31b : Béton à fibres
Métalliques [68]**



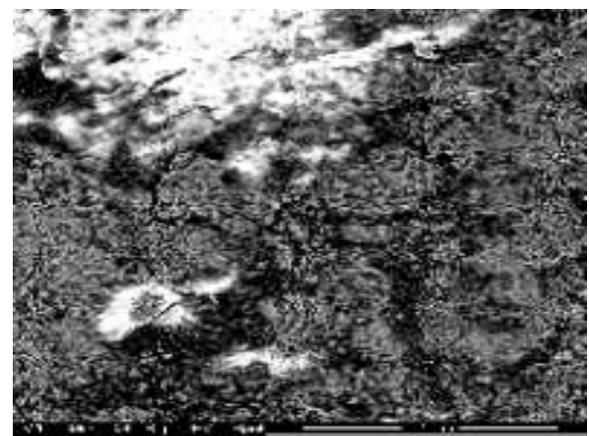
**Figure IV.31c : Béton à fibres
Métalliques [68]**



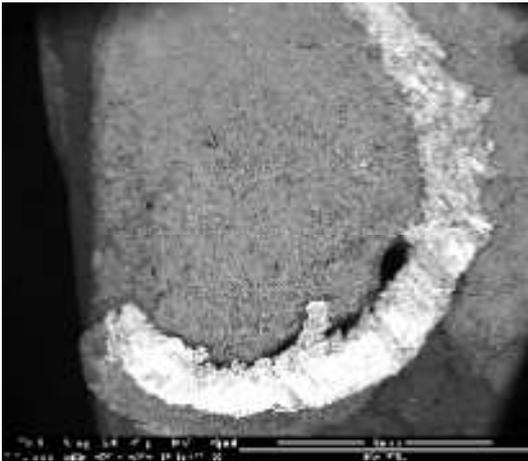
**Figure IV.31d : Béton à fibres
Métalliques [68]**



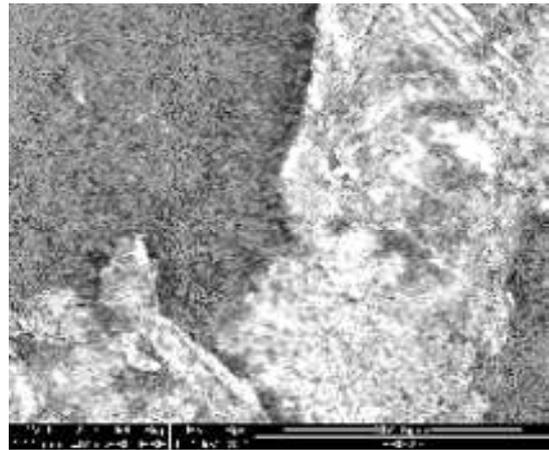
**Figure IV.31e : Béton à fibres
Métalliques [68]**



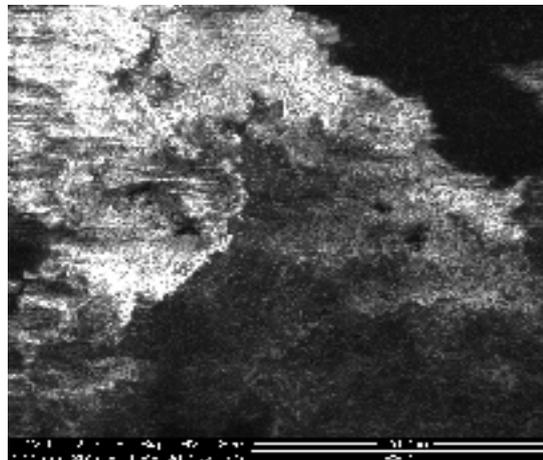
**Fibre IV.31f : Béton à fibres
métalliques [68]**



**Figure IV.31g : Béton à fibres
Métalliques [68]**



**Figure IV.31h : Béton à fibres
Métalliques [68]**



**Figure IV.31i : Béton à fibres
Métalliques [68]**

9) Béton avec ajout de pouzzolane

Avant toute chose, il ya lieu de définir qu'est ce que la pouzzolane ?

9.1 La pouzzolane

9.1.1 Définition

La région de Beni-saf (Algérie) de la basse de Tafna est considérée comme un centre du volcanisme basique à différenciation magmatique et à auréoles acides aux extrémités ouest de la région. Une étude sur cette région guidée par Gentil en 1903 a mis au jour la présence de zones volcaniques renfermant principalement de la pouzzolane.

Les pouzzolanes sont exploitées pour la production des ciments composés. Ceux sont des matériaux naturels ou artificiels riches en silice et en alumine capables de réagir avec la chaux en présence de l'eau et de former à l'issue de cette réaction des produits manifestant des propriétés liantes.

Les avantages du remplacement partiel du ciment par les matériaux pouzzolaniques sont divers. Ils participent au renforcement de la résistance aux attaques chimiques et de la durabilité, à la réduction des réactions alcalins agrégats et du retrait au séchage. Ils permettent la réduction de la quantité de clinker utilisée dans la composition du ciment.

Les ciments aux pouzzolanes sont obtenus en mélangeant les produits pouzzolaniques finement broyés avec le portland.

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ (réactive) $\text{CaO.SiO}_2 .2\text{H}_2\text{O}$. (CSH stable dans l'eau).

9.1.2 Types de pouzzolane

❖ Pouzzolane naturelle

Les pouzzolanes naturelles sont des matériaux d'origine naturelle qui peuvent avoir été calcinées dans un four ou transformées, puis broyées pour obtenir une fine poudre. Les variétés de Pouzzolanes naturelles les plus fréquemment utilisées en Amérique du Nord à l'heure actuelle comprennent l'argile calcinée, le schiste calciné et le métakaolin. De la terre de diatomées est également utilisée en Californie.

❖ Pouzzolane artificielle

Les pouzzolanes artificielles sont toute matière essentiellement composées de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ayant subi un traitement thermique pour lui assurer des propriétés pouzzolaniques. Elles sont des déchets des différentes industries. On distingue. Soit des résidus de fabrication industrielle tel que cendre de bois ou d'houille, soit des débris de brique et de tuile fabriquées avec des argiles pures à des températures modérées. On distingue aussi le schiste cuit, et les déchets de l'industrie à base de méta kaolinite.

En effet, le ciment représente l'un des systèmes les plus complexes à décrire tant du point de vue de la composition chimique, que de la structure cristalline ou de la morphologie des phases solides issues de l'hydratation.

La morphologie des CSH a été largement étudiée par Microscopie électronique par Transmission. « Viehland et Al. 1996 & 1997 » a montré la coexistence de deux profils morphologiques dans la tobermorite, une région amorphe et une seconde région nanocristalline et isotrope. Un zoom a été effectué sur les clichés de microscopie électronique à balayage au sein des bétons contenant comme additif minéral de la pouzzolane.

Après durcissement, la **figure 32** met en évidence les aspects morphologiques. Une microstructure relativement améliorée dans les bétons avec ajout de pouzzolane a été remarquée avec des interfaces relativement plus densifiées et riches en CSH, caractéristiques des nanobétons avec ajouts cimentaires actifs. Les CSH se présentent sous forme alvéolaire « nid d'abeilles » et plus particulièrement une morphologie dense.

Par contre, dans le béton ordinaire (**figure 29**), on note une morphologie moins dense et une forte porosité qui peuvent être dues à la présence de chaux sous forme de Ca(OH)_2 cristallisée en plaquettes hexagonales empilées que malheureusement nous n'avons pas pu observer dans notre essai. Mais grâce à une étude qui a été faite par R. Chaid, R. Jaubertie, A. Boukhaled, A. Talah sur l'endommagement, déformations et microstructure des BHP de pouzzolane, nous présentons la **figure 33** qui illustre la présence forte de la chaux.

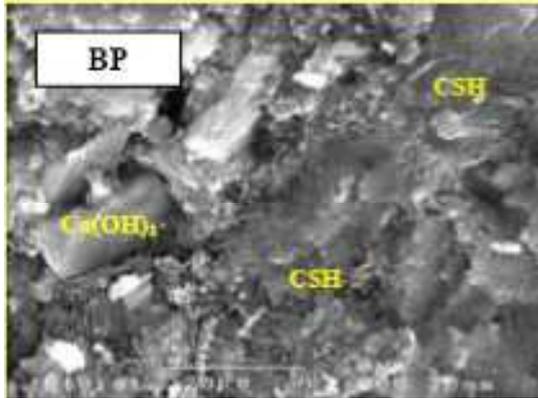


Figure IV.32 : béton contenant de la pouzzolane [72]

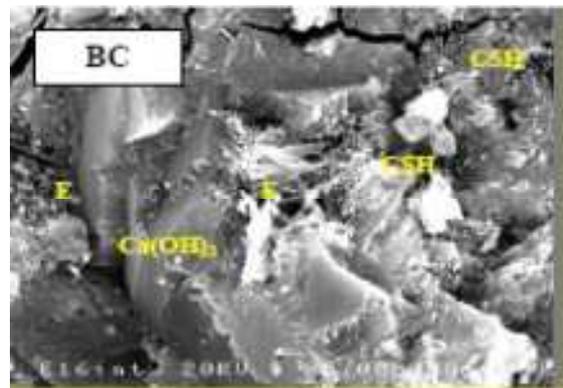


Figure IV.33 : Béton de contrôle [72]

De plus, on peut observer une bonne homogénéité couplée à une réduction de la tendance au ressuage, cet effet se traduit par une réduction sensible de la fissuration.

Par conséquent, les pouzzolanes améliorent la cohésion interne ainsi qu'une augmentation de compacité de la pâte de ciment. La réduction de porosité qui en découle pour toute la matrice ciment se traduit par une série d'effets très favorables :

- Accroissement de la résistance finale ;
- Légère diminution du retrait et du fluage ;
- Réduction de la perméabilité à l'eau ;
- Amélioration de la résistance aux sulfates, aux chlorures et à d'autres types d'agressions chimiques ;
- Protection des armatures contre la corrosion ;
- Une réduction notable du risque d'apparition d'efflorescences de chaux sur les faces Exposées du béton ;
- Une très nette amélioration de la résistance du béton aux eaux douces.

En effet, les Eaux naturelles contiennent souvent du gaz carbonique libre. Celui-ci s'attaque à l'hydroxyde de calcium contenu dans la pâte de ciment en le solubilisant. Il en résulte une augmentation de la porosité et donc une diminution générale de la résistance.

10) Béton avec fumée de silice

➤ Qu'est ce que la fumée de silice

Résidus de la fabrication du silicium et du ferrosilicium, la production mondiale est d'environ 600 000 t/an.

- $T > 1520^{\circ}\text{C} : \text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$
- $T > 1800^{\circ}\text{C} : 3\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} \rightarrow \text{Si} + 4\text{SiO} + 2\text{CO}$.

Les vapeurs de SiO s'oxydent et condensent sous forme de billes de silice vitreuses. Leur teneur en silice vitreuse varie de 75 à 95%.

La fumée de silice est constituée de particules très fines de SiO_2 amorphe provenant des usines de fabrication d'alliage de silicium et de ferrosilicium. Lorsqu'elle est bien dispersée dans le béton, la fumée de silice est très réactive avec la portlandite. Les fumées de silice sont produites lors de la réduction d'un quartz très pur par du charbon dans un four à arc, à la température de 2000°C .

