



HAL
open science

Étude du comportement de bétons de coproduits coquilliers pour une utilisation en récifs artificiels

Hector Cuadrado Rica

► **To cite this version:**

Hector Cuadrado Rica. Étude du comportement de bétons de coproduits coquilliers pour une utilisation en récifs artificiels. Génie civil. Université de Caen Normandie, 2016. Français. NNT : . tel-01578986

HAL Id: tel-01578986

<https://theses.hal.science/tel-01578986v1>

Submitted on 30 Aug 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Génie Civil

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Étude du comportement de bétons de coproduits coquilliers pour une utilisation en récifs artificiels

**Présentée et soutenue par
Héctor CUADRADO RICA**

**Thèse soutenue publiquement le 22 Février 2016
devant le jury composé de**

M. Bertrand BOUDART	Professeur, LUSAC, Unicaen	Directeur de thèse
M. Mohamed BOUTOUIL	HDR, Directeur de la Recherche, ESITC Caen	Codirecteur de thèse
M. Frédéric SKOCZYLAS	Professeur, École Centrale de Lille	Rapporteur
Mme. Alexandra BERTRON	Professeur, LMDC, INSA Toulouse	Rapporteur
M. Nassim SEBAIBI	Dr, Responsable laboratoire R&D, Groupe Lesage	Examineur
M. Jean-Claude DAUVIN	Professeur, UMR M2C, Unicaen	Examineur

Thèse dirigée par Bertrand BOUDART et Mohamed BOUTOUIL, laboratoire ESITC Caen

ED SIMEM



REMERCIEMENTS

A la région Normandie et au Fonds Européens de Développement Régional FEDER pour le financement du projet RECIF.

A Madame Hélène Grimault-Duc et à Monsieur Jérôme Lebrun, directeurs de l'ESITC Caen, pour leurs encouragements et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée.

A Monsieur Mohamed Boutouil, pour son aplomb et pour la liberté d'action qu'il m'a accordée en me guidant dans mon travail et en m'aidant à trouver des solutions pour avancer.

A Monsieur Bertrand Boudart, pour ses conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à la relecture des documents que je lui ai adressés.

A Madame Alexandra Bertron et Monsieur Frédéric Skoczylas, pour avoir donné de leur temps lors de l'évaluation et du jugement de ce travail.

A Monsieur Nassim Sebaibi, pour son encadrement au début de mon travail et pour avoir accepté d'examiner ces recherches.

A Monsieur Jean-Claude Dauvin, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses remarques, très opportunes, sur le sujet d'étude.

A tous les partenaires du projet RECIF, pour les échanges scientifiques, pour m'avoir permis d'utiliser leurs installations & dispositifs et d'étudier les résultats : à Mesdames Eleanor Van Veen et Terry Sawyer, de l'Université d'Exeter ; à Monsieur Pascal Claquin et à Madame Mabel Lestarquit du laboratoire BOREA ; à Aurélie Foveau du laboratoire M2C ; à Ken Collins de l'Université de Southampton ; à Eric Feunteun, du Musée d'Histoire Naturelle et à Victorien Mouchel de l'entreprise TPC.

A Messieurs Coan Doan Nguyen et Mathieu Favé, pour m'avoir aidé lors des stages correspondants.

A toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'ESITC Caen ; et plus spécialement à Dang, Lucile, Jonathan, David, Malo, Fouzia, Antoine, Aurélie, Tuan Ahn, Marie Adeline, Olivier, Charlotte, Stéphanie, Frédéric, Marie-Caroline, Vincent et Clara.

A Monsieur Jérôme Bernard du laboratoire LUSAC, et à Messieurs Moussa Gomina et Jérôme Lecourt du laboratoire CRISMAT pour leur accueil et pour m'avoir permis de réaliser des expérimentations au sein de leurs laboratoires.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES.....	3
NOTATION	7
INTRODUCTION	9
A. Contexte.....	9
B. Objectifs.....	10
C. Organisation du rapport.....	11
1 ÉTAT DE L'ART	13
1.1 Matériaux cimentaires pour ouvrages maritimes et récifs artificiels	13
1.1.1 Béton ordinaire.....	15
1.1.2 Béton auto-plaçant	15
1.1.3 Béton poreux.....	18
1.2 Caractéristiques des coquilles marines : granulats pour béton.....	20
1.2.1 Géométrie	20
1.2.2 Microstructure et résistance	23
1.2.3 Propriétés physiques.....	25
1.2.4 Composition chimique	26
1.2.5 Matière organique	27
1.3 Matériaux cimentaires incorporant des coquilles marines.....	30
1.3.1 Béton : remplacement du gravier	30
1.3.2 Béton : remplacement du sable.....	31
1.3.3 Mortier de ciment : remplacement du sable.....	32
1.3.4 Addition minérale pour ciment.....	33
1.4 Comportement du béton immergé en eau de mer	34
1.4.1 Porosité et durabilité des bétons	34
1.4.2 Agressivité de l'eau de mer	34
1.4.3 Chlorures	36
1.4.4 Colonisation et bio-détérioration.....	39

1.5 Bilan	42
2 ÉTUDE DES GRANULATS INCORPORANT DES COQUILLES CONCASSÉES POUR MATÉRIAUX CIMENTAIRES.....	43
2.1 Caractéristiques des granulats naturels et des coquilles concassées.....	43
2.1.1 Caractéristiques minéralogiques.....	45
2.1.2 Caractéristiques géométriques.....	48
2.1.3 Caractéristiques physiques.....	52
2.1.4 Caractéristiques chimiques.....	54
2.1.5 Teneur en matière organique.....	55
2.1.6 Caractéristiques des substances organiques solubles.....	56
2.2 Étude expérimentale sur mortiers de ciment.....	58
2.2.1 Formulation	58
2.2.2 Gâchage et préparation d'éprouvettes	60
2.2.3 Maniabilité.....	60
2.2.4 Air occlus.....	61
2.2.5 Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau.....	62
2.2.6 Propriétés mécaniques : compression et flexion	63
2.2.7 Conclusions de l'étude.....	64
2.3 Compacité des mélanges granulaires incorporant des coquilles concassées.....	64
2.3.1 Compacité des mortiers de ciment.....	65
2.3.2 Modélisation de la compacité : logiciel René-LCPC.....	66
2.3.3 Béton ordinaire.....	67
2.3.4 Béton auto-plaçant.....	69
2.3.5 Béton poreux	72
2.3.6 Validation du modèle pour les coquilles concassées.....	74
2.4 Bilan	75
3 FORMULATION ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES BÉTONS.....	77
3.1 Pâte cimentaire des bétons.....	77
3.1.1 Ciment	77
3.1.2 Super-plastifiant	78
3.1.3 Fines calcaires.....	79
3.1.4 Air occlus.....	80
3.2 Formulation des bétons	81
3.2.1 Bétons ordinaires	82

3.2.2 Bétons auto-plaçants	82
3.2.3 Bétons poreux.....	83
3.3 Préparation et méthodes de caractérisation des bétons.....	85
3.3.1 Préparation et confection d'éprouvettes	85
3.3.2 Ouvrabilité et fluidité	86
3.3.3 Masse volumique et air occlus du béton frais	88
3.3.4 Hydratation.....	88
3.3.5 Propriétés physiques.....	90
3.3.6 Propriétés mécaniques	91
3.3.7 Microstructure	93
4 PROPRIÉTÉS DES BÉTONS INCORPORANT DES COQUILLES POUR RÉCIFS ARTIFICIELS	95
4.1 Composition réelle.....	95
4.1.1 Air occlus et composition des bétons compacts	96
4.1.2 Compacité du squelette granulaire et composition des bétons compacts	98
4.1.3 Hypothèses concernant l'entraînement d'air.....	99
4.1.4 Compacité du squelette granulaire et composition des bétons poreux	100
4.2 Propriétés rhéologiques	101
4.2.1 Bétons ordinaires et bétons poreux.....	101
4.2.2 Bétons auto-plaçants	104
4.3 Cinétique d'hydratation.....	107
4.3.1 Suivi de l'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique.....	108
4.3.2 Degré d'hydratation par analyse thermique	110
4.4 Microstructure	111
4.4.1 Diffraction de Rayons X (DRX)	111
4.4.2 Analyses QEMSCAN®	113
4.4.3 Observations au microscope électronique à balayage (MEB)	115
4.5 Propriétés mécaniques	116
4.5.1 Résistance en compression simple.....	116
4.5.2 Module d'élasticité.....	123
4.5.3 Résistance en traction indirecte	125
4.6 Propriétés physiques	126
4.6.1 Porosité accessible à l'eau	126
4.6.2 Perméabilité à l'eau.....	128
4.7 Bilan	129

5 COMPORTEMENT DES BÉTONS POUR RÉCIFS ARTIFICIELS	131
5.1 Colonisation des bétons immergés	131
5.1.1 Sites d'immersion et bétons immergés	132
5.1.2 Paramètres physico-chimiques et biologiques de l'eau de mer	133
5.1.3 Colonisation des bétons dans des sites marins (conditions non contrôlées).....	136
5.1.4 Colonisation des bétons dans des mésocosmes (conditions contrôlées).....	139
5.1.5 Bilan des suivis de bio-réceptivité	143
5.2 Évolution de la microstructure des bétons.....	144
5.2.1 Excroissances verticales	144
5.2.2 Précipitation à la surface des bétons.....	146
5.2.3 Attaque des ions sulfates.....	148
5.2.4 Bilan et discussion.....	149
5.3 Pénétration des ions chlorures	150
5.3.1 Dispositif d'essai de migration des ions chlorures.....	150
5.3.2 Résultats du coefficient de diffusion des ions chlorure	154
5.3.3 Corrélations avec les propriétés de transfert.....	155
5.3.4 Critiques de la méthode d'essai	156
5.3.5 Analyses complémentaires.....	157
5.3.6 Profondeur de pénétration des chlorures des bétons immergés	158
5.4 Propriétés des bétons immergés.....	161
5.4.1 Propriétés mécaniques.....	161
5.4.2 Analyse thermique	164
5.5 Bilan : comportement des bétons pour récifs artificiels.....	167
5.5.1 Bio-réceptivité des matériaux cimentaires	167
5.5.2 Durabilité des bétons avec coquilles immergés	168
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	169
RÉFÉRENCES.....	175
LISTE DE FIGURES ET TABLEAUX	190
ANNEXES	197