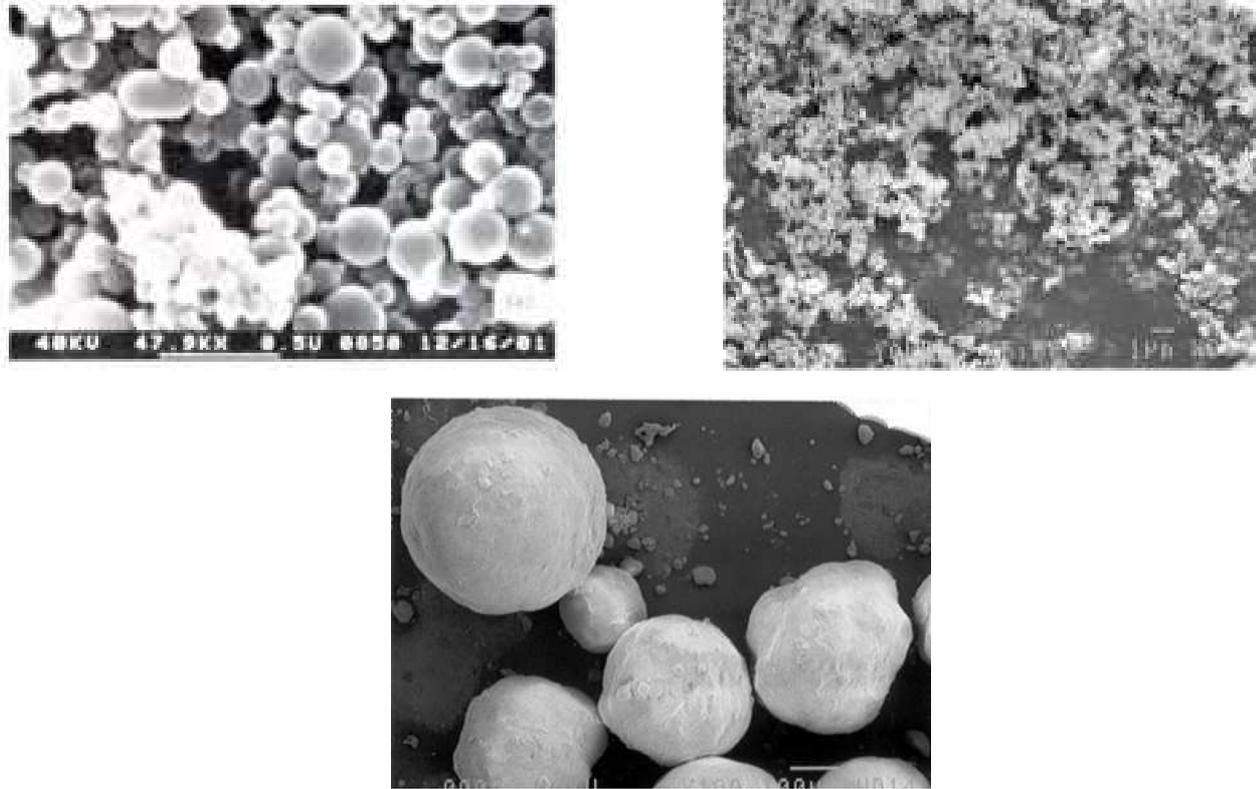


Figure IV.34 : Fumées de silices à différentes échelles [76]

IV.10.1 Granulométrie

Au microscope électronique (**figures 33**), la fumée de silice apparaît sous forme de billes sphériques d'un diamètre moyen de 0.1 à $0.2 \mu\text{m}$. Ces billes ont un diamètre moyen 100 fois plus petit que les grains de ciment.

IV.10.1.1 Surface spécifique

- Très élevée : 15 à $30 \text{ m}^2/\text{g}$ suivant les fumées de silice
- Ciment : 0.25 à $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$

IV.10.1.2 Densité

- Densité apparente sans traitement : 0.10 à 0.20
- Densité apparente après densification : 0.40 à 0.70
- Densité réelle : 2.30

IV.10.1.3 Couleur

- Gris clair à blanc pour certaines fumées

Les microsílices sont composés de 85-95 % d'oxyde de silicium vitreux (SiO_2 amorphe) ont une très grande surface spécifique, qui est du même ordre de grandeur. Qu'on l'appelle microsíllica, fumée de silice condensée ou plus régulièrement fumée de silice, tous ces termes représentent la même pouzzolane et celle-ci possède des propriétés qui sont bénéfiques au béton.

Les nanosílices sont un précipité siliceux avec une surface spécifique, qui est du même ordre de grandeur que la fumée de cigarettes.

Les nanosílices sont un précipité siliceux avec une surface spécifique d'environ $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Ils se composent de SiO_2 amorphe dont les particules ont un diamètre environ 10x inférieurs à celui des microsílices et sont utilisées en qualité de stabilisateur et d'agent de pompage.

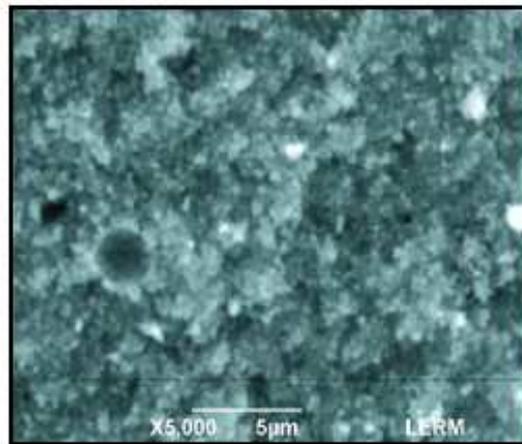


Figure IV.35 : Béton avec fumée de silice [71]

Lors de l'observation sous microscope électronique à balayage, on prend en considération la couleur avant densification ; on constate sur la **figure 34** que les teintes des parements sont plus homogènes, et généralement, plus claires que celles des bétons ordinaires « de référence ». (**Figure 29**).

Le béton exposé sur la **figure 34** contenant de la fumée de silice a une cohésion plus forte et est plus compact comparé au béton ordinaire, la finesse des particules de fumée de silice leur permet de s'insérer entre les grains de ciment et à l'interface pâte-granulat. Il en résulte comme on le « voit » ci-dessus une pâte plus dense, une porosité plus fine et une meilleure adhérence avec les gros granulats.

Par conséquent, la fumée de silice dans le béton permet d'augmenter la fluidité, la résistance à la compression (qui passe, à 28 jours, de 20-40 MPa à 60-120 MPa) et diminue la perméabilité.

Au départ, son utilisation a été motivée par des arguments économiques, car pour une même résistance, il était possible de produire un béton à moindre coût si une partie des matériaux cimentaires étaient remplacés par la fumée de silice dont le prix de vente était initialement bas. Dans les années 1990, la dégradation des infrastructures a placé l'accent sur des préoccupations au niveau de la durabilité du béton et ainsi, la fumée de silice a trouvé application dans la production de béton à haute performance.

IV.10.2 Effet de la fumée de silice

La fumée de silice est l'ajout pouzzolanique le plus réactif. Contrairement aux cendres volantes, le SiO_2 amorphe commence à réagir après 2 à 3 jours environ. Elle se précipite sous forme de silicate de calcium hydraté (CSH-Gel) avec l'hydroxyde de calcium qui se forme lors de l'hydratation du ciment.

La consommation d'hydroxyde de calcium lors de la réaction pouzzolane conduit à une diminution du PH par rapport à un béton exempt de silices. C'est la raison pour laquelle, il convient dans le cas du béton armé de limiter la quantité maximale de poussières de silice admissibles, par exemple à 11% de la teneur en matières solides de silice, pris par rapport à la quantité de ciment, afin de garantir la protection anticorrosion de l'armature. Les propriétés rhéologiques exceptionnelles de la fumée de silice par la forme sphérique de ses grains, permettent de la substituer à l'eau et d'obtenir des matériaux à faible porosité et augmentent ainsi la compacité du béton. En comblant les interstices laissés entre les particules fines et les granulats, elle joue un rôle de lubrifiant.

➤ **Dans le béton frais les fumées de silice induisent les effets suivants.**

- Faible tendance au ressuage, à la sédimentation ;
- Meilleure cohésion interne ;
- Bon pouvoir de rétention d'eau ;
- Faibles pertes d'air pour le béton à air entraîné ;
- Meilleure adhérence sur le support ;
- Réduction du rebond et amélioration de la résistance du béton projeté ;
- L'évolution de la résistance s'avère plus lente pour des bétons contenant de la fumée de silice que pour des bétons sans fumée. Pourtant la résistance de bétons avec la fumée de silice augmente même au delà de 450 jours.

➤ **La fumée de silice confère aux bétons les propriétés suivantes**

- Améliore les performances mécaniques à longs termes ;
- Résistances en compression, flexion et traction ;
- Augmente le module d'élasticité ;
- Réduit le fluage ;
- Améliore la résistance à l'abrasion et à l'érosion et la durabilité en milieux agressifs ;
- Diminue les risques d'expansion dus aux phénomènes d'alcali-réaction ;
- Diminue la perméabilité aux gaz et aux liquides ;
- Facilite le pompage de tous les bétons mêmes peu dosés en ciment ;
- Réduit les risques de ségrégations et la teneur en hydroxyde de calcium, ce qui diminue le risque de lixiviation.

(D'après la Notice technique, Edition avril 2004 ; Sika France S.A.).

IV.10.3 Les mécanismes de fonctionnement de la fumée de silice

Les fumées de silice sont capables d'intervenir selon deux mécanismes :

- L'effet granulaire : Les particules de la fumée de silice étant sphériques, lisses et très petites, viennent combler les interstices entre les grains de ciment. C'est grâce à un produit défloculant que cet effet granulaire peut être obtenu et conduira à une réduction importante de la teneur en eau. C'est la forme de ces particules qui va aider à la mise en place des bétons.
- L'effet pouzzolanique : La fumée de silice, amorphe et riche en silice, peut se combiner à la chaux lors de l'hydratation du ciment, afin de donner des hydrates supplémentaires. Ce mélange permettra d'obtenir des bétons à haute et très haute performance.

Pour finir on pourra dire qu'aujourd'hui, la fumée de silice est peut-être un matériau de choix pour les ingénieurs qui conçoivent des bétons aptes à résister à des conditions d'exposition agressives.

Les fumées de silice jouent un rôle particulier du fait, de leur composition (taux de silice) à (70 %) et, d'autre part de leur finesse (supérieure à $10\,000\text{ m}^2/\text{Kg}$).

Pierre-Claude Aïtcin explique. La dernière génération de (BHP), les bétons de poudres réactives (BPR) faits de sable, de quartz et de fumée de silice broyés, le tout soigneusement dosé, pousse la performance encore plus loin. La maîtrise de cette technologie permet d'obtenir des bétons dont la résistance à la compression varie de 200 à 800 MPa, ce qui se compare aux meilleurs aciers et composites sur le marché. Les BPR sont déjà très compacts, beaucoup moins poreux que les autres BHP et ils constituent une barrière quasi impénétrables contre le sel. Ceci, va être étudié avec plus de détails dans la partie ci-dessous.

11) Les Nanobéton

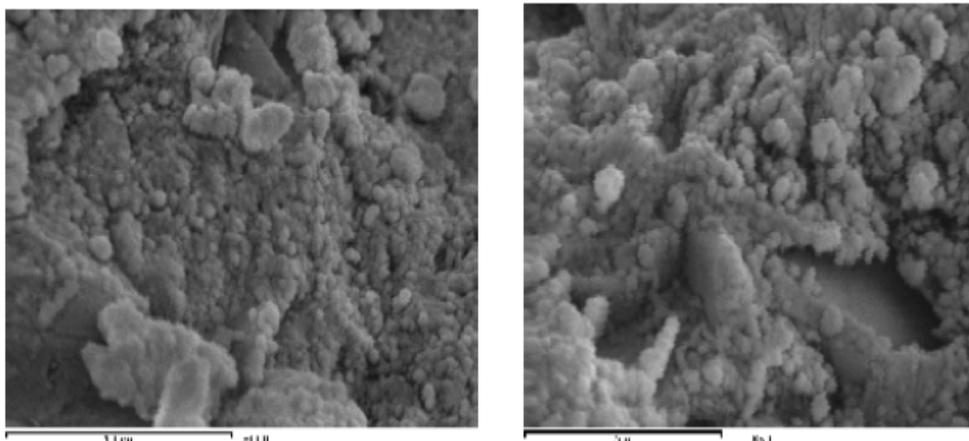


Figure IV.36a : Grossissement 5000 Figure IV.36 b : Grossissement 6500
Micrographie MEB d'échantillon de nanobéton [26]

L'échantillon de nanobéton représenté ci-dessus contient de la « nanosilice » nano SiO_2 , les ajouts de cette dernière se sont avérés significatifs pour influencer le comportement d'hydratation et mener à des différences de la microstructure du béton durci. Il peut être vu sur la **figure 36** la microstructure du béton contenant de la nano- SiO_2 a révélée une formation dense et compacte des produits d'hydratation (C-S-H), puisque la texture de (C-S-H) du béton nano- SiO_2 est très dense, compacte et avec de gros cristaux en comparaison à celle du béton ordinaire (**figure 29**).

En effet, les propriétés du béton sont améliorées par l'utilisation des nano poudres, puisque les nanoparticules remplissent les vides entre les grains de ciment et consomment également une partie d'hydroxyde de calcium qui entraîne d'autres formations de silicate de calcium hydraté (C-S-H), et aussi l'amélioration de la structure d'interface.

Par conséquent, l'application des nanoparticules SiO_2 avec des superplastifiants nouvellement développés (par exemple : éther polycarboxylique à base de polymère PCE) améliore la maniabilité et la solidité des performances, puisque la nano- SiO_2 interpénètre le réseau de polymère, et cause les améliorations ci-dessus. Les progrès du polymère sulfoné au polycarboxylate aboutissent à une réduction plus élevée de l'eau à une maniabilité donnée, une perte inférieure d'affaissement et une résistance à la compression plus élevée de (43-48)%.

De ce fait, l'efficacité des nanoparticules telles que la nano- SiO_2 dépend de leur morphologie ainsi que l'application des superplastifiants, qui aident à disperser la formation des agglomérats et améliorent la résistance du béton. Des nanoparticules comme le dioxyde de silice (Nano- SiO_2) se sont avérées très efficaces une fois mélangées séparément avec un superplastifiant, puis ajouté aux 20 % de l'eau restante. En outre, il en résulte une augmentation significative de la résistance à la compression du béton après 28 jours jusqu'à un an et la quantité optimale de la nanosilice est de 0,5% en poids du matériau cimentaire.

Finalement, pour ouvrir de nouvelles perspectives aux architectes, améliorer ses performances sans réduire sa fluidité, il est désormais possible d'agir sur le matériau, de le faire évoluer et de l'améliorer. En se penchant sur l'infiniment petit, au milliardième de mètre près, on voit tant de choses..., des pores, des filaments, une structure. Au détour d'une courbe et d'un relief, nous découvrons la matière et pouvons percevoir l'origine des secrets des innovations. Ici (**figure 35**), on aperçoit des grains fins (les ultrafines) intercalés de manière harmonieuse entre des grains plus volumineux. Les ultrafines remplacent une partie de l'eau utilisée habituellement dans la composition du béton et optimisent l'empilement granulaire. Elles empêchent les pores du béton de communiquer entre eux et d'ouvrir la porte aux agressions extérieures : l'eau, l'air ambiant et le CO_2 .

Résultat : plus de compacité et des performances mécaniques optimisées pour une plus grande durabilité. L'eau, présente en moindre quantité, n'en joue pas moins un rôle essentiel : elle lubrifie l'ensemble des particules, rendant le matériau plus fluide malgré l'ajout de particules solides.

Là, on croise de drôles de particules composées de longues chaînes et d'éléments d'accrochage : des additifs dispersants ou superplastifiants. Elles se fixent aux molécules chimiques contenues dans le béton et les empêchent de s'attirer les unes les autres comme c'est le cas lorsqu'elles se trouvent habituellement en contact avec l'eau. Au final, là encore, un béton plus facile à mettre en œuvre, plus résistant et plus durable.

Pour finir, on dira que les nanotechnologies contribuent donc à améliorer les propriétés mécaniques du béton, notamment la manière dont il se déforme, réagit au temps, au climat, à la pression. Elles ont un impact social, humain et environnemental important.

Les effets positifs se retrouvent d'abord sur le chantier à savoir :

- Le nanobéton est plus silencieux car mobilisant moins de machines ;
- Plus liquide ;
- Plus facile et plus confortable pour les ouvriers ;

Dans l'environnement urbain, avec des constructions plus harmonieuses, plus esthétiques, et ceci grâce aux propriétés spécifiques du nanobéton à savoir :

- Plus lisse ;
- Esthétique ou coloré.

A l'échelle de la planète, grâce à une nouvelle gestion des problèmes de ressources énergétiques, inertie thermique du béton, réduisant ainsi les coûts et les émissions de gaz à effet de serre liés au chauffage et à la climatisation.

Ainsi, la microstructure du béton dicte ses propriétés aux bâtiments. Le béton a du caractère et ne s'improvise plus.

Introduction

Essentiel au développement, le béton est le matériau le plus utilisé au monde après l'eau. Près de 7 milliards de m³ de béton sont consommés chaque année dans le monde, soit plus d'1 m³ par personne. En effet, la croissance économique et démographique exige de construire durablement logements, bureaux, hôpitaux, routes, ponts, tunnels, aéroports, barrages, ports, réseaux de distribution d'eau... autant d'applications qui font aujourd'hui du béton un matériau incontournable.

Le béton est pourtant mal connu et mal aimé, avec une image figée sur l'urbanisation rapide des années 1960. Mais l'on oublie souvent que les bâtiments construits à cette époque ont été conçus dans l'urgence de l'après-guerre, en grande quantité, avec des considérations architecturales limitées et des critères économiques drastiques. Ils répondaient alors à une vraie nécessité et ont contribué au progrès économique et social, mais ne correspondent plus aux standards actuels de qualité, de confort et d'urbanisme.

Depuis cette époque, le béton a fait des progrès considérables non seulement sur le plan technique mais également sur le plan esthétique. Il n'est plus ce matériau lourd, froid et gris, il devient beau et vivant. Grâce à la recherche et à l'innovation, de nouveaux bétons ont été créés : plus résistants, plus légers, blancs ou colorés ... Le béton sait s'adapter aux besoins et enjeux actuels : il évolue avec son temps, ce qui fait de lui un matériau moderne et contemporain, un matériau pour la construction durable, en perpétuelle évolution, et qui permet des prouesses architecturales inconcevables il y a peu.

V.1 Le nanobéton : un matériau aux qualités exceptionnelles

➤ De multiples propriétés

Le succès du nanobéton dans le monde s'explique essentiellement par un ensemble exceptionnel et inégalé de propriétés fondamentales particulièrement recherchées par les professionnels de la construction.

❖ Résistance mécanique

Le béton dispose d'une très bonne résistance à la compression, allant de 20 MPa (ou 2kg/mm²) jusqu'à 200 MPa, voire au-delà pour les nanobétons, les bétons les plus performants, ce qui le rend parfaitement adapté, par exemple, aux fondations d'un immeuble ou aux piles d'un pont. Aujourd'hui, il est même possible de fabriquer des bétons très résistants sans armatures, tels que les bétons fibrés à ultra-hautes performances, nanobétons... Le nanobéton assure une bonne résistance des bâtiments et des villes aux catastrophes naturelles.

❖ Durabilité

Le nanobéton est un matériau durable, dont les performances restent constantes sur de nombreuses années. Grâce aux travaux menés sur la formulation du béton et la maîtrise accrue de ses mécanismes de comportement, ses performances de durabilité ont encore été améliorées au cours des dernières années, permettant de garantir sur plus de 100 ans des ouvrages aussi importants que le Viaduc de Millau ou le Tunnel sous la Manche.

❖ Inertie thermique

L'inertie thermique d'un matériau est sa capacité à emmagasiner des flux thermiques pour les restituer ultérieurement, une propriété fortement recherchée dans les bâtiments car elle permet d'atteindre un confort thermique et de réaliser des économies de climatisation ou de chauffage, donc, des économies d'énergie. Le nanobéton a une forte densité (2400 kg/m^3) qui lui confère une grande capacité à accumuler la chaleur et amortir les variations de température.

❖ Confort acoustique

Le nanobéton, matériau dense, ne transmet pas les vibrations des ondes sonores, ce qui le rend par exemple parfaitement adapté aux murs anti-bruits des autoroutes.

❖ Résistance au feu et aux agressions marines

Sous l'effet des flammes et de la chaleur, le nanobéton ne « fond » ni ne brûle, et ne dégage pas de vapeurs ou de gaz toxiques, ce qui offre un fort niveau de sécurité. Sa faible conductivité thermique empêche la propagation de chaleur dans le bâtiment. Cela lui permet également d'être utilisé dans l'eau sans dégradation de l'environnement marin.

❖ Des performances constantes

Le nanobéton est un matériau inerte, à performances constantes. Il ne représente donc aucun risque pour la santé. La constance de ses propriétés permet de réduire les coûts de maintenance d'un bâtiment, car il ne nécessite pas d'entretien.

❖ Une polyvalence sans concurrence

Le nanobéton est un matériau très souple qui s'adapte sans difficulté à des besoins très différents. Coulé sur place, selon la forme souhaitée par l'architecte et calculée par le bureau d'études, le nanobéton permet à toutes les créativité architecturales de s'exprimer. La formulation du nanobéton permet une optimisation maximale, « sur-mesure », qui s'adapte aux exigences de différents ouvrages et ouvre la voie à de futures innovations.

V.2 Un matériau vert

La durabilité d'un matériau se mesure à la faveur de son impact sur l'homme et l'environnement, sur l'ensemble de son cycle de vie, de sa fabrication à son recyclage. Le nanobéton, pour sa part, parvient de plus en plus à limiter son empreinte environnementale (effet de serre, diminution des ressources, utilisation d'énergies non renouvelables etc) sur tout son cycle de vie (production, mise en œuvre, utilisation, entretien et démolition), ce qui en fait, à l'image des éco-produits, un matériau « vert ».

- Le nanobéton est un produit naturel, issu de l'extraction de ressources naturelles disponibles en grande quantité partout sur la planète, transformées localement.
- L'industrie du nanobéton offre des métiers avec un risque sanitaire faible pour les travailleurs, car c'est un matériau inerte, n'émettant aucun rejet toxique.
- Le nanobéton est 100% recyclable : une fois trié, déferraillé et broyé, il peut arriver en complément de granulats naturels dans la composition d'un nouveau béton, ou peut être utilisé par exemple comme gravât qui sera employé principalement dans la réalisation de sous-couches de route. De plus, le nanobéton peut

être produit à partir de matériaux recyclés, des sous-produits d'autres industries qui seront ainsi valorisés dans sa production. La recyclabilité totale du nanobéton a été formellement démontrée, notamment par Mitsubishi au Japon, qui a mis au point un procédé où le béton ou le nanobéton est rebroyé puis la pâte chauffée, ce qui permet de séparer pâte cimentaire et granulats.

D'un point de vue économique, les coûts d'un tel procédé sont aujourd'hui prohibitifs, mais cela pourrait changer dans le temps.

- Le nanobéton est une pierre liquide qui dispose d'une durabilité exceptionnelle, et nécessite peu de maintenance.
- Le bilan CO₂ et énergétique du nanobéton est bon : si l'on compare le nanobéton aux autres matériaux de construction (bois, acier, brique), le résultat lui est favorable sur tous les points : le nanobéton a un faible contenu en carbone (1 tonne de nanobéton = 100 kg de CO₂ ; 1 tonne de brique = 200 kg de CO₂ ; 1 tonne d'acier = 1,2 T de CO₂), sauf par rapport au bois mais les ressources en bois ne sont pas suffisantes pour répondre aux besoins immenses de construction, notamment dans les pays émergents. Aujourd'hui, la destruction des forêts (tropicales en particulier) est une source de CO₂, car c'est un poumon que l'on atrophie : cela représente 15% des émissions mondiales en CO₂.
- La fabrication du nanobéton est peu énergivore (43 MJ/kg pour l'acier, 27 pour le bois, 3 pour la brique et <1 pour le nanobéton).
- Le nanobéton est un produit du terroir : il est issu de la transformation de matières locales et est produit localement, ce qui limite les émissions de gaz à effet de serre dues au transport.