NOTATION

BAP : Béton auto-plaçant	D_{max} : Dimension maximale des granulats
bc : Bloc	D_e : Coefficient de diffusion effectif (m ² .s ⁻¹)
BO : Béton ordinaire	DRX : Diffraction de Rayons X
BP : Béton poreux	DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
C₂S : Silicate bi-calcique (2CaO.SiO ₂)	DTG : Dérivée de l'analyse thermogravimétrique
C₃S : Silicate tri-calcique (3CaO.SiO ₂)	ρ_a : Masse volumique absolue
C₃A : Aluminate tri-calcique (3CaO.Al ₂ O ₃)	ρ_{CTS} : Masse volumique apparente des granulats à la table à secousses
C₄AF : Aluminoferrite tétra-calcique (4CaO.Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃)	ρ_{CV} : Masse volumique apparente des granulats en vrac
Ca²⁺ : Ion calcium	ρ_d : Masse volumique apparente sèche
CA : Coefficient d'aplatissement des granulats	ρ_{fr} : Masse volumique à l'état frais des mortiers ou bétons
CaCO₃ : Carbonate de calcium	ρ_{rd} : Masse volumique réelle des granulats
Ca(OH)₂ : Portlandite (hydroxyde de calcium)	E : Module d'élasticité (GPa)
CB : Coefficient de blocage (boîte L)	e_{eff}/c ; e_t/c : Rapport massique eau efficace/ciment ; eau totale/ciment
CEM I-V : Classes de ciment (NF EN 197-1)	e/f : Rapport massique eau/fines
CF : Coefficient de forme des granulats	EDXS : Spectroscopie X à dispersion d'énergie
Cl : Ion chlorure	ε : Porosité accessible à l'eau (%)
C-S-H : Silicate de calcium hydraté	fc : Fines calcaires
CTS : Compacité à la table à secousses des granulats	Gc10 : Gravier concassé 4/10 mm
CV : Compacité en vrac des granulats	Gc20 : Gravier concassé 10/20 mm
d : Dimension des granulats	HR : Humidité Relative
D_f : Diamètre d'étalement (essai d'affaissement au cône d'Abrams)	

ICP-AES : Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit	R_{it} : Résistance en traction indirecte (MPa)
ITZ : Zone interfaciale de transition (Interfacial Transition Zone)	Sc4 : Sable concassé 0/4 mm
K : Indice de serrage des granulats	SE₁₀ : Équivalent de sable
K_w : Coefficient de perméabilité à l'eau (m.s ⁻¹)	SF1 à SF3 : Classes de consistance (essai d'étalement au cône d'Abrams)
M-0 : Mortier de ciment sans coquilles	SG : Squelette granulaire
M-20/40/60 : Mortier de ciment incorporant des coquilles concassées	SL : Affaissement de béton
M-0-S20/S40/S60 : Mortier de ciment incorporant des éluates de coquilles	SP : Super-plastifiant
M-40L-40/100 : Mortier de ciment incorporant des coquilles concassées lavées à 40/100 °C	Sr2 : Sable roulé 0/4 mm
MEB : Microscopie électronique à balayage	SR1, SR2 : Classes de résistance à la ségrégation (essai de stabilité au tamis)
MEC : Modèle d'empilement granulaire	SSS : État saturé surface sèche des granulats
MES : Matières en suspension	S1 à S5 : Classes de consistance (essai d'affaissement au cône d'Abrams)
Mg²⁺ : Ion magnésium	t : Temps
Mg(OH)₂ : Brucite	T₂₀, T₄₀ : Temps d'écoulement aux repères de 20 et 40 cm (essai de boîte en L)
M-S-H : Silicates de magnésium hydratés	T₅₀₀ : Temps d'écoulement d'étalement 50 cm au cône d'Abrams
pH : Potentiel hydrogène	TG : Analyse thermogravimétrique
PL1, PL2 : Classes d'aptitude à l'écoulement (essai de boîte en L)	τ₀ : Seuil de cisaillement
PM : Prise mer (ciment)	μ : Viscosité
P2 : Coquille de pétoncle concassée 0/2 mm	VS1, VS2 : Classes de viscosité apparente (essai d'étalement au cône d'Abrams)
P5 : Coquille de pétoncle concassée 0/5 mm	VSI : Indice de stabilité visuel (essai d'étalement au cône d'Abrams)
q : Coefficient de la courbe de Fuller ou d'Andreasen et Andersen	WA₂₄ : Coefficient d'absorption d'eau des granulats
R_c : Résistance en compression uni-axiale (MPa)	

INTRODUCTION

A. CONTEXTE

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans le cadre du projet collaboratif européen RECIF (Boutouil et al., 2015) qui a pour objectifs :

- la valorisation des ressources et en particulier des coproduits coquilliers marins,
- le développement de matériaux de construction innovants pour récifs artificiels,
- la mise en place de récifs artificiels pour améliorer la biodiversité et la production de l'écosystème marin de la Manche.

Le projet RECIF propose une filière de valorisation des coproduits coquilliers permettant la réutilisation de ces déchets tout en apportant une solution favorable pour l'écosystème marin. L'autre enjeu principal de ce projet est de comprendre le rôle des récifs du point de vue de l'amélioration de la biodiversité de l'écosystème de la Manche. Pour cela, plusieurs axes et actions sont programmés :

- Étude des matériaux et ingénierie des récifs.
- Impact environnemental des récifs artificiels : identification de l'écosystème des zones d'immersion.
- Production et installation des récifs artificiels.
- Suivi environnemental du processus de colonisation des récifs artificiels.

En Europe, la France occupe une position importante dans le domaine de l'élevage de coquillages puisqu'elle est le deuxième producteur conchylicole, avec une moyenne annuelle de près de

200.000 tonnes de coquillages issus de la conchyliculture (CNC : 2012 ; FranceAgriMer : 2010) et 50.000 tonnes de coquillages issus de la pêche (CNPMM, 2012). Les régions Basse-Normandie et Bretagne sont les premières en terme de débarques de produits coquilliers marins tels que les coquilles Saint-Jacques, les pétoncles et les huîtres. A ces quantités s'ajoutent des gisements massifs de crépidules estimés à plusieurs millions de tonnes sur le littoral breton, bas-normand et vendéen.

Les coquilles dépourvues de leur chair représentent près de 85 % (en masse). Plus de 65 % correspond à la coquille minérale (Archer et al., 2001) qui est considérée comme un déchet inerte (Directive n°1999/31/CE et Loi n°92-646). Le rejet incontrôlé des déchets coquilliers peut constituer une menace pour des habitats et leurs biocénoses (Ragot, 2009). Plusieurs études et recherches de par le monde se sont penchées sur la valorisation, essentiellement des huitres, en matériaux de construction.

Les coproduits coquilliers marins peuvent donc constituer une ressource locale à valoriser, moyennant prétraitement et études, en tant que matière première secondaire pour la production de nouveaux matériaux à usages et propriétés spécifiques.

B. OBJECTIFS

Cette thèse se propose donc d'étudier l'incorporation des coquilles marines dans différents types de bétons destinés à fabriquer des récifs artificiels. Trois types de bétons ont été choisis : béton ordinaire, béton auto-plaçant et béton poreux, pour représenter trois matériaux/structures différents pouvant être utilisés dans les récifs artificiels en particulier et dans les infrastructures maritimes en général.

Le travail de recherche se focalise sur, d'un côté, l'influence de l'incorporation des granulats de coquilles marines sur les propriétés des différents bétons formulés et de l'autre, l'évolution des propriétés de ces bétons en milieu marin (in situ et au laboratoire) vis-à-vis des agents agressifs et de la colonisation par des organismes marins.

Pour cela, plusieurs travaux expérimentaux ont été réalisés dans le cadre de cette thèse. Il s'agit de :

- la formulation de trois types de béton (ordinaire, auto-plaçant et poreux) incorporant des coquilles marines en tant que granulats à des taux massiques égaux à : 20, 40 et 60 %,
- la caractérisation des bétons élaborés à travers leurs propriétés physiques et mécaniques,
- la caractérisation de la durabilité des bétons vis-à-vis des agents agressifs et des organismes marins.

C. ORGANISATION DU RAPPORT

Ce mémoire de thèse est structuré en 5 chapitres présentant les principaux résultats des travaux de recherche.

Le **chapitre 1** de cette thèse est consacré à une étude bibliographique étendue allant des spécificités des trois types de béton étudiés représentant la vaste gamme de matériaux utilisés dans les ouvrages maritimes (ordinaire, auto-plaçant et poreux) jusqu'à la détérioration de ces matériaux par l'effet de la colonisation marine. Entre temps, nous présenterons les particularités de coquilles de mollusque incorporées dans les bétons ainsi que les principaux travaux de recherche incorporant ces coproduits marins coquilliers dans les matériaux cimentaires.

Le **chapitre 2** fournit un aperçu approfondi des caractéristiques des coquilles concassées utilisées qui peuvent entraîner des dérèglements sur les propriétés des matériaux cimentaires. Ensuite, une campagne d'essais sur mortiers de ciment a été menée afin d'identifier les principaux mécanismes perturbateurs dus à l'incorporation des coproduits coquilliers marins. Enfin, une étude de compacité granulaire a été effectuée à travers des essais expérimentaux et des modélisations afin d'établir la composition des squelettes granulaires des trois types de béton avec trois taux de substitution des granulats naturels par des coproduits coquilliers concassés.

Le **chapitre 3** contient deux différentes parties : la première est dédiée à la formulation des trois types de béton étudiés dans ces travaux de recherche : un béton ordinaire, un béton auto-plaçant et un béton poreux. La deuxième partie de ce chapitre détaille les essais effectués pour caractériser les bétons incorporant des coquilles concassées.

Le **chapitre 4** analyse les propriétés des bétons étudiés en fonction du taux d'incorporation des coquilles concassées : la teneur en air occlus, la composition réelle des bétons élaborés, l'ouvrabilité à l'état frais, l'hydratation, les propriétés mécaniques et les propriétés physiques.

Le **chapitre 5** concerne l'étude du comportement des bétons avec coquilles en milieu marin du point de vue de l'attaque chimique par les sels présents ainsi que du point de vue de la colonisation par des organismes marins.

Finalement, les **conclusions et perspectives** qui résultent de ce travail de thèse sont exposées dans la dernière partie de ce rapport.