V.2.1 Un matériau pour la construction durable

D'ici 2025, la population globale devrait augmenter de 33% pour atteindre 9 milliards d'habitants. Deux milliards d'individus supplémentaires auront besoin de logements, de lieux de travail et d'infrastructures pour assurer leur mobilité. Il va donc falloir bâtir, mais différemment, car le secteur du bâtiment est responsable à lui seul d'environ 37% de la consommation d'énergie et de 40% des émissions de CO₂ dans le monde.

La construction durable est une première réponse. Né dans les années 90, ce principe s'appuie directement sur les grands principes du développement durable. Il s'agit pour le secteur de la construction de limiter les impacts des bâtiments, tout en leur garantissant une qualité supérieure, en matière d'esthétique, de durabilité, de résistance. La construction durable prend en compte tout le cycle de vie des ouvrages et vise à réduire les impacts à chacune des étapes, du choix des produits initiaux jusqu'à la phase de démolition. Elle passe par une exploitation durable des ressources naturelles, la réduction des nuisances liées aux chantiers, une meilleure isolation thermique et acoustique des bâtiments, la construction de bâtiments à énergie positive, le vieillissement contrôlé des ouvrages et le recyclage des matériaux et structures.

Si le secteur du bâtiment représente environ 37% de la consommation d'énergie dans le monde, 85% de cette énergie est consommée pendant la phase d'utilisation des bâtiments, pour le chauffage, la ventilation, le refroidissement, l'éclairage et l'eau chaude. En effet, l'analyse du cycle de vie d'un bâtiment révèle que la production des matériaux de construction est responsable de 12% de la consommation totale d'énergie pour une construction d'une durée de vie de 50 ans. Pour lutter contre le changement climatique, il est donc essentiel d'améliorer l'efficacité énergétique des bâtiments.

Le nanobéton a un rôle capital à jouer, car il dispose de propriétés qui en font un matériau particulièrement adapté à la construction de bâtiments plus efficaces en énergie. Ainsi, le nanobéton est devenu un élément indispensable des éco-quartiers tels que BedZed (Londres) ou à Fribourg en Brisgau (Allemagne). En effet, le nanobéton est le seul matériau à allier trois qualités qui permettent à un bâtiment d'être plus efficace en énergie :

- ❖ **L'étanchéité** : le nanobéton, parce qu'il est coulé, assure une très bonne étanchéité globale du bâtiment, et permet d'éviter les fuites d'air. De plus, il s'associe aisément à d'autres matériaux pour assurer une isolation optimale.
- ❖ **L'inertie thermique** : la forte densité du nanobéton lui confère des propriétés d'inertie thermique permettant de réaliser des économies de climatisation ou de chauffage, car il est adapté à la régulation thermique : il stocke la chaleur le jour et la restitue la nuit.
- ❖ **La compacité** : le nanobéton permet la construction de villes plus denses et donc plus écologiques, notamment car elles permettent de réduire les émissions de CO₂ liées au transport domicile – travail ; celles-ci peuvent ainsi être réduites de 90% dans des villes denses qui utilisent les transports en commun. Par ailleurs, le nanobéton est le seul matériau avec l'acier adapté aux immeubles de grande hauteur. Ce type de construction permet de réduire la consommation d'énergie et les émissions de CO₂. Ainsi, entre une maison et un immeuble de 4 étages, on réduit l'énergie de chauffage de 30% (55 MgW au lieu de 80).

Le but de cette étude est de travailler au développement de nouvelles solutions qui permettent de construire des bâtiments toujours plus efficaces sur le plan énergétique. L'efficacité énergétique d'un bâtiment peut notamment être améliorée de façon considérable par la suppression de ponts thermiques - des zones où la résistance thermique est moindre – généralement à la jonction de deux parois, ou à la jonction entre deux matériaux de résistance thermique ou de conductivité thermique différentes.

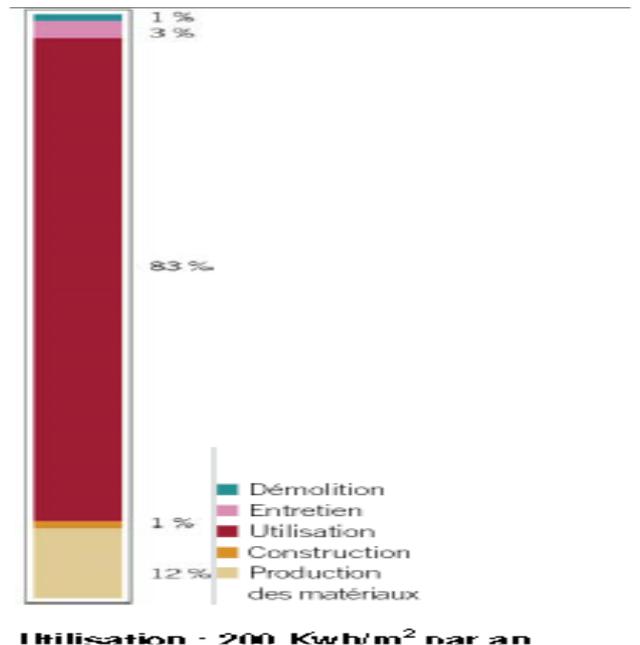


Figure V.1 : Répartition de la consommation D'énergie tout au long du cycle de vie d'un bâtiment (50 ans) [79]

Le projet « Efficacité Energétique des Bâtiments » (Energy Efficiency in Buildings, EEB) en partenariat avec United Technologies Corp rassemble tous les acteurs du secteur de la construction : investisseurs, régulateurs, architectes et ingénieurs, fournisseurs de matériel et d'équipements, utilisateurs, secteur de la maintenance et des services. Il vise à faire évoluer la façon d'envisager la construction à tous les stades, de la conception à la démolition des bâtiments, et à élaborer des lignes directrices pour la construction de bâtiments autosuffisants en énergie et n'émettant plus de CO₂.

EEB a notamment développé un modèle capable de quantifier les impacts des réglementations thermiques, des mécanismes incitatifs et des comportements sur la consommation énergétique et les émissions de CO₂ d'un parc de bâtiments neufs et existants. Le modèle en estime aussi les coûts et les bénéfices.

➤ **Travailler au développement de nanobétons toujours plus verts :**

Depuis une quinzaine d'années, les chercheurs développent leur connaissance du nanobéton en adoptant une approche scientifique du matériau, qui permet de mieux comprendre les mécanismes du nanobéton et de lui conférer de nouvelles propriétés toujours plus vertes.

Dans le monde, 50% des investissements de recherche sont directement dédiés à la construction durable. Cela consiste, par exemple :

- à réduire la part des ressources non renouvelables dans le béton ;
- à réduire la part de CO₂ émis dans le processus de fabrication du ciment, constituant du nanobéton (25% du budget total de recherche).

Ces recherches ont permis la mise au point de nanobétons plus verts et plus respectueux de l'environnement.

En 2001, béton à ultra-hautes performances « nanobéton », dont l'exceptionnelle résistance permet de réduire la quantité de matériau utilisé. Dans sa composition entrent également des matériaux recyclés, issus d'autres industries, tels que les cendres volantes ou les fumées de silice.

❖ **Comparaison entre une solution mixte béton / acier et une solution durable pour la construction d'un pont :**



Par rapport à la solution béton / acier, le pont en construction durable permet :

- Une économie de 35% de matières premières ;
- Une économie de 46% d'énergie primaire ;
- Une économie de 53% d'émissions de CO₂.

De plus, le nanobéton est un matériau destiné également à la réalisation de grandes surfaces. Il a un impact réduit sur l'environnement, d'une part car un sol réalisé en nanobéton est moins épais qu'un dallage classique et nécessite donc moins de matières premières ; et d'autre part, car l'absence d'armatures métalliques permet de réduire les émissions de CO₂ associées à la production d'une dalle. Sur tout le cycle de vie, on estime l'économie d'émissions de CO₂ à 20% par rapport à un béton traditionnel avec des fibres ou armatures métalliques.

Pour répondre aux enjeux du changement climatique, l'empreinte environnementale des bâtiments doit être réduite tout au long de leur cycle de vie. Les chercheurs déploient une méthodologie rigoureuse, mise sur l'innovation et fédère l'ensemble des constitutions pour développer les solutions en faveur d'une construction durable et efficiente.

V.2.2 un bâtiment durable tout au long de son cycle de vie

Les bâtiments représentent près de 40 % de la demande énergétique mondiale. Agir sur l'empreinte environnementale des constructions est donc un levier essentiel pour lutter contre le changement climatique.

En outre, au moins 80 % de la consommation d'énergie d'un bâtiment se produit lors de son utilisation. Il est indispensable d'améliorer ses performances tout au long de son cycle de vie.

Dans cette optique, on a bâti une approche autour de 3 axes prioritaires :

- Economiser les consommations d'énergie ;

- Réduire les émissions de gaz à effet de serre ;
- Maintenir les coûts des constructions les plus bas possibles.

Tout en améliorant au maximum les autres empreintes environnementales ou sociales d'un ouvrage.

Dans la poursuite de leurs efforts, un groupe de chercheurs s'est appuyé sur la méthode d'analyse du cycle de vie (ACV), qui quantifie les empreintes environnementales induites par un produit ou un bâtiment tout au long de sa vie (émissions de gaz à effet de serre, pollution de l'air, consommation d'eau, transport...).

Et pour informer le public de son engagement en faveur d'une construction toujours plus durable et efficace, Lafarge est l'un des premiers groupes qui a créé EFFICIENT BUILDING™, une démarche qui repose sur des données factuelles mesurables. EFFICIENT BUILDING™ pourra par exemple signaler les attributs particuliers d'une solution, d'un projet de construction, d'un partenariat ou d'une innovation, comme sa contribution à la performance énergétique, à la durabilité ou à l'optimisation des ressources utilisées tout au long de la vie d'une construction.

V.2.3 Mobiliser l'ensemble de la filière autour de l'innovation

L'empreinte environnementale d'un bâtiment se joue dès sa conception. Afin de proposer des solutions en amont de la chaîne de valeur, le groupe Lafarge mise sur l'innovation en consacrant en 2010 plus de 50 % de ses investissements en R&D, soit plus de 70 millions d'euros, à la construction durable. Lafarge réfléchit également aux côtés des cabinets d'architectes et des bureaux d'étude pour proposer les solutions ayant les propriétés environnementales les mieux adaptées à leurs projets. Par exemple, le Groupe a travaillé avec le cabinet Arte Charpentier pour concevoir le nouveau centre de R&D d'Essilor, exemplaire en matière environnementale.

V.2.4 Prendre un temps d'avance au sein des instances du secteur

Pour atteindre ses objectifs mondiaux en matière de réduction des gaz à effet de serre et de lutte contre le réchauffement climatique, le secteur du bâtiment doit changer. Grâce à un modèle de simulation unique.

De ce fait, l'utilisation du nanobéton contribue d'une manière significative à :

- Protéger le climat,
- Préserver les ressources (matières premières naturelles et énergies fossiles),
- Assurer la santé et la sécurité des collaborateurs.

Et il est impératif de viser à faire évoluer la façon d'envisager la construction, de la conception à la démolition des bâtiments. L'objectif, d'ici 2050, est de construire des bâtiments autosuffisants en énergie et n'émettant plus de CO².

➤ **Avec la Fondation Bâtiment-Energie**

Quatre acteurs majeurs du secteur du bâtiment et de l'énergie (Lafarge, Arcelor, EDF et GDF-Suez) se sont réunis dans la Fondation Bâtiment-Energie, reconnue d'utilité publique en France. Elle a pour but de soutenir la recherche et d'endiguer le changement climatique.