1. Etat de l'art

Bétons pour récifs artificiels

Coproducts coquilliers dans le béton

2. Caractérisation des coproduits coquilliers : coquilles de pétoncle concassées

Composition :
Analyse chimique & chlorures
Minéralogie
Matière organique

Géométrie :
Granulométrie
Forme

Propriétés physiques :
Masse volumique
Absorption d'eau
Compacité granulaire

Eluates des coquilles et matériaux cimentaires : Etude sur mortier de ciment

Bétons compacts (BO & BAP)

Cahier des charges :

Taux de coquilles : $\leq 60\%$

- B. ordinaire \rightarrow affaissement > 5 cm
- B. auto-plaçant \rightarrow étalement > 50 cm

Bétons poreux (BP)

Cahier des charges :

Taux de coquilles : $\leq 60\%$

Macro-porosité $> 15\%$

Résistance en compression > 5 MPa

3. Formulation des bétons

Optimisation de la compacité des squelettes granulaires des bétons

4. Caractérisation des bétons

Air occlus
Ouvrabilité
Calorimétrie semi-adiabatique
Porosité et masse volumique
Perméabilité à l'eau
Migration des ions chlorures

Macro-porosité

Hydratation du ciment
Analyses thermiques
Résistance en compression
Module d'élasticité
Résistance en traction

Observations au MEB
Analyses QEMSCAN

5. Comportement des bétons pour récifs artificiels

Colonisation
Bio-détérioration (microstructure et propriétés mécaniques)

Mésocosmes

Mésocosmes et sites marins

Conclusions et perspectives

1 ÉTAT DE L'ART

Dans ce premier chapitre consacré à l'étude bibliographique, nous allons tout d'abord décrire les spécificités des bétons étudiés dans les travaux expérimentaux de cette thèse : béton ordinaire, béton auto-plaçant et béton poreux. Ceux-ci représentent la gamme de matériaux qui peuvent être utilisés dans les ouvrages maritimes constituant des substrats cimentaires qui peuvent être colonisés. Le chapitre se poursuit avec la présentation des principales caractéristiques des coquilles de mollusques, et plus particulièrement celles des coquilles de pétoncle. Celles-ci seront incorporées dans les bétons et seront susceptibles d'influencer leurs propriétés. Ensuite, nous analyserons les résultats des travaux menés par d'autres chercheurs sur l'incorporation de coquilles dans des matériaux cimentaires. Dans la partie finale de cette synthèse, nous aborderons le comportement des bétons en milieu marin du point de vue des attaques chimiques et de la colonisation par des algues et autres microorganismes présents dans le milieu marin.

1.1 MATÉRIAUX CIMENTAIRES POUR OUVRAGES MARITIMES ET RÉCIFS ARTIFICIELS

Un récif artificiel est une structure immergée placée intentionnellement sur le fond marin pour imiter certaines caractéristiques et fonctions d'un récif naturel (IMO et UNEP, 2009). Ces structures peuvent induire chez les animaux des réponses d'attraction, de concentration, de protection et dans certains cas une augmentation de la biomasse de certaines espèces (Figure 1-1).

Néanmoins, toute structure ancrée dans la mer a de façon inéluctable des effets sur les ressources vivantes (Charbonnel, 2005 ; García-Martínez, 2007). La prise en compte de l'effet récif des ouvrages maritimes peut améliorer la gestion du milieu marin (Lacroix et Pioch, 2009 ; Langhamer, 2012) : la conception multi-usage (voir Figure 1-2).

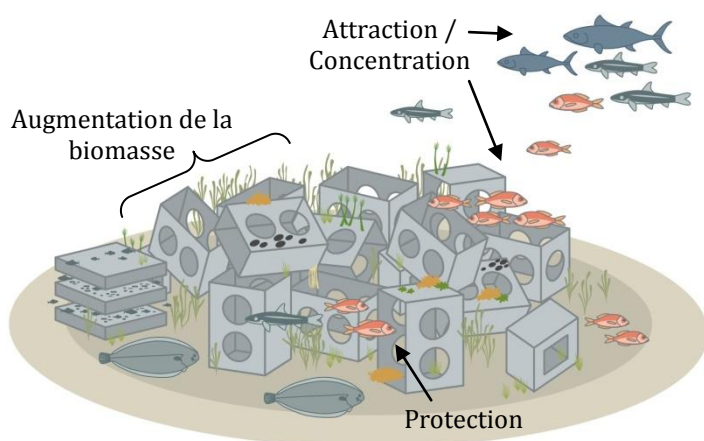


Figure 1-1 : Fonctionnement écologique du récif artificiel (Cépralmar, 2015)



Figure 1-2 : Eco-conception de la fondation d'une éolienne (Egis Eau : S. Pioch et J.L. Féron®)

La conception de récifs artificiels a traditionnellement été réalisée avec des matériaux accessibles et économiques sans grande réflexion. Aujourd'hui, les nouvelles politiques encouragent l'utilisation de matériaux spécifiques pour leur élaboration (IMO et UNEP, 2009). Le béton, l'un des matériaux les plus utilisés du fait de sa composition à base minérale et sa texture similaire aux récifs naturels (Walker et al., 2002 ; Charbonnel, 2005), est très favorable car il est facilement moulable, il est résistant et durable et il est compatible avec l'environnement marin. De plus, sa surface est facilement colonisée par les espèces marines benthiques (espèces vivant en étroite relation avec le fond des eaux) (Cépralmar, 2015).

Le béton est un composite constitué majoritairement de granulats (sable et gravier) liés entre eux par une pâte cimentaire (ciment, eau et adjuvants). Ses propriétés dépendent principalement de sa composition et plusieurs classifications existent en fonction de celles-ci : masse volumique, résistance, fluidité,...

Au cours de cette thèse, trois bétons différents ont été étudiés afin de représenter trois substrats différents pouvant être utilisés dans les récifs artificiels en particulier et dans les infrastructures maritimes en général :

- Béton ordinaire (BO).
- Béton auto-plaçant (BAP).
- Béton poreux (BP).

Les principales caractéristiques de chacun sont détaillées ci-dessous.

1.1.1 Béton ordinaire

Le béton ordinaire est un mélange de quatre constituants courants en génie civil : un liant hydraulique qui est souvent du ciment Portland, de l'eau, du sable et du gravier. Ce type de béton nécessite d'être vibré pour une mise en place correcte sans bulles d'air occlus à l'intérieur. Ceux-ci peuvent être classés selon leur ouvrabilité, caractéristique déterminée par la mesure de l'affaissement du béton ordinaire à l'état frais au cône d'Abrams. Cet essai est l'un des plus simples et c'est pour quoi il est fréquemment utilisé (voir Tableau 1-1).

Tableau 1-1 : Consistance des bétons ordinaires (NF EN 206-1)

Classe	Affaissement (mm)	Consistance
S1	10-40	Ferme
S2	50-90	Plastique
S3	100-150	Très Plastique
S4	160-210	Fluide
S5	≥220	Fluide

L'ouvrabilité des bétons ordinaires dépend fortement du dosage en ciment et en eau. Les teneurs courantes de ces constituants varient entre 300 et 400 kg.m⁻³ pour le ciment et entre 180 et 220 kg.m⁻³ pour l'eau. Les propriétés mécaniques de ces bétons compacts sont fonction du rapport massique « eau sur ciment » (e/c) dans le sens inverse que pour l'ouvrabilité : tandis que l'augmentation du rapport e/c améliore la fluidité du béton, la résistance diminue. En raison des constituants et moyens de compactage utilisés, les bétons ordinaires sont limités à des résistances en compression inférieures à 45 MPa (Dreux et Festa, 1998).

Les méthodes de formulation existantes des bétons ordinaires sont variées. En France, la méthode de Dreux-Gorisse (Dreux et Festa, 1998) est très utilisée grâce à la fiabilité de ses prédictions.

1.1.2 Béton auto-plaçant

Les bétons auto-plaçants (BAP), à la différence des bétons ordinaires, sont des bétons très fluides qui remplissent des moules complexes sans l'aide de moyens de compactage ou de vibration. La mise en œuvre s'effectue par le seul effet du poids du béton (EFNARC, 2005 ; AFGC, 2008).

1.1.2.1 Composition

Le caractère auto-plaçant des bétons est obtenu principalement grâce à une composition distincte de celle des bétons ordinaires. En particulier, ils contiennent (EFNARC, 2005) :

- des adjuvants pour augmenter certaines propriétés (fluidité, viscosité, etc.),
- des fines minérales supplémentaires pour augmenter la quantité de pâte cimentaire.

Ces bétons ont une teneur en gravier généralement inférieure à la teneur en sable. Les proportions de sable et de gravier dépendent du type et de la taille des granulats. La taille maximale de granulats doit être compatible avec l'espacement entre armatures mais afin de minimiser le risque de blocage la taille maximale est souvent limitée à 20 mm (Brouwers et Radix, 2005 ; Vilanova, 2009).

Ces bétons ont besoin d'un volume de pâte supérieur aux bétons ordinaires pour écarter les granulats les uns des autres et réduire le frottement et le blocage inter-granulaire. En conséquence, les dosages en granulats sont inférieurs à ceux des bétons ordinaires (Su et al., 2001 ; Vilanova, 2009). L'EFNARC (2005) et l'AFGC (2008) chiffrent un volume nécessaire de pâte cimentaire autour de 300-400 l.m⁻³. Cependant, la quantité de pâte dépend fondamentalement des caractéristiques géométriques des granulats utilisés. L'utilisation des granulats concassés dont la granulométrie ne permet pas un bon arrangement granulaire nécessite des quantités supérieures en pâte cimentaire (de Larrard, 1999).

Le type de ciment le plus utilisé pour les bétons auto-plaçants est le ciment Portland type I avec l'ajout d'additions minérales supplémentaires (constituant finement divisé utilisé dans le béton pour l'améliorer ou pour lui conférer certaines propriétés). Le dosage en ciment des bétons auto-plaçants est généralement supérieur à celui des bétons ordinaires (Vilanova, 2009). Néanmoins, des quantités supérieures à 450 kg.m⁻³ peuvent augmenter de manière significative la chaleur d'hydratation et par conséquent le retrait du béton (Mehta et Monteiro, 2006 ; Koehler et Fowler, 2007 ; Vilanova, 2009). L'incorporation d'additions minérales permet d'augmenter la quantité de fines afin d'augmenter la cohésion, éviter la ségrégation et le ressuage du béton (Sedran, 1999). Les additions les plus utilisées sont les fines calcaires, les cendres volantes, la fumée de silice et les laitiers de haut fourneau (Neville, 2000 ; Vilanova, 2009).

L'utilisation de fines calcaires comme addition minérale dans les bétons auto-plaçants varie entre 60 et 380 kg.m⁻³ (Vilanova, 2009) mais il est recommandé de ne pas dépasser un dosage de 250 kg.m⁻³ car ces additions peuvent avoir un effet accélérateur de la prise du ciment utilisé en raison de sa grande surface spécifique qui peut favoriser la constitution de sites additionnels de nucléation pour les produits d'hydratation (Taylor, 1990).

La quantité d'eau requise par les bétons auto-plaçants est conditionnée par l'avidité d'eau des particules fines et l'efficacité des adjuvants utilisés (EFNARC, 2005). Ceux-ci permettent de défloculer les grains de ciment et les fines par l'effet de répulsion électrostatique et stérique entre particules. L'écartement des grains les uns des autres libère l'eau initialement piégée entre les grains ce qui augmente l'eau disponible et réduit les frottements inter-granulaires. Selon le type et le dosage d'adjuvants dans le béton auto-plaçant, les rapports e/f peuvent varier entre 0,30 et 0,50. L'emploi de rapports e/c inférieurs aux bétons ordinaires permet l'élaboration de bétons ayant des résistances mécaniques allant jusqu'à 70 MPa (Vilanova, 2009).