➤ **Objectif ?**

Diviser par 4 les émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050 par :

- Une réduction des consommations d'énergie ;
- Un recours accru aux énergies renouvelables dans le secteur du bâtiment ;
- La promotion des technologies innovantes.

V.3 Le futur du béton

V.3.1 Après le béton armé, les bétons de structure

Inventé par les Romains, oublié pendant près de 1 500 ans, le béton est redécouvert au XIX^{ème} siècle pour connaître un essor considérable qui en fait aujourd'hui le matériau de construction le plus utilisé au monde. Deuxième produit le plus consommé au monde après l'eau, chaque habitant de la planète consomme annuellement 1,5m³de béton.

La renaissance du béton doit beaucoup au français Joseph-Louis Lambot qui, le 1er, dépose le brevet du « fer-ciment ». Ce béton renforcé originel trouve de nombreuses applications : bateaux, immeubles d'habitation, ouvrages d'art, etc.

Jusqu'aux années 1960, ce modèle de béton renforcé par une maille d'acier est dominant. Puis les technologies de renforcement du béton ont évolué avec, par exemple : des ajouts de fibres métalliques ou naturelles, le renforcement tridimensionnel en acier, la mise en œuvre de bétons microfins et nanofins, etc.

Aujourd'hui, le béton armé est en pleine mutation ; les moyens et les techniques de renforcement évoluent tout comme la plasticité et la nature des adjuvants. Les innovations permettent d'effectuer des coulées plus contiguës et donc de créer de nouvelles surfaces continues, des formes plus élastiques.

V.3.2 Au cœur du béton, les nanotechnologies

En tant que matériau de construction le plus utilisé au monde, le béton et son industrie doivent pouvoir répondre aux défis du réchauffement climatique et aux problématiques de construction durable comme on l'a précisé précédemment, à la fois à travers le matériau lui-même et sa fabrication mais également par sa contribution aux performances des systèmes constructifs.

Le nanobéton est aujourd'hui le matériau idéal pour répondre à de tels enjeux, et cela à travers plusieurs dimensions :

- ❖ **Dimension économique et sociale** : le nanobéton est le seul matériau apte à répondre à la croissance démographique actuelle (+ 150 000 habitants / jour sur la planète). Il représente 10% du PIB mondial et 28% de la masse salariale mondiale.
- ❖ **Confort de vie et sécurité** : résistance au feu, antisismique, propriétés acoustiques et thermiques... autant d'atouts pour des matériaux durables au coût de maintenance réduit.
- ❖ **Environnement et ressource naturelle** : produit localement, le nanobéton se transporte sur de courtes distances et a un bilan carbone et énergétique très favorable.

Pour mieux répondre aux enjeux de la construction durable et du réchauffement climatique, plusieurs leviers déjà en pratique sont possibles :

- Le recours aux combustibles alternatifs dans les usines (pneus usagés, cosses de café, éoliennes, etc.) ;
- L'optimisation de la formulation globale du nanobéton en utilisant des matériaux de substitution au ciment et aux matières premières naturelles (cendres volantes, laitiers, fumée de silice... etc.) ;
- L'amélioration des processus industriels en usines ;
- le recyclage de l'eau et du béton, etc.

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'apporter les explications sur les avancées actuelles des nanomatériaux tout en rappelant les principes et les différents phénomènes d'hydratation du ciment, en particulier celui de Portland, celui-ci nous a permis la connaissance des différents constituants du ciment, ainsi que ses mécanismes d'hydratation. Notre curiosité nous a commandé d'aller plus dans les détails, ce qui nous a conduits à étudier la structure du matériau béton à l'échelle nano, en l'occurrence, le comportement mécanique et rhéologique de la pâte de ciment, la relation avec des aspects du développement durable, et pour finir les exigences de l'heure en termes de résistance, durabilité, économie, et énergie seront bien entendu mises en exergue.

Ce bref aperçu des différents essais montre que les méthodes de caractérisations mécaniques n'ont pas connu d'avancée significative depuis les travaux de Vicat au milieu du 19^{ème} siècle en termes de normalisation. En conséquence, de nouveaux travaux doivent être menés sur l'évolution de la structuration des matériaux cimentaires en utilisant des méthodes fondées sur l'évolution des grandeurs mécaniques pendant la prise.

De ce fait, les propriétés mécaniques du béton sont déterminées par les caractéristiques physiques et chimiques de ses constituants et donc sont étroitement liées au comportement et à la réaction de ses composants à des phénomènes aux niveaux micro et nano. Ainsi, une nano-modification du ciment et de ses hydrates pourrait avoir une incidence majeure sur les propriétés du béton. Autrement dit, une modification nano structurale des silicates de calcium hydratés « C-S-H » en vue de créer de nouveaux matériaux de pointe durables à base de ciment.

L'émergence des applications de la nanotechnologie dans le domaine de la construction en béton est relativement récente. Cependant, la recherche décrite ici a des implications économiques allant de l'impact indirect d'une meilleure compréhension de la performance du ciment et du béton à de nouveaux produits, qui sont en train de devenir prêt pour être commercialiser. En terme de science fondamentale, l'amélioration de la compréhension des caractéristiques des produits d'hydratation du ciment de Portland (en particulier C-S-H) à l'échelle nanométrique devrait faciliter le plus la manipulation de la nature des matériaux à base de ciment. Par exemple, la recherche actuelle a démontré que l'incorporation de particules de taille nanométriques aux C-S-H comme des graines dans les systèmes de ciment peut être utilisée pour adapter la composition globale du C-S-H et être surveiller à l'aide des techniques d'RMN, et de la microscopie électronique à balayage...Etc. Cela rend possible le développement d'une nouvelle génération des bétons qui peuvent répondre à des préoccupations de durabilité et d'environnement.

Les ponts, les navires de retenue de réacteur nucléaire, les barrages dans des endroits à risque élevé et les installations militaires sont parmi les applications potentielles. La capacité des additions de nanoparticules permet d'accélérer le taux d'hydratation des mélanges d'OPC, ouvre la possibilité d'abaisser significativement la teneur en ciment dans le béton. Les matériaux supplémentaires contenus dans les ciments mélangés peuvent considérablement ralentir l'hydratation, mais l'effet peut être compensé par la présence d'un accélérateur de

nanoparticule. Un facteur clé de la viabilité économique est la nécessité pour le coût des nanoparticules d'être inférieur à celui du ciment qui est remplacé. Une fois cette condition est remplie, des retombées économiques importantes sont possibles grâce à la réduction de la quantité de ciment utilisée dans une structure. En outre, l'augmentation du pourcentage possible d'ajouts cimentaires dans les mélanges d'OPC devrait produire de grands avantages environnementaux en raison de la réutilisation des déchets et la réduction des gaz à effet de serre associé à la production d'OPC.

Les exemples discutés ici montrent que l'éventail des possibilités retombées économiques de l'application des nanotechnologies au ciment et au béton reflète la diversité de ces applications. Le potentiel global est, cependant, très élevé. La nanotechnologie offre un itinéraire avec précision pour l'ingénieur en béton, et pour des applications spécifiques. Des applications entièrement nouvelles pour les bétons sont également possibles. Le développement du ciment et du béton par la nanotechnologie aura donc un impact durable et important sur l'avenir de l'industrie de la construction.

Comme vous le constatez, la clé qui nous permet d'élucider le mystère des nanobétons réside dans les caractéristiques mécaniques et la durabilité des CSH, ces derniers sont principalement influencés par la composition chimique de la CSH. Sont dépendants des proportions du mélange de béton, les conditions de séchage et l'utilisation d'ajouts de matériaux cimentaires. La capacité de contrôler la formation et adapter la chimie de la CSH dans le ciment durci et le béton a été insaisissable. Les travaux en cours, cependant, démontre qu'il est possible de concevoir la formation de la CSH et modifier ses propriétés chimiques intrinsèques. C'est une avancée potentielle dans la conception des nanobétons car elle fournit un outil unique pour la modification de la nature de la pate de ciment hydraté et de son optimisation pour les exigences de performance dans une variété de conditions de service. L'étude actuelle pourrait conduire à un changement majeur dans la façon dont nous regardons la production de béton. Il a également ouvert plusieurs directions pour des recherches futures qui impliquent la métamorphose des nanostructuraux de CSH dans les systèmes de ciment.

Afin d'améliorer la résistance à la compression du ciment commercial, peut-être il est le meilleur pour faire une comparaison entre les composants purs de chaque type de ciment. Des essais de résistance devraient être effectués en utilisant le composant pur de C_3S du nano-ciment et celui du ciment de Portland. Une autre possibilité doit ajouter le gypse au nano-ciment qui permettrait aux composants d'aluminate de réagir et former les produits nécessaires d'hydratation. On lui recommande également que le même rapport eau/ciment soit employé pour tous les types de ciment. En conclusion, si l'agrégation est un facteur qui réduit la résistance, il est recommandé qu'un agent tensio-actif soit employé pour disperser également les nanoparticules dans les pâtes de ciment.

L'analyse au microscope électronique à balayage nous a permis de constater une différence significative au niveau de la microstructure du béton ordinaires et celle des nanobétons, les images de ces derniers ont révélé une formation dense et compacte des produits d'hydratation (C-S-H), une texture très dense, compacte avec de gros cristaux en comparaison à celle du béton ordinaire.

Grace à leur texture et microstructure spécifiques, les nanobétons affirment leurs performances au fil des réalisations sur chantiers, ils s'imposent progressivement et remplaceront dans les prochaines années pour un grand nombre d'applications les bétons ordinaires.

Ces nouveaux bétons sont générateurs d'économies globales sur les chantiers. Ils sont appréhendés dans le cadre d'une démarche globale prenant en compte les gains potentiels sur l'ensemble du cycle de vie des produits préfabriqués : matières premières utilisées, énergie consommée au cours du processus de fabrication, réduction des nuisances, diminution de la pénibilité des tâches, durabilité, esthétique, utilisation dans l'ouvrage et réutilisation en fin du cycle de vie. Les nanobétons permettent une diminution de la pénibilité sur les chantiers. Ils satisfont les exigences et tendances actuelles du secteur de la construction : réduire les temps de travail, l'impact sur l'environnement tout en augmentant la sécurité sur les chantiers. Leurs performances exceptionnelles offrent la possibilité de nouveaux domaines d'applications et de nouvelles structures de bâtiment ou de génie civil.

Au-delà des performances techniques, les nanobétons sont également une ouverture vers de nouveaux modes de production plus respectueux de l'environnement (gain énergétique, diminution des déchets générés, réduction de matières utilisées, ...)

- La filière « Ciment » est perçue comme une filière énergétivore, source de CO₂ (5-10% de la production industrielle de CO₂). Les nanobétons sont perçus comme un axe de développement pour réduire l'empreinte environnementale de la filière.