1.1.2.2 Méthodes de formulation

La composition des bétons auto-plaçants requiert l'utilisation d'une sélection de matériaux de bonne qualité ainsi qu'une bonne optimisation de leurs proportions. La formulation de ceux-ci peut suivre deux approches :

- la voie chimique avec l'utilisation d'adjuvants chimiques compatibles avec le ciment utilisé. Les super-plastifiants permettent d'augmenter la fluidité et les agents de viscosité corrigent la cohésion et évitent la ségrégation ;
- la voie physique basée sur l'optimisation du squelette granulaire. Cette approche vise à minimiser la porosité inter-granulaire de tous les constituants solides allant des granulats jusqu'au ciment et additions minérales. Ceci permet de réduire la quantité d'eau nécessaire pour écarter les constituants et augmenter la fluidité.

L'une des premières méthodes de formulation, connue par « méthode japonaise » (Okamura et Ouchi, 2003), fixe le volume de gravier (50 % du volume des solides) et de sable (40 % du volume de mortier) sans prendre en compte leurs caractéristiques. La fluidité du béton est ensuite ajustée avec l'ajout d'eau et des super-plastifiants. Les bétons ainsi obtenus ont des teneurs en ciment très élevées. Afin de surmonter ces problèmes, la « méthode chinoise » (Su et al., 2001) détermine le volume de granulats à travers un facteur expérimental « PF » (Packing Factor) qui dépend des granulats utilisés. Le dosage en ciment est ensuite obtenu par des relations empiriques.

L'approche de Domone (2009), basée sur l'optimisation de la pâte cimentaire, est une des méthodes les plus utilisées aujourd'hui en raison de sa facilité d'application. Selon les propriétés rhéologiques souhaitées du béton, cette méthode établit d'abord le volume de gravier. Celui-ci peut varier entre 32 et 38 %. Le dosage en sable est calculé à partir de 45 % du volume restant correspondant au mortier. Les proportions du ciment, des fines, des adjuvants et de l'eau sont déduites des essais rhéologiques sur des pâtes de ciment. L'optimisation de la pâte et du mortier de ciment se fait pourtant d'une façon isolée.

Des méthodes plus récentes de formulation des bétons auto-plaçants visent à prendre en compte l'intégralité de tous les constituants (Sedran, 1999 ; de Larrard, 1999). Celles-ci optimisent l'arrangement granulaire de toutes les particules solides (granulats, ciment et additions minérales). L'application de ces méthodes est difficile car l'empilement granulaire des constituants dans le béton est très complexe. A cet égard, Browsers et Radix (2005) ont optimisé les proportions des particules solides à travers des courbes de compacité maximale.

Dans la pratique, la plupart des approches visent à prendre en compte tous les paramètres précédents en optimisant d'une part le squelette granulaire et d'autre part la pâte cimentaire ou le mortier. Pour l'intégration de ces deux optimisations les auteurs proposent une large variété de solutions pour déterminer la quantité de pâte nécessaire pour un squelette granulaire donné : par

ajouts séquencés d'eau ou de granulats (El Barrak et al., 2005), ou plus habituellement en fonction de la porosité inter-granulaire du squelette granulaire (Kasemchaisiri et Tangtermsirikul, 2008 ; Kanadasan et Razak, 2014).

1.1.2.3 Ouvrabilité

La fluidité des bétons auto-plaçants est spécifiée par les essais à l'état frais définis par la norme NF EN 206-9 (Tableau 1-2). La fluidité de ceux-ci est ainsi caractérisée par trois aptitudes (EFNARC, 2005 ; AFGC, 2008) :

- la mobilité en milieu non-confiné est déterminée par l'essai au cône d'Abrams (NF EN 12350-8) de façon à classer le béton selon son diamètre d'étalement D_f (classes SF1 à SF3) et son temps d'écoulement à diamètre égal à 50 cm T_{500} (classes VS1 et VS3) ;
- la mobilité en milieu confiné est déterminée par l'essai d'écoulement à la boîte en L ou L-Box (NF EN 12350-10). Le coefficient de blocage (CB) obtenu est un bon indicateur de la capacité pour passer à travers des ouvertures étroites (classes PL1 et PL2). Les temps mesurés lors de l'essai, T_{20} et T_{40} , correspondant aux distances 20 et 40 cm de la vanne, caractérisent la vitesse de flux du béton à travers des armatures ;
- la stabilité est évaluée par la résistance à la ségrégation au tamis (NF EN 12350-11). Cet essai permet de classer les bétons selon le pourcentage de laitance (classes SR1 à SR3). La valeur limite autorisée au tamis ne peut en aucun cas être supérieure à 30 %.

Tableau 1-2 : Classes des bétons auto-plaçants (NF EN 206-9)

D_f (mm)	T_{500} (s)	CB (%)	Pourcentage de laitance (%)
550-650 (SF1)	< 2 s (VS1)	≥ 80 avec 2 barres (PL1)	≤ 20 (SR1)
660-750 (SF2)		≥ 80 avec 3 barres (PL2)	≤ 15 (SR2)
760-850 (SF3)	≥ 2 s (VS3)		≤ 10 (SR3)

1.1.3 Béton poreux

Le béton poreux est un type de béton caractérisé pour avoir une surface rugueuse et une macroporosité supérieures aux bétons compacts (ACI, 2010).

1.1.3.1 Principes spécifiques de formulation

Pour avoir une structure macroporeuse, le squelette granulaire de ce type de béton est composé principalement de gravier. Ceci entraîne une granulométrie discontinue et par conséquent poreuse du squelette granulaire. La quantité de gravier à utiliser varie entre 1200 et 1600 kg.m⁻³ (Kevern, 2008 ; Aoki, 2009 ; Goede, 2009) en fonction de sa granulométrie et de sa forme :

- La granulométrie influence principalement la taille des pores du béton ainsi que la porosité résultante. Une augmentation de la taille moyenne du gravier engendre l'accroissement de la taille des pores. L'élargissement de l'étendue granulaire induit une diminution de la porosité (Tennis et al., 2004 ; Schaefer et al., 2006).
- La forme des granulats influence l'arrangement granulaire du squelette granulaire. Les granulats concassés engendrent des bétons plus poreux par rapport aux granulats roulés en raison d'une compacité granulaire inférieure (Jain et Chouhan, 2011). La porosité des bétons peut être déduite de la compacité du squelette granulaire et de la quantité de pâte cimentaire utilisée (Nguyen, 2014).

La quantité de liant à utiliser dépend du squelette granulaire utilisé et de la consistance de la pâte cimentaire employée. La consistance de celle-ci dépend principalement du dosage en eau. Afin d'avoir une bonne cohésion de la pâte (Figure 1-3), les rapports e/c peuvent varier entre 0,30 et 0,40 et entre 0,27 et 0,30 avec l'utilisation de super-plastifiants (Tennis et al., 2004 ; Ghafoori et Dutta, 1995). Les rapports massiques granulats/ciment oscillent autour de 5:1-4:1 (Tennis et al., 2004). L'augmentation du dosage en liant incrémente l'épaisseur de la couche de pâte cimentaire sur les granulats et diminue la porosité du béton (Ghafoori et Dutta, 1995). Néanmoins, une quantité excessive de pâte ou de consistance trop liquide pourrait provoquer l'écoulement de la pâte cimentaire. Des essais pour évaluer la stabilité de la pâte cimentaire et l'enrobage des granulats sont recommandés (ACI, 2010 ; Nguyen, 2014). Le béton poreux à l'état frais doit donc avoir une consistance sèche pour garantir la stabilité de la pâte cimentaire et une cohésion suffisante pour pouvoir démouler dans des délais courts (Aoki, 2009).



Figure 1-3 : Influence du dosage en eau sur la cohésion du béton poreux : a. insuffisant ; b. approprié ; c. trop élevé (Tennis et al., 2004)

1.1.3.2 Propriétés

Le béton poreux doit sa texture superficielle à une macroporosité élevée en comparaison de celle des bétons compacts. La porosité dépend de la compacité du squelette granulaire, de la quantité de pâte cimentaire utilisée et de l'énergie et du mode de compactage (Ghafoori et Dutta, 1995 ; Nguyen, 2014). La macroporosité varie donc entre 15 et 25 % du volume apparent du béton (Tennis et al., 2004). De telles porosités engendrent des masses volumiques comprises entre 1500 et 2200 kg.m⁻³ (Aoki, 2009).

La résistance des bétons poreux est fonction de leur macroporosité, qui dépend de la compacité du squelette granulaire et de la quantité de pâte cimentaire, ainsi que de la microporosité de la pâte cimentaire, qui dépend du rapport e/c utilisé (Tennis et al., 2004 ; Schaefer et al., 2006 ; Goede, 2009). La résistance maximale en compression des bétons poreux est inférieure à 30-35 MPa.

1.1.3.3 Blocs de béton

Les blocs de béton sont des modules très utilisés dans la fabrication de structures légères. Il s'agit de pièces économiques avec des résistances en compression comprises entre 4 et 8 MPa en fonction de leur forme et de leurs dimensions. Pour la fabrication, les blocs sont coulés sur des presses vibrantes de démoulage instantané. Par conséquent, la consistance du béton nécessite d'être sèche (Pattofatto, 2004). La taille maximale de granulats à utiliser est celle dont le passant pour le tamis de taille égale à un tiers de l'épaisseur de la paroi des blocs est supérieur à 85 % (Jablonski, 1996). Typiquement, la taille maximale utilisée est de l'ordre de 9-10 mm.

1.2 CARACTÉRISTIQUES DES COQUILLES MARINES : GRANULAT POUR BÉTON

La synthèse bibliographique présentée ci-après récapitule les propriétés principales de la coquille de pétoncle utilisée dans cette étude, tout en la comparant à d'autres coquilles telles que les coquilles Saint-Jacques. Ces propriétés ont été et sont communément choisies car elles influencent les propriétés des matériaux cimentaires.

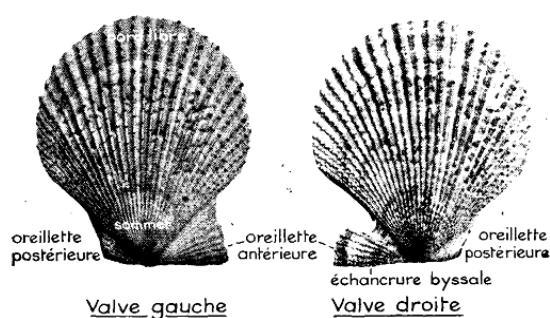


Figure 1-4 : Face externe de la coquille de pétoncle (Dalmon, 1935)

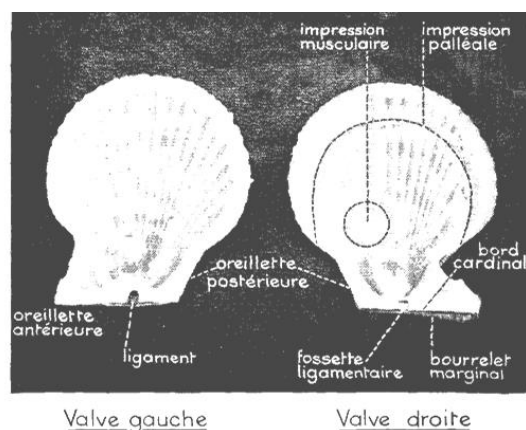


Figure 1-5 : Face interne de la coquille de pétoncle (Dalmon, 1935)

1.2.1 Géométrie

Les coquilles de mollusques ont des géométries très variables selon l'espèce et l'âge. Les pétoncles ainsi que les coquilles Saint-Jacques correspondent à la famille de coquilles Pectinidés « Pectinidae ». La forme de la coquille de pétoncle (voir Figure 1-4 et Figure 1-5) est presque

symétrique et biconvexe, la valve droite étant plus voûtée. Les dimensions de longueur et hauteur sont similaires et d'environ 7 cm pour les exemplaires adultes. L'épaisseur de coquille varie entre 1 et 4 mm (Minchin, 2003).