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

Au final, là encore, un béton plus facile à mettre en œuvre, plus résistant et plus durable. Ainsi, la microstructure du béton dicte ses propriétés aux bâtiments. Le béton a du caractère et ne s'improvise plus. Des chercheurs du monde entier, talentueux magiciens de l'ombre, repoussent les frontières de la connaissance et étudient chaque jour les mariages, les alliages et les mélanges des composants fondamentaux... Les possibilités sont infinies, et le voyage promet de riches découvertes.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Composition typique du ciment Portland.....	3
Figure I-2 : Courbe caractéristique de calorimétrie isotherme d'un ciment qui peut être découpée en quatre périodes.....	7
Figure I-3 : Le caractère polyphasique des grains de ciment entraîne de nombreuses possibilités d'interactions physiques et chimiques.....	8
Figure I-4 : Le mouillage hydratation superficielle instantanée des particules lorsqu'elles entrent en contact avec l'eau.....	8
Figure I-5 : Formation d'aiguilles enchevêtrées (ettringite, gypse) peut produire un raidissement de la pâte.....	9
Figure I-6 : La percolation des contacts assurés par les différents hydrates donne la signification physique de la prise.....	10
Figure I-7 : La fin de connexion des grains se traduit par la stabilisation du coefficient de Poisson et une augmentation moins forte du module de cisaillement	11
Figure I-8 : Percolation des liaisons entre particules	11
Figure I-9 : Cinétique globale	12
Figure I-10 : Schémas illustrant la démarche de modélisation multi-échelles adoptée	13
Figure I-11 : Images de la microstructure de la pâte de ciment hydraté (Gauche) et image de la méso structure du mortier simulé (droite)	14
Figure I-12 : Le développement des résistances dans le temps des constituants purs du CP.....	17
Figure I-13 : Influence de la surface spécifique sur la résistance à la compression	18
Figure I-14 : Principe de fonctionnement du perméabilimètre de Blaine.....	19
Figure I-15 : Influence d'E/C sur le retrait plastique des mortiers.....	22
Figure I-16 : Chaleur dégagée lors de l'hydratation du CP.....	24
Figure I-17 : Résistance du mortier normal	24
Figure I-18 : Comportement en compression du mortier avec et sans portlandite (CH).....	25
Figure I-19 : Appareil de Vicat	27
Figure I-20 : Détermination du temps de début de prise	27
Figure I-21 : Détermination du temps de fin de prise	28

Figure I-22 : Evolution du temps de prise en fonction de la température	28
Figure I-23 : Influence de la température sur la prise des ciments	29
Figure I-24 : Influence de l'E/C sur le temps de prise	29
Figure I-25 : Aiguilles de Le Châtelier	30
Figure II-1 : Exemples d'objets présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres.....	35
Figure II-2 : Nanosciences et nanotechnologies : échelles de longueur.....	36
Figure II-3 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.....	37
Figure II-4 : Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage.....	39
Figure II-5 : Répartition de l'impact économique (en pourcentage) des nanotechnologies en 2010.....	40
Figure II-6 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium.....	42
Figure II-7 : Schéma de deux relaxations de surface. A gauche : déplacement vers l'intérieur.....	42
Figure II-8 : Restructuration de surface du plan cristallin {1 0 0} du silicium.....	43
Figure II-9 : Modèle physique simplifié pour le ciment de Portland hydraté.....	46
Figure II-10 : La structure schématique moléculaire d'une simple feuille de tobermorite.....	47
Figure II-11 : Nanostructure polymère-modifié de C-S-H.....	48
Figure II-12 : Groupes de polymère greffé sur des sites de silicium de T.....	49
Figure II-13 : Mesure de la dureté sur des pates de ciment faites à différents rapports d'eau/ciment avec et sans (NT), ajout de 2% de SWNT. « SP » indique que l'échantillon a été préparé avec un superplastifiant naphthalene sulfonate.....	52
Figure II-14 : Exemple de pontage des fissures dans un composite SWCNT/hydraté OPC.....	53
Figure II-15 : Faisceaux SWCNT sur une surface hydratée après le retrait d'OPC.....	53
Figure II-16 : La croissance de C-S-H autour de SWCNT à 135 minutes de l'hydratation d'un échantillon d'OPC composite.....	54
Figure II-17 : Image de microscope électronique à balayage de la micro-CaO ₃ et de nano-CaO ₃	56
Figure II-18 : Taux de dégagement de chaleur mesuré par le calorimètre de Conduction.....	56
Figure II-19 : Mesure de Microdureté pour l'hydratation d'un jour et 3 jours.....	57
Figure II-20 : TEM micrographie de la FS.....	66

Figure II-21 : TEM micrographie de la NFS.....	66
Figure II-22 : Modèle XRD de l'addition minérale (SF et NSF).....	67
Figure II-23 : Développement de la résistance du béton avec le temps en utilisant le superplastifiant lignosulphonate.....	67
Figure II-24 : Développement de la résistance du béton avec le temps en utilisant le superplastifiant polycarboxylate.....	68
Figure II-25 : Micrographie MEB d'un échantillon témoin après un an.....	68
Figure II-26 : Micrographie MEB d'échantillon de béton nano SiO ₂ après un an.....	68
Figure III-1 : Béton courant.....	73
Figure III-2 : Le BHP présente, à l'échelle microscopique, une structure plus ferme qu'un béton courant (grossissement x 5 000).....	73
Figure III-3 : Les BAP se caractérisent par leur fluidité, un faible ressuage, leur pompabilité ainsi qu'un bon maintien de leur ouvrabilité.....	83
Figure III-4 : Essai au cône d'Abrams.....	90
Figure III-5 : Essai de boîte en L.....	91
Figure III-6 : Essai au tamis.....	91
Figure III-7 : Exemples de fibres métalliques.....	93
Figure III-8 : Exemples de fibres polypropylènes.....	96
Figure III-9 : Effet de la souplesse du squelette granulaire sur le retrait endogène et la microfissuration.....	103
Figure III-10 : Micrographie au microscope électronique à balayage d'un BFUP200.....	103
Figure III-11 : Micrographie au microscope électronique à balayage de la phase interstitielle « pâte de BFUP ».....	104
Figure III-12 : Taux de chaleur de l'hydratation dans la calorimétrie de conduction.....	112
Figure III-13 : La surface de C ₃ S après environ 3 heures d'hydratation montrant des puits et la formation de C-S-H.....	112
Figure III-14 : La formation des cristaux aciculaires de C-S-H de l'hydratation de C ₃ S après 3 heures sur la surface des particules de graine de C-S-H.....	113
Figure III-15 : Échantillons Préparés de Nano-Ciment.....	117
Figure III-16 : Instrument de pulvérisation.....	118
Figure III-17 : Microscope Électronique à balayage.....	118

Figure III-18 : Spécimens préparés pour traiter.....	120
Figure III-19 : Spécimens Rompus.....	120
Figure III-20 : Spécimens avec des jauges de contraintes.....	120
Figure III-21 : Spécimens préparés pour examen.....	120
Figure III-22 : Machine d'essai de Tinius Olsen.....	120
Figure III-23 : Spécimens pour le prochain examen.....	120
Figure III-24 : Composant du C_3S avec EH-5 de la silice.....	121
Figure III-25 : Composant du C_3S avec La silice de ZL.....	121
Figure III-26 : Composant du C_3S avec la Silice d'UP.....	122
Figure III-27 : Composant du C_3S avec la silice d'OL.....	122
Figure III-28 : Composant du C_3S avec PDMS.....	122
Figure III-29 : Résultats de diffraction de rayon X.....	123
Figure III-30 : Taux d'hydratation pour les échantillons purs de C_3S	124
Figure III-31 : Représentation schématique de la pâte de ciment.....	126
Figure III-32 : Représentation schématique de l'auréole de transition entre un granulat et la pâte de ciment durcie.....	126
Figure IV-1 : Courbe granulométrique du sable 0/3.....	137
Figure IV-2 : Courbes granulométriques des graviers.....	138
Figure IV-3 : Un œil de mouche grossi 100, 1000 et 10 000 fois à l'aide d'un MEB.....	142
Figure IV-4 : Un MEB commercialisé par Hitachi.....	143
Figure IV-5 : Illustration de l'ensemble des inclusions sur une surface de rupture.....	144
Figure IV-6 : Fonctionnement du microscope à balayage.....	145
Figure IV-7 : Interaction électron-matière.....	146
Figure IV-8 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	146
Figure IV-9 : Poire de diffusion.....	147
Figure IV-10 : Electron secondaire.....	147
Figure IV-11 : Electron rétrodiffusé.....	148
Figure IV-12 : Rayon X.....	148

Figure IV-13 : Electron Auger.....	149
Figure IV-14 : Représentation schématique de l'énergie de distribution des électrons émis par un échantillon.....	150
Figure IV-15 : Canon à électrons.....	150
Figure IV-16 : Colonne électronique.....	151
Figure IV-17 : Détecteur Everhart-Tornley avec une tension positive.....	151
Figure IV-18 : Détecteur Everhart-Tornley avec une tension négative.....	152
Figure IV-19 : Détecteur(GSE) d'électrons secondaires.....	153
Figure IV-20 : Détecteur(BSE) d'électrons rétrodiffusés.....	154
Figure IV-21 : Principe de l'EBSA.....	154
Figure IV-22 : Cliché de diffraction obtenu par EBSA.....	155
Figure IV-23 : Principe du courant d'échantillon.....	155
Figure IV-24 : Micrographie MEB du sable 0/3 à différents grossissement.....	157
Figure IV-25 : Micrographie MEB du granulat 3/8 à différents grossissements.....	159
Figure IV-26 : Micrographie MEB du granulat 8/15 à différents grossissements.....	160
Figure IV-27 : Micrographie MEB du granulat 15/25 à différents grossissements.....	161
Figure IV-28 : Micrographie MEB du ciment CPJ 42.5 à différents grossissements.....	162
Figure IV-29 : Micrographie MEB d'un béton ordinaire à différents grossissements.....	163
Figure IV-30 : Micrographie MEB d'un BAP à différents grossissements.....	165
Figure IV-31 : Micrographie MEB d'un béton à fibre métallique à différents grossissements.....	168
Figure IV-32 : Micrographie MEB d'un béton contenant de la pouzzolane à différents grossissements.....	171
Figure IV-33 : Béton de contrôle	171
Figure IV-34 : Fumées de silices à différentes échelles.....	172
Figure IV-35 : Béton avec fumée de silice.....	173
Figure IV-36 : Micrographie MEB d'échantillon de nanobéton.....	175
Figure V-1 : Répartition de la consommation d'énergie tout au long du cycle de vie d'un bâtiment (50 ans).....	182

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Principales phases du ciment portland.....	3
Tableau I-2 : Composition chimique principale du ciment.....	15
Tableau I-3 : Le comportement et le dégagement de chaleur des constituants du clinker.....	17
Tableau I-4 : Surface spécifique d'un ciment mesurée selon différentes méthodes.....	20
Tableau II-1 : Composition Chimique du matériau ciment.....	62
Tableau II-2 : Propriétés de la fumée de silice.....	62
Tableau II-3 : Propriétés de Nano-silice.....	62
Tableau II-4a : Composition et propriétés du BAP à l'état frais avec et sans NSF en utilisant le superplastifiant lignosulphonate.....	63
Tableau II-4b : Composition et propriétés de SCC à l'état frais avec et sans NSF en utilisant le superplastifiant polycarboxylate.....	64
Tableau II-5a : Propriétés du béton durci avec et sans nanoparticules en utilisant le superplastifiant lignosulphonate.....	65
Tableau II-5b : Propriétés du béton durci avec et sans nanoparticules en utilisant le superplastifiant polycarboxylate.....	65
Tableau III.1 : Caractéristiques et des propriétés spécifiques.....	94
Tableau III.2 : Domaine d'applications privilégiées par type de fibres.....	99
Tableau III.3 : Exemple de formulation de BFUP (pour 1 m ³).....	102
Tableau III.4 : Caractérisation des matériaux hydratés.....	113
Tableau III.5 : Composants du Ciment De Portland de type I.....	115
Tableau III.6 : Matériaux pour préparation.....	116
Tableau III.7 : Propriétés de SNOTEX SiO ₂	116
Tableau 8 : Propriétés de CAB-O-SIL SiO ₂	117
Tableau III.9 : Rapports de mélange pour des composants de ciment.....	118
Tableau III.10 : Rapports E/C pour les échantillons purs de C ₃ S.....	118
Tableau III.11 : Rapports E/C pour les échantillons mélangés.....	119
Tableau III.12 : Rapports E/C pour des échantillons de ciment de Portland.....	119

Tableau III.13 : Propriétés des jauges de contrainte.....	119
Tableau III.14 : Comparaison du maximum d'effort de compression.....	124
Tableau III.14 : Dimensions des particulaires des composants de C_3S	123
Tableau IV-1 : Analyse chimique du Clinker.....	136
Tableau IV-2 : Composition minéralogique.....	136
Tableau IV-3 : Caractéristiques du sable 0/3.....	137
Tableau IV-4 : Caractéristiques physiques des graviers.....	137
Tableau IV-5 : Composition du béton.....	138
Tableau IV-6 : Quantité des constituants du béton.....	139