L'utilisation de coquilles à l'état brut dans les matériaux cimentaires est rare (Falade, 1995 ; Adewuyi et Adegoke, 2008). Leur forme aplatie ou creuse gêne la mise en œuvre des matériaux élaborés et obstrue la sortie d'air du béton.

1.2.1.1 Forme et concassage

Les particules aplaties ont une surface spécifique majeure et leur arrangement granulaire est moins efficace (de Larrard, 1999). Par conséquent, celles-ci nécessitent une quantité de pâte supérieure par rapport aux particules arrondies pour obtenir la même maniabilité (León et Ramírez, 2010). Néanmoins, les particules anguleuses peuvent augmenter les résistances en compression et en flexion du béton (Dewar et Anderson, 1992 ; Acosta et al., 2007).

Certaines recommandations limitent la quantité de particules de forme feuilletée et allongée dans le béton. Celles-ci peuvent être quantifiées par la détermination du coefficient d'aplatissement de granulats selon la norme NF EN 933-3. Ce coefficient classe les graviers pour béton jusqu'à une teneur en particules aplaties égale à 50 %. La norme britannique BS 812-105 ne permet pas l'incorporation d'une quantité de particules de forme aplatie supérieure à 40 % de la masse totale de granulats. Mehta et Monteiro (2006) déconseillent l'utilisation de plus de 15 % (en masse) des granulats de forme aplatie. La norme espagnole de béton EHE-08 stipule que le coefficient d'aplatissement doit être inférieur à 35 % et le coefficient de forme CF_{\emptyset} supérieur à 0,20.

$$CF_{\emptyset} = \frac{\sum v_i}{n \frac{\pi}{6} \emptyset^3} \quad (1)$$

où : $\sum v_i$ est le volume total des grains ; n est son nombre ; \emptyset est son diamètre moyen.

Afin de réduire l'aplatissement des coquilles, la plupart des recherches sur l'incorporation de coquilles marines dans les matériaux cimentaires utilisent des coquilles concassées. Le coefficient d'aplatissement des concassés de coquilles de pétoncle 4/6,3 mm est égal à 96 ± 1 % et celui de concassés de Saint-Jacques varie entre 90 et 98 % (Robillard-Engelaère, 2012 ; Nguyen, 2014). A l'aide du traitement d'images de coquilles de pétoncle concassées de taille 2/4 mm, Nguyen (2014) observe que leur forme devient moins aplatie ; 50 % des particules ont un coefficient d'élongation (axe majeur sur axe mineur) inférieur à 1,3 %.

Le concassage de coquilles réduit l'aplatissement de celles-ci tout en engendrant des fractions granulométriques très variables, surtout dans les tailles les plus fines. Le type de coquille et le processus de concassage influencent la distribution granulaire (Yoon et al., 2004 ; Robillard-Engelaère, 2012).

1.2.1.2 Granulométrie

La distribution granulométrique des granulats influence toutes les propriétés des bétons (Quiroga et Fowler, 2004). Néanmoins, c'est un paramètre à optimiser selon la forme des granulats. Les courbes granulométriques de compacité maximale des granulats dépendent de la forme de ceux-ci (Dreux et Festa, 1998). L'effet de la granulométrie sur les propriétés mécaniques du béton est controversé car une même résistance peut être obtenue avec des bétons possédant des courbes granulométriques très différentes.

Nguyen (2014) fait une comparaison de la granulométrie des coquilles de pétoncle concassées obtenue par tamisage mécanique avec une granulométrie obtenue par analyse d'images. Il a observé une sous-estimation de 41 % du diamètre équivalent en faisant l'analyse granulométrique par tamisage mécanique.

1.2.1.3 Compacité et porosité inter-granulaire

La compacité des granulats fournit une indication de l'efficacité d'un ensemble de particules pour remplir un certain volume. La compacité est pourtant définie comme le volume de matières solides dans une unité de volume :

$$\phi = \frac{V_s}{V_t} \quad (2)$$

où : V_s est le volume des solides ; V_t est le volume total des solides et vides.

La porosité inter-granulaire est l'opposée de la compacité, i.e. le volume de vides dans une unité de volume remplie par des granulats.

La compacité est fonction de l'effet combiné de la distribution granulaire, de la forme et de la texture des granulats, mais également du mode de mise en place (Tableau 1-3) et des dimensions du récipient de mesure (de Larrard, 1999 ; Quiroga et Fowler, 2004).

- Granulométrie : l'élargissement de l'étendue granulaire augmente la compacité. La dimension maximale D_{\max} des granulats est donc un paramètre à optimiser. Les mélanges granulaires uniformément distribués conduisent à des compacités élevées tandis que des granulométries discontinues peuvent être très compactes. Le manque ou l'excès d'une classe granulaire peut entraîner une mauvaise maniabilité du béton.
- Forme : l'éloignement de la forme sphérique diminue la compacité granulaire.
- Texture : elle limite l'efficacité de l'arrangement et réduit la compacité granulaire.

Tableau 1-3 : Indice de serrage (K) des granulats lors de l'essai de compacité (de Larrard, 1999)

	Simple versement	Piquage	Vibration	Vibration + Compression 10 kPa
K	4,1	4,5	4,75	9

La compacité des coquilles Pectinidés concassées s'améliore dans les plus petites fractions (Tableau 1-4). Ceci est en cohérence avec la forme des concassés.

Tableau 1-4 : Compacité en vrac (CV) et à la table à secousses (CTS) des coquilles de Pectinidés concassées (Robillard-Engelaère, 2012 ; Nguyen, 2014)

Taille (mm)	0,063/2	2/4	4/6,3	6,3/10	10/14
CV _{Pétoncle} (%)	-	43,4±0,2	-	-	-
CTS _{Pétoncle} (%)	-	50,4±0,2	-	-	-
CV _{St. Jacques} (%)	45,6±0,4	36,0±0,1/41,9±0,1	36,2±0,1	36,5±0,2	32,1±0,6
CTS _{St. Jacques} (%)	59,3±0,2	44,2±0,6/49,7±0,1	42,9±0,9	42,4±0,7	37,7±0,4

La formulation des bétons compacts (ordinaire et auto-plaçant) et poreux est avant tout un problème de compacité. Toutes les méthodes existantes de formulation des bétons compacts reconnaissent implicitement ce principe en suggérant, pour certaines, de mesurer les compacités des constituants ou, pour d'autres, de s'approcher d'une courbe granulométrique idéale afin d'optimiser la compacité des matériaux utilisés. Plus on peut placer de particules dans un volume donné, moins on a besoin de liant pour remplir les vides et moins on a besoin d'eau pour lubrifier les contacts entre les particules.

Dans les bétons compacts l'utilisation de squelettes granulaires de compacité élevée nécessite une quantité inférieure de liant. L'optimisation de l'empilement des particules diminue la ségrégation, le retrait et le fluage et améliore la maniabilité, les propriétés mécaniques et de déformabilité des bétons (Neville, 2000 ; Quiroga et Fowler, 2004). De même, le développement de bétons avec une faible teneur en ciment est souhaitable, car ils sont moins chers et plus respectueux de l'environnement en raison des niveaux élevés de pollution qui résultent de la production du ciment.

1.2.2 Microstructure et résistance

D'un point de vue microstructural, deux polymorphes du carbonate de calcium CaCO₃ sont présents dans les coquilles de Pectinidés : la calcite comme phase prédominante (Grefsrud et al., 2008 ; Barats et al., 2006) et l'aragonite dans le myostracum (Figure 1-5 : impression musculaire) de la valve droite (Barbin, 1991 ; Fleischli et al., 2008).

Des observations réalisées au moyen de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) sur des coquilles de Pectinidés mettent en évidence une disposition en couches avec des arrangements cristallins différents :

- La couche externe est constituée d'une fine lame perforée (4-50 µm) de structure cristalline homogène. La Figure 1-6 montre la face externe d'une coquille de Pectinidés concassée sur laquelle nous observons la calcite prismatique (a) et granulaire (b) de la

structure homogène, la calcite feuilletée-régulière (c) sous-jacente, et l'aragonite lamellaire-croisée (cl) (Larvor, 1996 ; Zamarreño, 1996).

- Les couches externes sont foliées (croisées et régulières), constituées par un assemblage de cristaux longs et étroits orientés de façon symétrique vers le bord de croissance de la coquille (Figure 1-7) (Devauchelle et al., 1994 ; Grefsrud et al., 2008 ; Larvor, 1996 ; Zamarreño, 1996 ; Robillard-Engelaère, 2012).
- La couche interne correspond à la structure lamellaire croisée (Figure 1-8), construite avec des aiguilles rectangulaires d'aragonite (Fleischli et al., 2008 ; Zamarreño, 1996) qui donne sa résistance à la coquille du fait de la planéité de la croissance des cristaux (Larvor, 1996). La microstructure du recouvrement interne perd l'arrangement polygonal des cristaux (Figure 1-9).
- Dans la zone d'attachement du muscle, le myostracum palléal, la structure est prismatique aragonitique (Grefsrud et al., 2008 ; Zamarreño, 1996).

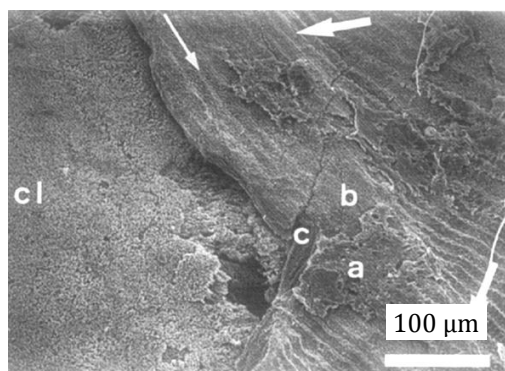


Figure 1-6 : Observation MEB de la face externe d'une coquille de Pectinidés (Zamarreño, 1996)

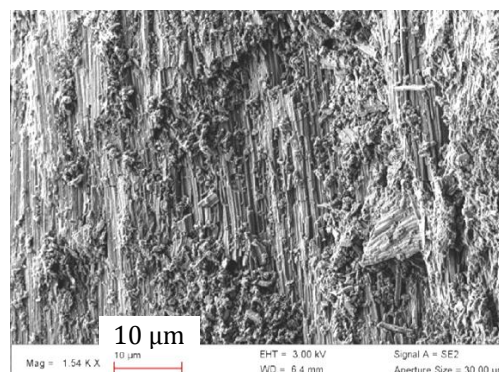


Figure 1-7 : Couche externe foliée régulière d'une coquille de Pectinidés (Robillard-Engelaère, 2012)

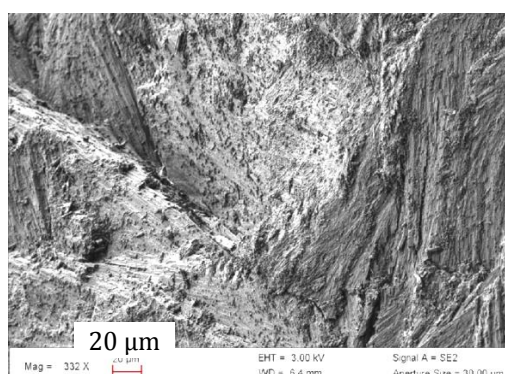


Figure 1-8 : Couche interne lamellaire croisée d'une coquille de Pectinidés (Robillard-Engelaère, 2012)

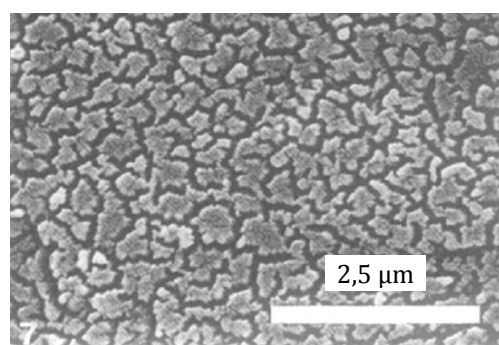


Figure 1-9 : Microstructure concentrique à la surface interne sans arrangement polygonal des cristaux d'une coquille de Pectinidés (Zamarreño, 1996)

Cette microstructure rend les coquilles de Pectinidés très résistantes (Fleischli et al., 2008). Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la résistance propre des coquilles en sollicitant des

fragments en flexion ou en compression par des essais de dureté (indentation), de fatigue, de résilience et de cisaillement (Fleischli et al., 2008 ; Wheaton, 2007 ; Yang et al., 2011). Les études concluent que les propriétés mécaniques des coquilles dépendent directement de leur composition et du type de structure cristalline (Grefsrud et al., 2008). En général, les coquilles nacrées (composées principalement d'aragonite) sont les plus résistantes. Cependant, certains coquillages avec une structure lamellaire croisée, tels que les Pectinidés, peuvent présenter une résistance plus élevée (Yang et al., 2011).

La résistance des granulats peut influencer le comportement du béton durci. Néanmoins, si la résistance en compression du béton est inférieure à 50 MPa, la résistance des coquilles ne devrait pas la limiter (Dreux et Festa, 1998 ; Wheaton, 2007 ; Yang et al., 2011). Selon Kaplan (1959), mis à part la texture et la forme de ceux-ci, le module d'élasticité est la propriété qui affecte le plus les propriétés mécaniques du béton. Popovics (1979) a remarqué qu'une augmentation du module d'élasticité des granulats réduit la résistance en flexion du béton. Le module d'élasticité des coquilles de Pectinidés mesuré par l'essai de flexion est de $30,0 \pm 3,2$ GPa (Currey, 1976).

1.2.3 Propriétés physiques

La texture, la porosité ou la surface spécifique des coquilles sont des propriétés qui varient selon le type de mollusque mais pas seulement (Yang et al., 2011). Certaines de leurs caractéristiques physiques sont fonction de la taille des concassés de coquilles (Robillard-Engelaère, 2012). Ainsi, la masse volumique des coquilles concassées dépend principalement de leur composition mais aussi de la taille des concassés (Tableau 1-5). Les coquilles de Pectinidés concassées ont une masse volumique absolue autour de $2,71 \text{ t.m}^{-3}$ due à leur composition à base de calcite.

Tableau 1-5 : Masse volumique absolue et coefficient d'absorption d'eau des coquilles de Pectinidés concassées (Robillard-Engelaère, 2012 ; Nguyen, 2014)

Taille (mm)	0,063/2	2/4	4/6,3	6,3/10	10/14
ρ_a (t.m^{-3})	2,75	2,77/2,70	2,71	2,71	2,67
WA ₂₄ (%)	4,5	3,2/2,9	1,7	1,7	1,5

L'absorption d'eau des matériaux poreux est définie comme la quantité d'eau nécessaire pour remplir leurs pores. Les coquilles de Pectinidés concassées ont un coefficient d'absorption d'eau qui augmente aussi avec le degré de concassage. L'absorption est maximale pour la fraction allant de 0,063 jusqu'à 2 mm avec un coefficient égal à 4,5 % (Tableau 1-5).

L'absorption d'eau des granulats engendre une diminution de l'eau disponible dans le béton, l'eau efficace (e_{eff}) qui interagit avec les composants du béton en lui conférant la maniabilité à l'état frais. L'eau efficace est définie par la norme NF EN 206-1 :

$$e_{\text{eff}} = e_{\text{gr}} + e_{\text{adj}} + e_{\text{cent}} - e_{\text{abs}} \quad (3)$$

où : e_{gr} est l'eau apportée par les granulats ; e_{adj} est l'eau apportée par les adjuvants ; e_{cent} est l'eau apportée par l'unité de fabrication ; e_{abs} est l'eau absorbée par les granulats.

L'absorption d'eau des granulats dans le béton est prise en compte par la plupart des chercheurs pour la formulation et pour l'analyse des propriétés des bétons (Kasemchaisiri et al., 2008). La surface spécifique des coquilles concassées peut être liée à ce phénomène. La surface spécifique des coquilles de pétoncle concassées de taille 2/4 mm est égale à $1190 \text{ mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, deux fois plus grande que celle des graviers concassés de taille équivalente (Nguyen, 2014). Néanmoins, peu de chercheurs se sont intéressés à ce paramètre.

La texture, ou rugosité superficielle, des coquilles n'a pas fait l'objet d'études scientifiques jusqu'à présent. Elle représente la totalité de leurs micro-caractéristiques superficielles et dépend principalement de leur composition, de leur dureté et de leur porosité (Acosta et al., 2007). La texture superficielle influence la maniabilité des bétons, mais elle n'est pas aussi importante que la granulométrie et la forme des granulats à cet égard. Une texture rugueuse améliore les liaisons à l'interface entre les granulats et la pâte cimentaire (ITZ) ce qui peut améliorer les propriétés mécaniques, et en particulier la résistance en flexion, car la résistance des bétons compacts est essentiellement contrôlée par la porosité de la pâte et par la zone de transition pâte-granat. La texture superficielle influe aussi positivement sur le retrait (Quiroga et Fowler, 2004).

1.2.4 Composition chimique

Les coquilles des Pectinidés sont composées essentiellement de CaCO_3 (teneur supérieure à 90 %) mais d'autres éléments du milieu marin s'intègrent aussi dans la structure carbonatée à la place du calcium (Ca^{2+}) comme le soufre (S_n^{2+}), le sodium (Na^+), le magnésium (Mg^{2+}), le strontium (Sr^{2+}) et le baryum (Ba^{2+}) (Barats, 2006 ; Robillard-Engelaère, 2012; Guan, 2012 ; Nguyen, 2014).

La nature calcaire des coquilles peut entraîner des réactions de dissolution dans un milieu acide. Dans l'eau, l'ajout de coquilles de Pectinidés augmente le pH à des valeurs comprises entre 9,1 et 9,6 (Robillard-Engelaère, 2012 ; NFM, 2014). La basicité de l'eau de gâchage des bétons ne cause pas d'endommagements (Neville, 2000).

La teneur en chlorures (Cl^-) des pétoncles est égale à $0,07 \pm 0,01$ %, légèrement supérieure aux coquilles Saint-Jacques ($0,05 \pm 0,01$ %). Une concentration trop importante en Cl^- dans les bétons peut entraîner une accélération de la prise et du durcissement. De plus, la teneur en Cl^- est réglementée pour de nombreux produits en béton armé (prévention de la corrosion des armatures). La norme NFEN 206-1 établit des teneurs maximales en ions Cl^- allant de 0,20 % (béton contenant des armatures de précontrainte en acier) à 1 % (béton ne contenant ni armatures en acier ni pièces métalliques noyées) par rapport à la masse de ciment.

1.2.5 Matière organique

La structure minérale des coquilles, constituée principalement de calcite et d'aragonite, contient des molécules organiques avec des rôles fonctionnels : les ligands. Cette matrice organique est composée principalement de protéines (90 % de la matière organique de la coquille), de glucides (0,15-0,29 %) et de lipides (0,8-2,9 %) (Farre et Dauphin, 2009). D'autres macromolécules telles que de la glycine, de l'alanine, de la valine, de la leucine et de la chitine β sont également présentes (Krauss, 2009). Le soufre, l'un des ions majoritaires dans la composition des coquilles après le Ca^{2+} est présent dans les protéines et dans les glucides (les polysaccharides sulfatés). Les coquilles de la famille des pétoncles ont des teneurs en S_n^{2+} autour de 2 g.kg^{-1} (Larvor, 1996 ; Dauphin, 2000).

La teneur en matière organique totale des coquilles de pétoncle varie entre 1,0 et 1,8 % (Robillard-Engelaère, 2012 ; Guan, 2012 ; Larvor, 1996 ; Nguyen, 2014). Elle peut être classée selon sa solubilité dans l'eau (Dauphin, 2000 ; Farre et Dauphin, 2009 ; Krauss, 2009) :

- la matrice organique soluble : contient des protéines riches en acides aminés et polysaccharides sulfatés ;
- la phase organique insoluble : composée entre autres de glycine et d'alanine.

La phase soluble est donc fortement acide et peut avoir une nature amphiphile comprenant une extrémité hydrophile et une autre hydrophobe (Dauphin, 2000 ; Marin et Luquet, 2004). La phase soluble organique des coquilles de Pectinidés est essentiellement composée de 4 acides aminés majoritaires qui représentent plus de 80 % de la teneur totale : les acides aminés acides (acide aspartique et acide glutamique) et deux acides aminés neutres à chaîne aliphatique très réduite (sérine et glycine) (Larvor, 1996). Cette phase soluble peut intégrer la pâte cimentaire des bétons avec des conséquences sur l'entraînement d'air et sur l'hydratation.