Liste des indices

C₃S: Silicate tricalcique

C₂S: Silicate bicalcique

C₃A : Aluminate tricalcique

C₄AF : Aluminoferrite tétracalcique

AFt : Trisulfoaluminate de calcium hydraté « étringites »

AFm : Monosulfate de calcium hydraté

Ca: Calcium

C-S-H: Silicate de Calcium Hydraté

CH, Ca(OH)₂ : Portlandite ou Chaux

CP : Ciment Portland

SWCNT : Acronyme de l'anglais Single-wall carbon nanotubes « mono feuillets »

MWCNT : de l'anglais Multi-wall carbon nanotubes « multi feuillets »

PUF : Particules ultrafines

AFM : Microscope à force atomique

STM : Microscope à effet tunnel

BFUHP : Béton fibré à ultra haute performance

CaO : L'hydroxyde de calcium

SiO₂ : L'hydroxyde de Silicium

RMN : Résonance magnétique nucléaire

IGP : Pore intra globulaire

DRX : Diffraction en rayon X

E' : Module de stockage

tan δ : frottement interne

E: Module moyen de Young

TEOS: *Tetraethoxysilane*

OTAOS: *Organotrialkoxysilane*

PDMA: *Poly dimethylacrylamide*

PBOE: *Poly butadiène-goxyethylene*

AC : *Ajout cimentaire*

LDHs : *Hydroxyde double couche spécifique*

CNT : *Nanotubes de carbone*

SiO₂ : *Oxyde de Silicium*

FeO₃ : *Oxyde de Fer*

TiO₂ : *Oxyde de Titane*

MEB : *Microscope électronique à balayage*

SEM : *Scanning Électron Microscope*

SCMs : *Mélange de cendre volante*

PCE : *Ether carboxylique de polymère*

PP : *poly propylène*

NS : *Nano-Silice*

TEM : *microscopie électronique de transmission*

NSF : *Nano fumée de silice*

FS : *Fumée de silice*

BHP : *Béton à Haute Performance*

BAP : *Béton autoplaçant*

BF : *Béton fibré*

BFUP : *Béton Fibré à Ultra Haute Performance*

NB : *Nanobéton*

BPE : *Béton Prêt à l'Emploi*

AHP : *Armatures à Haute Limite Élastique*

BA-HP : *Béton armé-Haute limite élastique*

BTP : *Bâtiment Travaux Public*

Dmax : Diamètre maximal

CCV : Composite Ciment Verre

GRC : Glass Reinforced Cement

CaCO₃ : L'oxyde de Calcium

Fe₂O₃ : L'oxyde de fer

PDMS : polydimethylsiloxane

EPFL : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

AFSSET : Agence française de sécurité sanitaire et du travail

ZrO₂ : Oxyde de Zinc

Ag : Argent

BSE : Electron Back-Scatter (en anglais)

EBSD : Electron Back-Scatter Diffraction (en anglais)

EBIC : Electron Beam Induced Current (en anglais) ou Courant Induit par un Faisceau Électronique

WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy (en anglais) ou Dispersion de Longueur d'Onde

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (en anglais) ou Sélection d'Énergie

Pa : Pascal

ESEM : Environmental Scanning Electron Microscope (en anglais)

BPR : béton de poudre réactive

EEB : Energy Efficiency in Buildings (en anglais) ou Efficacité Énergétique des Bâtiments

ACV : Analyse du Cycle de Vie

PIB :

CO₂ : Oxyde de Carbone

Glossary

Ségrégation : Séparation au sein d'un alliage en cours de solidification

Ressuages : Rendre son humidité, ressuier un métal c'est extraire les substances hétérogènes par fusion partielle

Chanfrein : Surface obtenue en abattant l'arête d'une pièce ; chanfreiner : abattre l'arête d'une pièce pour obtenir un chanfrein.

Amont : Vers le haut

Extrusion : Transformation

Ensemencement : introduire des corps bactéries

Calcination : Transformation du carbonate de calcium en chaux sous l'action de la chaleur ; traitement d'une substance par le feu ; transformation sous l'effet d'une haute température.

Nucléation : Phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition de pts de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique

Dimère : Composé résultant de la combinaison de 2 molécules semblables N_2O_4 est le dimère de NO_2 (di et mère)

Nucléation : Phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de pts de transformation à partir des quels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. (Noyau)

Contiguës : Attenant à autre chose, proche, proximité dans l'espace, toucher.

Indentation : Echancrure comparable à la trace d'une morsure, découpe, entaille

Précurseur : Annonceur, avant-courrier.

Anhydre : Déshydrater, dessécher.

Exothermiques : Réactions qui se produisent avec un dégagement de chaleur.

Catalyseur : Substance qui modifie, sans subir elle même d'altération appréciable, la vitesse d'une transformation chimique, activateur, déclencheur

Synergie : Alliance, association, groupement

Raidissement : Consolidation, renforcement

Strié : Hachuré

Nacré : Irisé, chatoyé, brillé

Percolation : Ex ; circulation de l'eau dans un milieu poreux.

Amas : Tas, masse, multitude

L'adsorption : Fixation d'ions libres, d'atomes ou de molécules à la surface d'une substance.

L'hydrolyse : Décomposition d'un corps par fixation des ions H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau. Les réactions d'hydrolyse jouent un rôle important en biochimie et les synthèses organiques.

Solvatation : Hydratation

Lixiviation : Extraction des parties solubles d'un corps au moyen d'un solvant.

Kuzelite : Sulfate de procréer AFm phase

Allotropique : Polymorphe

Scories : Déchets

Références Bibliographiques

1. **Julien SANAHUJA**, « Impact de la morphologie structurale sur les performances des matériaux de construction » (Ecole des Ponts Paris Tech (03/03/2008), L Dormieux (Dir) ;
2. **Siham Kamali-Bernard, Fabrice Bernard, William Prince, b Mohammed Hjjaj**, « Modélisation Tridimensionnelle et Multi échelles du Comportement des Matériaux Cimentaires - Application à la Lixiviation » (Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique - EA 3913 INSA, 20 Avenue des Buttes de Coësmes 35043 Rennes Cedex), Siham.Kamali-Bernard@insa-rennes.fr ;
3. **AUF** : Agence universitaire de la francophonie, cours en ligne : « Matériaux de Construction : Les ciments » ;
4. **Sofiane AMZIANE** « Maître de Conférences de l'Université de Bretagne Sud IUP de Génie Civil de Lorient », « Contribution à l'étude des matériaux cimentaires à l'état frais » (Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux (UPRES EA 2595)) ;
5. Ouvrage original : **François de LARRARD**, « Concret Mixture-Proportioning- A scientific Approach », « Modern Concret Technology Series », No.9, E and FN SPON, Londres 1999 (Etude et recherche des laboratoires de ponts et chaussées, Centre de Nantes) ;
6. **Viet-Hung NGUYEN**, « Couplage dégradation chimique -comportement en compression du béton »n (Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005) ;
7. **Le LERN** : Dossier technique : « L'hydratation du ciment Portland » (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux - Génie Civil Bâtiment - Environnement - Patrimoine Bâti) ;
8. **LAFARGE, ALEXANDER PISCH, BLANDINE ALBERT**, Formation « Ciment », Octobre 2009 ;
9. **ADAM M.NEVILLE**, « Propriétés des bétons » (Centre de recherche interuniversitaire sur le béton SHERBROOKE - LAVAL.
10. **Henri Van Damme**, revue scientifique « THEMA », Laboratoire de physico-chimie des polymères et des milieux dispersés CNRS-Université Paris 6-École supérieure de physique et de chimie industrielles (ESPCI);
11. **Collipardi. S et Al** « influence des additions minérales de taille nanométrique sur la performance des bétons auto-plaçants », 6ème congrès international, Royaume Uni, Juillet 2005 ;
12. **Sobolev K. et Al** « Comment la nanotechnologie peut changer le monde du béton », Bulletin American Ceramic Société, Novembre 2005;
13. **Ferrada M.G et Al** «U-Silice ISO - 14001: Silice une Favor médias del Ambiente». XIV Jornalas Chilenas del, Hormigon, Valdivia, Chili, 2003 ;
14. **Viet-Hung NGUYEN** « couplage dégradation chimique -comportement en compression du béton, Spécialité : Structures et Matériaux, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées
15. **Sabolev.K et Ferrada M.G** « Nanotechnologie du béton », [http:// www.nano-cement.50webs.com](http://www.nano-cement.50webs.com) ;
16. **Pierre DAVOUST** « Les nanomatériaux », LE MOROUX Gwenaëlle MOY Romain 2ème année HSE, Année 2009/2010 ;

17. Thèse de doctorat présenté par **Nelson IBASETA**, Ingénieur en Génie des Procédés de l'Université d'Oviedo « étude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructures », institut national polytechnique de Toulouse, 13 décembre 2007 ;
18. **Remzi.S** et **Meral.Q**, « Nouveaux matériaux pour la technologie du béton : nano poudre », 33ème conférence sur notre monde dans le béton et les structures, Singapour, 25-27 Août 2008 ;
19. **Li.G** « Propriétés de cendre volantes de volume élevé de béton en comparaison avec la nano-SiO₂ », Recherche sur le ciment et béton, vol. 34, n ° 6, Juin2004 ;
20. **Q. Zhang** et **Al** «Étude sur le CPE / nano SiO₂ mélanges», Journal de la fonction de polymères 15 (3), 2002 ;
21. **Li Hui** et **Al** «Les performances en fatigue, en flexion du béton contenant des nanoparticules pour les chaussées», International Journal de la fatigue, novembre2006 ;
22. **Soblove. K** et **Al** « Nanomatériaux et nanotechnologies pour les composites de ciment de haute performance», actes de la session de l'ACI sur la "technologie des Nanobétons», novembre 2006, Denver, Etats-Unis ;
23. **Jorge IV** et **Al** « Ciment Portland mélangé avec des nanoparticules», Revista DYNA, Université Nationale de Colombie 2006 ;
24. **R. Abbas**, « Influence de la nano-silice sur les propriétés des bétons traditionnels et à ultra-haute performance », HBRC Journal, vol.20, n ° 20, Avril2009 ;
25. **Laila Raki, James Beaudoin, Rouhollah Alizadeh, Jon Makar and Taijiro Sato**, « la nanoscience et la nanotechnologie du béton et du ciment », Conseil national de recherches Canada, Institut de recherche en construction / 1200, chemin Montréal, Édifice M-20, Ottawa, Ontario K1A 0R6, Canada; e-mails: jim.beaudoin @ nrc-cnrc.gc.ca (JB);rouhollah.alizadeh @ nrc-cnrc.gc.ca (RA); jon.makar @ nrc-cnrc.gc.ca (JM); taijiro.sato @ nrc-cnrc.gc.ca (T.S.) ;
26. **S.I Zaki** et **Khaled. S. Ragab** « Comment la nanotechnologie peut changer l'industrie du béton, Centre national de recherche, Le Caire, Dokki, Egypte, SBEIDCO – 1st « International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries », ENSET Oran (Alegria) - Octobre 12-14, 2009 ;
27. **Henri Van Damme** et **Angélique Vichot** « Physique, chimie et mécanique des matériaux cimentaires : macro, meso, et nano » ;
28. Revue scientifique «tête chercheuse, dossier des matériaux de génie : nanotechnologie, matériaux composites », été 2007 ;
29. « Accueil Sciences et Avenir », le magazine de toutes les sciences >Actualité > High-tech > Pour faire sa révolution, le béton fait appel aux nanosciences, Octobre 2008 ;
30. Revue scientifique « Contribuer à un monde durable au cœur de la nanomatère, France ;
31. Professeur tuteur : **Pierre DAVOUST** « les nanomatériaux », Département Hygiène Sécurité Environnement, France, Année 2009/2010 ;