1.2.5.1 Air occlus dans le béton

L'incorporation de coquilles augmente la teneur en air des matériaux cimentaires (Yang et al., 2010 ; Robillard-Engelaère, 2012 ; Carro-López et al., 2015).

Le contenu d'air dans le béton constitue les pores qui sont présents dans la pâte cimentaire fraîche du béton. Il peut être classé comme air occlus ou air entraîné (Popovics, 1998). L'air occlus réduit les propriétés mécaniques des bétons et comprend :

- les vides dans la pâte cimentaire de taille supérieure à 1 mm de forme sphérique ou irrégulière (eau piégée) (Figure 1-10),
- les vides situés à l'interface des granulats de forme aplatie.

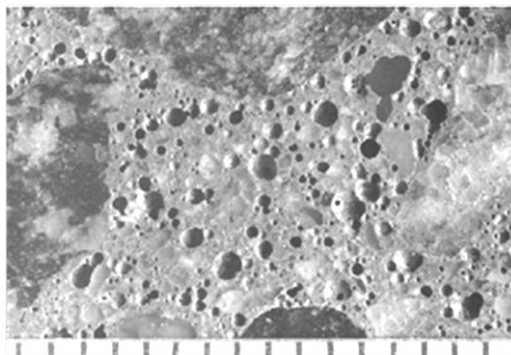


Figure 1-10 : Air occlus dans du béton (échelle en mm) (Walker et al., 2006)

La taille des bulles d'air entraîné dans le béton est toujours inférieure à 1 mm (souvent entre 10 et 100 μm) due à l'ajout des entraîneurs d'air. Ces vides ont une tension superficielle très élevée par rapport à leur volume ce qui cause des bulles sphériques et imperturbables par le reste de constituants à proximité. De nombreux types d'entraîneurs d'air ont été développés. Ce sont tous des agents tensioactifs puissants (Walker et al., 2006 ; Yang, 2012 ; Romano, 2013).

L'entraînement d'air dans le béton requiert deux étapes également importantes : la formation et la stabilisation des bulles d'air. Les bulles d'air se forment pendant le malaxage (Neville, 2000) et la stabilisation de bulles d'air est réussie avec l'ajout d'agents tensioactifs qui réduisent la tension superficielle de la pâte cimentaire. Ces agents sont des molécules qui s'orientent dans la pâte cimentaire du béton avec l'extrémité polaire dans celle-ci (groupe hydrophile) et l'extrémité hydrophobe en contact avec les bulles d'air (Figure 1-11). La formation de l'interface entre les bulles d'air et la pâte cimentaire du béton est associée à une énergie de surface qui compense la pression interne de l'air. Sans l'incorporation des surfactants, les petites bulles d'air (pression interne plus élevée) se regroupent pour former de grandes bulles (pression interne inférieure) qui s'échappent de la pâte à cause d'une densité inférieure (Myers, 1999).

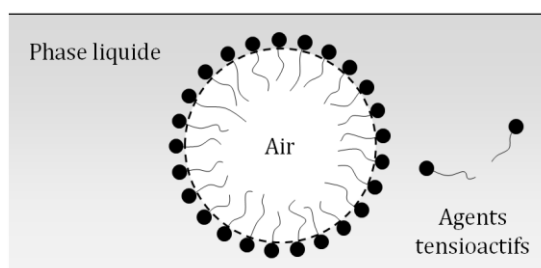


Figure 1-11 : Bulle d'air stabilisée par des agents tensioactifs dans un liquide (Du et Folliard, 2005)

Lors du malaxage l'énergie appliquée au béton entraîne de grosses cavités d'air qui sont divisées par l'action mécanique des granulats et réparties dans tout le volume du béton (Yang, 2012). D'un point de vue travail et énergie, le malaxage du béton apporte l'énergie pour créer l'interface entre l'air et l'eau sous forme de grosses bulles d'air qui sont ensuite divisées en petites bulles. Pour un même volume d'air, des bulles de taille inférieure ont une surface spécifique majeure et pourtant

une énergie supérieure par rapport à celle de bulles de taille supérieure. Si la tension superficielle de la pâte cimentaire n'est pas en équilibre avec cette énergie, la coalescence des bulles produit de grosses bulles d'air.

La composition du béton joue aussi un rôle important dans l'entraînement d'air (Yang, 2012) :

- Le rapport e/c : les bulles d'air se forment dans l'eau et en conséquence, si le rapport e/c est faible il est difficile d'entraîner de l'air dans la pâte. Par contre, si le rapport e/c est très élevé, les petites bulles d'air peuvent facilement se rejoindre et s'échapper de la pâte.
- Le squelette granulaire : dans une pâte de ciment pure l'entraînement d'air est difficile car il n'y a pas de particules qui piègent les bulles d'air formées. Dans les mortiers de ciment et les bétons, les granulats accrochent les bulles d'air par des phénomènes de blocage et par l'augmentation de la tortuosité de la pâte dans le squelette granulaire.
- D'autres facteurs : le type de ciment, la présence d'adjuvants chimiques, la qualité de l'eau de gâchage (des concentrations élevées en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent réduire la quantité d'air entraîné), les méthodes de compactage du béton (vibration, table à secousses...).

Les effets suivants dans le béton dus à l'entraînement d'air ont été reportés dans la littérature (Popovics, 1998 ; Du et Folliard, 2005 ; Chia et Zhang, 2007) :

- légère diminution du seuil de cisaillement et réduction significative de la viscosité,
- réduction du risque de ressuage et de ségrégation,
- réduction de la résistance de l'ITZ des granulats et des armatures,
- diminution de la densité et des propriétés mécaniques,
- amélioration de la durabilité au gel-dégel et amélioration de l'isolation thermique.

1.2.5.2 Retards de prise

Les polysaccharides contenus dans la matière organique des coquilles sont connus pour retarder l'hydratation du ciment (Peschard et al., 2004). Cependant, les effets sur la prise des matériaux cimentaires dus à l'incorporation de coquilles sont incertains. En effet, Wang et al. (2011) et Robillard-Engelaère (2012) ont observé des retards de prise des mortiers de ciment incorporant des coquilles de mollusques concassées, alors que Yang et al. (2005) ont rapporté qu'elles n'affectent pas la prise des bétons. Etuk et al. (2012) et Lertwattanakul et al. (2012) ont déterminé l'influence des poudres des coquilles sur la prise du ciment. Etuk et al. (2012) ont utilisé des coquilles calcinées (800 °C) et Lertwattanakul et al. (2012) des coquilles non calcinées (juste un séchage à 110 °C). Les temps de prise (début et fin) augmentent avec l'incorporation des coquilles calcinées. Néanmoins, la consistance de ces pâtes diminue aussi ; l'auteur n'a pas pris en compte les besoins en eau des pâtes pour réaliser l'essai. Par conséquent, ces retards de prise obtenus avec l'aiguille Vicat sont une conséquence directe d'une moindre quantité d'eau disponible. Au contraire, l'incorporation de coquilles en poudre sans calcination dans les mortiers

préparés par Lertwattanaruk et al. (2012) augmente la consistance (augmentation de l'eau disponible) et retarde également la prise des mortiers, le temps de prise ayant été déterminé avec l'aiguille Vicat sur les mortiers de consistance équivalente.

1.3 MATÉRIAUX CIMENTAIRES INCORPORANT DES COQUILLES MARINES

Plusieurs études scientifiques ont été consacrées à l'incorporation des coquilles dans des matériaux cimentaires (Yoon et al., 2004 ; Yang et al., 2010 ; Wang et al., 2011 ; Robillard-Engelaère, 2012 ; Nguyen, 2014 ; Safi et al., 2015). Dans la plupart des cas, les coquilles utilisées ont été concassées. L'utilisation des coquilles brutes, quant à elle, est plus rare et ne fait souvent pas l'objet d'études scientifiques.

En raison de leur forme aplatie et de la teneur en matière organique des coquilles, leur incorporation dans les matériaux cimentaires n'est pas toujours évidente. Les recommandations des bétons imposent des limites aux teneurs en coquilles marines. L'ancienne norme britannique BS 882 : 1992 permettait l'utilisation des coquilles dans le béton en fonction de la granulométrie (moins de 8 % dans la fraction de taille supérieure à 10 mm, 20 % dans la fraction 10/5 mm et sans limitation pour le sable). Néanmoins, la nouvelle norme NF EN 12620 restreint la teneur en coquilles à 10 % de granulats.

Afin de valoriser les coproduits coquilliers, des travaux de recherche ont été menés pour comprendre les mécanismes nocifs dus à l'incorporation de coquilles dans les matériaux cimentaires. Nous allons présenter les travaux et conclusions de ceux-ci en fonction des matériaux cimentaires et de la taille des concassés de coquilles.

1.3.1 Béton : remplacement du gravier

Falade (1995) ainsi que Adewuyi et Adegoke (2008) se sont intéressés à l'utilisation de coquilles de bigorneaux non concassées dans un béton. Dans les deux approches, le remplacement du gravier par des coquilles brutes diminue substantiellement l'ouvrabilité ainsi que la masse volumique et par conséquent les propriétés mécaniques. L'incorporation de 20 % de coquilles de bigorneaux brutes entraîne une réduction entre 18 et 21 % de la masse volumique à l'état frais et une baisse supérieure à 35 % de la résistance en compression à 28 jours (Falade, 1995). Adewuyi et Adegoke (2008) trouvent une diminution moyenne de la masse volumique entre 20 et 22 % et de la résistance en compression entre 10 et 11 % pour 20 % de substitution des granulats.

Barnaby (2004) a aussi incorporé des coquilles de moules non concassées dans du béton. Il a observé que les coquilles se concassent pendant le malaxage et par conséquent les propriétés des bétons résultants sont similaires à celles des bétons préparés avec des coquilles préalablement concassées. Il a obtenu des résistances très faibles (2-4 MPa) et une augmentation de l'air piégé à cause de la concavité des coquilles (4,5-6,5 %). Cet auteur propose l'ajout d'un entraîneur d'air

pour compenser la perte d'ouvrabilité à cause de l'incorporation de coquilles concassées. González et al. (2015) ont formulé des bétons avec des moules concassées de taille 4/20 mm (remplacement du gravier naturel de même granulométrie) et ont obtenu des masses volumiques à l'état frais supérieures pour des taux de substitution des granulats inférieurs à 50 %. Cependant, les propriétés mécaniques des bétons avec coquilles sont inférieures.

Sugiyama (2004) a exploré la possibilité de confectionner un béton poreux à base de coquilles Saint-Jacques concassées. Le remplacement du gravier 5/15 mm par les coquilles concassées 5/25 mm engendre une forte augmentation de la porosité du béton et donc des pertes de résistance. L'augmentation de 28,1 à 43,1 % de la porosité entraîne une diminution de la résistance en compression de 10,6 à 1,9 MPa. L'utilisation des coquilles concassées seules n'est pas performante (0,3 MPa).