32. Fiche technique Tom 2 « les bétons : formulation, fabrication et mise en œuvre » CIMBETON centre d'Information sur le ciment et ses applications, le document de référence pour les BFUP à été édité en janvier 2002 par l'Association Française de Génie Civil (AFGC) dans sa collection de documents scientifiques et techniques : « Bétons Fibrés à Ultra-hautes Performances Recommandations provisoires » ;
33. **Li et Hui**, Hui-troupe **Xiao**, **Jie Yuan**, « microstructure de mortier de ciment avec des nanoparticules ». Composés par : Partie B 2004;35:185-189 ;
34. **Vinay Gupta, Norio Miura** « Influence de la microstructure sur le comportement des composés de nanotube de carbone de polyaniline/single-wall ». Journal des sources d'énergie 2006;157:616-620 ;
35. **Y.C.Ke, P. Stroeve** « Silicate et silice Nanocomposites de Polymer-Layered ». Amsterdam : Elsevier B.v.; 2005. p. 52-55, 330-341 ;
36. **S. Hanehara, M. Ichikawa** « Nanotechnologie de ciment et de béton ». Journal de Taiheiyō Ciment Corporation 2001;141:47-58 ;
37. **V.G. Papadakis, E.j. Pedersen** « Une recherche d'AFM-SEM sur l'effet de la vapeur de silice et des cendres volantes sur la microstructure de pâte de ciment ». Journal de la science des matériaux 1999;34:683-690 ;
38. **Li De Zhenhua, Huafeng Wang, Shan Il, Yang Lu, Miao Wang** « Investigations sur la préparation et les propriétés mécaniques du composé de ciment renforcé par alumine. « Lettres 2006;60:356-359 de matériaux ;
39. **Li et Gengying** « Propriétés des cendres volantes à fort débit », « incorporation de nano-SiO₂ dans le béton ». Ciment et recherche sur le béton » 2004;34:1043-1049 ;
40. **M.P.Ginebra, F.c.m Driessens, J.a. Planell** « Effet de la dimension particulaire sur le ciment micro et nanostructural de phosphate de calcium : une analyse cinétique ». Matières biologiques 2004;25:3453-3462 ;
41. **Wen-Yih Kuo, Jong-Shin Huang, Chi-Hsien Lin** « Effets de montmorillonite organo-modifiée sur des forces et la perméabilité des mortiers de ciment ». Ciment et recherche sur le béton 2006;36:886-895 ;
42. **Li De Hui, Hui-Troupe Xiao, Jin-Cinglent Ou** « Une étude sur les propriétés mécaniques du mortier de ciment avec des matériaux de nanophase ». Ciment et recherche sur le béton 2004;34:435-438 ;
43. **Dr. C.P. Huang** « La chimie du ciment et du béton » Université de Delaware Aout 2006 ;
44. Société américaine pour les matériaux d'essai. 1985 livres annuels des normes d'ASTM: Granulats, bétons et minéraux (section 4). Easton: ASTM; 1985, p.114;
45. **Wolfgang Czernin** « Chimie et physique de ciment pour les ingénieurs ». New York: Chemical Publishing Co., Inc.; 1962. p.15, 49;

46. **J.Bjornstrom, A. Martinelli, A. Matic, L. Borjesson, I. Panas** « Effets d'accélération de nano-silice colloïdale pour la formation salutaire de calcium-silicate-hydrate dans le ciment ». La chimie et la physique 2004;392:242-248 ;
47. **Alizadeh R, Beaudoin J.J, Raki L 2011** « propriétés mécaniques des silicates de calcium hydraté ». Structures et matériaux, 44 [1] 13-28 ;
48. **Alizadeh R, Raki L, Makar J.M, Beaudoin J.J, Moudrakovski.I 2009**, « hydratation du silicate tricalcique en présence de calcium-silicate-hydrate synthétique ». Journal de la chimie de matériaux, 19[42] 7937-7946;
49. **Beedle S.S, plantations G.W, Rodger S.A 1989** « l'effet de particules pozzolaniques et autres fines sur l'hydratation de C_3S . Avancés dans la recherche de ciment, 2 [5] 3-8;
50. **Davis R.W et jeune J.F 1975** « Développement d'hydratation et de résistance en pâtes tricalciques de silicate ». Journal de la société en céramique américaine, 58 [1-2] 67-70 ;
51. **M. 1997 De E.De Gartner** « Un mécanisme proposé pour la croissance de C-S-H pendant l'hydratation du silicate tricalcique. Ciment et recherche sur le béton, 27 [5], 665-672 ;
52. **M.E de Gartner et M. 1989 de Gaidis J** « mécanismes d'hydratation, des matériaux de béton » ; I pp 95-125 en science ;
53. **I. J. Skalny. Société en céramique Américaine, Westerville, OH. Jayapalan A.R, Y et E 2009 de la lie B. de Kurtis K** « Effet de bioxyde titanique nano-classé sur l'hydratation au jeune âge du ciment de Portland ». Nanotechnologie dans la construction 3. Partie 3, 267-273 ;
54. **Y.Li et E de saveur 1991** « Recherche sur la microstructure modifiée de la pâte durcie de ciment avec C-S-H et phase déshydratée de C-S-H » J. Société en céramique Chinoise, 19 [4] 373-380 ;
55. **Lindgreen H, M. Geiker, Springer N, Skibsted. J 2008** « La technologie de microstructure des pâtes de ciment de Portland et les mortiers par l'addition de l'ultrafine dans les silicates ». Ciment et composés du béton 30, 686-699 ;
56. **Makar.J, Chan.G, Esseghaier.K 2007** « Une crête dans la réaction d'hydratation à la fin de la période d'induction de ciment. Journal de la science des matériaux, 42 [4] 1388-1392 ;
57. **Odler.I 1998** « hydratation, arrangement et durcissement du ciment de Portland ». En chimie de **Lea** de ciment et béton - 4^{ème} édition, éditée par Hewlett P.C, pp 1053 ;
58. **Ramachandran V.S, Z 1986 de Chun-Mei** « La dépendance de la finesse du carbonate de calcium à l'égard du comportement d'hydratation du silicate tricalcique. Longévité des matériaux de construction, 4, 45-6 ;
59. **Sato.T, Beaudoin.J. J 2010** « Effet de nano- CaO_3 sur l'hydratation du ciment contenant les matériaux de ciment supplémentaires ». Avancés dans la recherche de ciment, 23 [1] 1-29 ;
60. **E.Scheetz, B.Tikalsky P.J 2003 de blaireau** « Commande de la microstructure du béton : un point pour l'ensemencement nanomètre-classé, Proc. 11ème Int. Cong. Sur la chimie du ciment, edt. **S'affliger G. et Owens G**, Durban, Afrique du Sud, 1692-1699 ;

- 61. Steinour H.H** 1954 « Les réactions et la thermochimie de l'hydratation de ciment à la température ordinaire », 3ème colloque international sur la chimie des ciments, 261-289 ;
- 62. Thomas J.J, M. De Jennings.H, Chen J.J** 2009 « Influence de nucléation semant sur les mécanismes d'hydratation du silicate et du ciment tricalcique. Journal de la chimie physique C, 113, 4327-4334 ;
- 63. Tiaklsky P.J, E. de Scheetz B, Garvey J.J, Grant B et Thompson J.** 1999 « Influence à long terme des mélanges de silicate alcaline sur le développement microstructural du béton structural ». Proc. 21ème Int. Conférence Sur La Microscopie De Ciment, Las Vegas, Nevada, 266-272 ;
- 64. Wu Z-Q et jeune J.F** 1984 « L'hydratation du silicate tricalcique en présence de la silice colloïdale. Journal de la science des matériaux, 19, 3477-3487 ;
- 65. Holcim** (Suisse) SA Hagenholzstrasse 838050 Zürich, Suisse ;
Téléphone : +41 58 850 62 15
Télécopie : +41 58 850 62 16
- 66. Vincent Pessey**, Responsable Pôle Nanotechnologies, e-mail : vincent.pessey@alcimed.com.
Tel: +33 1 44 30 44 67 Paris: +33 1 44 30 44 30 – Lyon: +33 4 37 48 22 00 – Toulouse: +33 5 62 30 38 50
Cologne: +49 221 946 0742 – Madrid: +34 91 359 2894 – Lausanne: +41 21 317 5870,
[www.alcimed.com / contact@alcimed.com](http://www.alcimed.com/contact@alcimed.com) Vincent ;
- 67.** Méthode de mesure et d'essai de laboratoire, méthode d'essai n° 58 « caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons », LCTP février 2002, LCTP 2010 ;
- 68.** Thèse de doctorat présentée par Mme **BENTALHA** née **MALOU Malika**, intitulé : «Influence de l'introduction de Fibres Métalliques sur le Comportement Différé d'une Matrice Cimentaire. Caractérisation - Comportement monotone –Microstructure », Université MENTOURI-CONSTANTINE, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Génie Civil, octobre 2007 ;
- 68 bis.**LMSSMat « Mécanique des sols, Structure et Matériaux », « fonctionnement d'un microscope à balayage », école centrale Paris ;
- 69. Eléonore Gueita, Evelyne Darque-Cerettia, Patrick Tintillierb, Matthieu Horgnies** « Influence de tensioactifs sur l'hydratation du ciment à l'interface béton/coffrage », Mines PARISTech, CEMEF – Centre de mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, BP 207 1 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis cedex, France, eleonore.gueit@mines-paristech.fr; evelyne.darque-ceretti@mines-paristech.fr Lafarge Centre de Recherche, 95 rue du Montmurier, BP15, 38291 St Quentin Fallavier, France, patrick.tintillier@pole-technologique.lafarge.com,matthieu.horgnies@pole-technologique.lafarge.com, MATERIAUX 2010 ;
- 70.** Thèse de doctorat présentée par **Hanna FARES**, intitulé : « propriétés mécaniques et physico – chimique de béton autoplaçant exposé à une température élevée », Ecole Doctorale science et Ingénierie, université de Cergy – pontoise, Décembre 2009, page 24 ;

71. Site de la société de l'industrie minérale au cœur du ciment « les composants de la matrice cimentaire (rappels et interactions) », www.lasim.org;
72. **R. Chaid, R. Jauberthie, A. Boukhaled, A. Talah** « Endommagement, déformations et microstructure des BHP de pouzzolane », SBEIDCO – 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries, ENSET Oran (Algeria) - October 12-14, 2009 ;
73. Revue scientifique « la science pour tous le MEB : microscope électronique à balayage » publié par **Benjamin BRADU**, rubrique technologie, Avril 2010 ;
74. **Alain Duval, Anne Bouquillon** « La microscopie électronique à balayage », Laboratoire de recherche des musées de France ;
75. Wikipédia l'encyclopédie libre, catégorie Science des matériaux « microscope électronique », Avril 2011 ;
76. « Contribuer à un monde durable au cœur de la nanomatière », Extrait de la revue « CRESCENDO », Avril 2007 ;
77. Mémoire de Magister, spécialité : Matériaux présenté par **BOUGLADA Mohamed Salah** intitulé : « Effet de l'activation du ciment avec ajout minéral par la chaux fine sur le comportement mécanique du mortier », Université de M'sila, faculté des sciences et des sciences de l'ingénierie, Département de Génie Civil, Année 2007-2008.
78. Site Lafarge « les matériaux au cœur de la vie », « innovation et construction », « rapport publié en direct 2010 ;
79. Dossier de presse Lafarge « Le Béton réinventé », Octobre 2009 ;
80. **A. Bouchouika, M.N. Ooudjit** « influence du sable de dune finement broyé sur les propriétés physico-chimique et mécaniques des bétons », SBEIDCO – 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries ENSET Oran (Algeria) - October 12-14, 2009.