Nguyen (2014) a aussi étudié des bétons poreux à base de coquilles de pétoncle concassées. Cet auteur tire profit de l'augmentation de la porosité inter-granulaire du squelette granulaire avec des coquilles concassées de taille 2/4 et 4/6,3 mm. Cela favorise une structure macroporeuse qui est en relation avec les propriétés mécaniques des bétons (Figure 1-12). La résistance en compression décroît de façon linéaire avec l'augmentation de la macroporosité au taux de 1,1 MPa par 1 % de porosité.

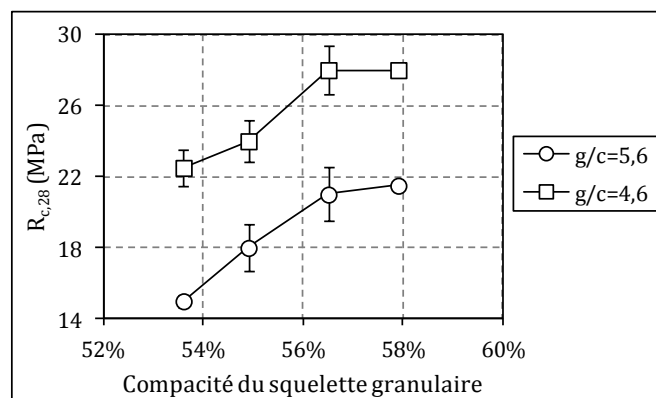


Figure 1-12 : Relation entre la résistance en compression et la compacité du squelette granulaire des bétons poreux incorporant des coquilles de pétoncle (Nguyen, 2014)

1.3.2 Béton : remplacement du sable

Les approches pour l'incorporation des coquilles concassées à la place du sable dans les bétons sont variées. Yang et al. (2005) ont proposé le remplacement de la fraction sableuse du béton par des coquilles d'huîtres de la même taille que le sable remplacé (0/5 mm) mais avec une répartition granulaire très différente. Ultérieurement, Yang et al. (2010) ont continué l'étude en remplaçant le sable par des coquilles de taille et module de finesse similaires. Ceux-ci concluent que la granulométrie n'est pas le facteur déterminant vis-à-vis des propriétés résultantes. Robillard-Engelaère (2012) est la seule à avoir formulé des bétons incorporant des coquilles de

Pectinidés concassées (30 % de substitution) mais la granulométrie du sable substitué (0/4 mm) est aussi nettement différente de celle des concassés utilisés (0/0,4 mm).

La maniabilité à l'état frais des bétons incorporant des coquilles concassées en tant que sable est perturbée. L'affaissement des bétons diminue lorsque la proportion en coquilles augmente. L'utilisation d'adjuvants peut compenser cette perte : Robillard-Engelaère (2012) a utilisé un super-plastifiant haut réducteur d'eau (12 l.m⁻³ pour compenser la chute d'affaissement due à l'incorporation de 372 kg.m⁻³ de coquilles en poudre). Cette approche est intéressante du point de vue de la vibration et de l'énergie appliquée au béton lors de sa mise en œuvre et de la confection des éprouvettes. Yang et al. (2005 et 2010) ont utilisé un entraîneur d'air pour améliorer l'ouvrabilité du béton.

L'incorporation de coquilles concassées augmente la teneur en air du béton d'autant plus que le taux de substitution du sable par des concassés est élevé (Yang et al., 2010 ; Robillard-Engelaère, 2012). Robillard-Engelaère (2012) a observé une stabilisation de la teneur en air à partir d'un taux d'incorporation égal à 275 kg.m⁻³. Pour les bétons contenant des super-plastifiants, leurs teneurs en air sont quasi-constantes et inférieures à celles de bétons sans adjuvants. Cela rend ces bétons adjuvantés moins poreux et par conséquent plus résistants (Figure 1-13).

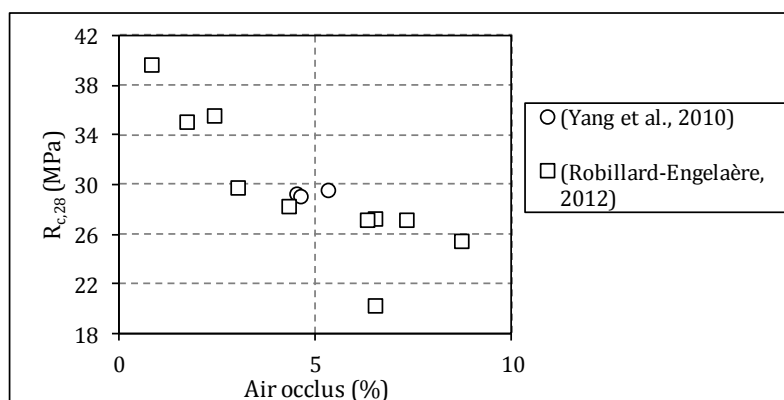


Figure 1-13 : Relation entre la résistance en compression et la teneur en air occlus des bétons incorporant des coquilles concassées des rapports $e/c=0,45-0,55$

Des essais de durabilité effectués sur des bétons avec coquilles ont montré que le dosage en coquilles n'influence pas non plus la profondeur de carbonatation, ni la résistance aux attaques chimiques, ni la perméabilité des bétons à l'eau (Yang et al., 2010).

1.3.3 Mortier de ciment : remplacement du sable

D'autres chercheurs ont étudié l'incorporation de coquilles dans des mortiers de ciment. Wang et al. (2011) et Robillard-Engelaère (2012) ont formulé des mortiers de composition similaire à celui proposé par la norme NF EN 196-1. Safi et al. (2015) ont étudié un mortier auto-plaçant riche en fines, tandis que Kuo et al. (2013) ont focalisé leurs recherches sur les mortiers de faibles performances avec des faibles dosages en ciment (160 kg.m⁻³). Yoon et al. (2004) et

Lertwattanak (2012) ont testé de multiples compositions, ce qui leur permet d'évaluer l'effet de la formulation sur les propriétés des mortiers.

À l'état frais, l'incorporation de coquilles concassées dans le mortier entraîne une diminution de la maniabilité des mortiers : de fluide à peu maniable, ou non utilisable, avec la substitution de 65 % du sable par des coquilles concassées (Robillard-Engelaère, 2012) ; diminution de 6 à 8 % de l'étalement du mortier avec un taux de remplacement égal à 40 % (Wang et al., 2011 ; Safi et al., 2015). L'ajout d'un super-plastifiant permet de compenser la perte d'ouvrabilité des mortiers avec coquilles (Robillard-Engelaère, 2012). L'absorption d'eau des coquilles concassées, qui peut varier entre 1,5 et 4,5 %, n'est pas la seule cause qui diminue la fluidité (Robillard-Engelaère, 2012). Selon Safi et al. (2015), la forme angulaire des coquilles est la cause principale de la perte de fluidité.

L'effet des coquilles sur l'hydratation du ciment a été abordé par Wang et al. (2011), Lertwattanak (2012) et Robillard-Engelaère (2012). Ces auteurs ont observé des retards de prise allant jusqu'au delà de 2 h et qui augmentent avec le taux d'incorporation de coquilles.

Concernant la porosité, propriété la plus importante des matériaux cimentaires en raison de son rôle sur les propriétés mécaniques, les auteurs qui l'ont déterminée (Robillard-Engelaère, 2012 ; Kuo et al., 2013 ; Safi et al., 2015) obtiennent des augmentations de la porosité avec l'incorporation de coquilles concassées. La porosité peut presque doubler avec la substitution totale de sable par des coquilles ; passant de 18 à 30 %. Suite à l'augmentation de la porosité, dans tous les travaux présentés, les propriétés mécaniques des mortiers de ciment formulés diminuent proportionnellement. Ces tendances se retrouvent également pour les résistances en flexion (Robillard-Engelaère, 2012).

D'après l'étude de Yoon et al. (2004), la taille des coquilles concassées influence fortement les résistances des mortiers : celles des mortiers avec les coquilles concassées de plus petite dimension (<2 mm) sont proches des résistances des mortiers réalisés avec du sable naturel (<0,84 mm). Cependant, la résistance des mortiers comportant la fraction granulométrique 2/4,75 mm peut subir une diminution allant jusqu'à 40 % de baisse.

1.3.4 Addition minérale pour ciment

Quelques auteurs ont incorporé des coquilles broyées en poudre dans la matrice des matériaux cimentaires (Yang et al., 2005 ; Etuk et al., 2012 ; Lertwattanak et al., 2012 ; Robillard-Engelaère, 2012). Ayant pour but la valorisation des coquilles comme addition cimentaire, ces auteurs n'ont trouvé aucune perturbation sur l'hydratation du ciment. Leur poudre s'intègre parfaitement dans la matrice des matériaux cimentaires ; celle-ci joue donc vraisemblablement un rôle de remplissage en tant que matériau inerte.

L'utilisation des coquilles broyées en poudre présente l'inconvénient d'une énergie importante nécessaire pour la préparation du constituant : entre 0,5 et 0,7 kWh.kg⁻¹ sont nécessaires pour concasser des coquilles brutes à une taille inférieure à 4,5 mm, et entre 2,5 et 3,2 kWh.kg⁻¹ additionnels sont nécessaires pour broyer la fraction déjà concassée à une taille inférieure à 75 µm (Lertwattanakul et al., 2012), ceci sans compter l'énergie requise pour la calcination de la poudre de coquilles afin d'améliorer l'indice d'activité des additions (Robillard-Engelaère, 2012).

1.4 COMPORTEMENT DU BÉTON IMMERGÉ EN EAU DE MER

Un des objectifs de cette thèse étant la caractérisation de la durabilité des bétons incorporant des coquilles concassées en milieu marin, nous allons identifier les principaux mécanismes de dégradation des matériaux cimentaires en milieu marin immergé. Pour cela, une première partie analysera, de façon générale, les agressions chimiques de l'eau de mer pour ensuite consacrer une deuxième partie aux ions chlorures (Cl⁻). Pour finir, on décrira les phénomènes de colonisation et de détérioration subis par les matériaux cimentaires immergés.

1.4.1 Porosité et durabilité des bétons

La durabilité du béton est en grande partie dépendante de la difficulté qu'ont les agents agressifs à pénétrer dans les pores du béton (Ollivier et Vichot, 2008).

Le béton est un matériau composé d'un squelette granulaire et d'une phase liante. Sa structure poreuse dépend de la porosité des granulats, du dosage en granulats et de la composition et des conditions de cure. La porosité du béton est une caractéristique très importante qui influence les propriétés mécaniques et les propriétés de transfert (Miloud, 2005). Les bétons, appelés poreux, ayant une macroporosité supérieure à 10-15 % (porosité totale supérieure à 20-25 %) ont une surface exposée très élevée qui rend ces bétons peu durables (Nguyen, 2014).

La plupart des granulats utilisés dans les bétons ne sont pas poreux et pourtant la porosité va dépendre fondamentalement de celle de la pâte cimentaire et de sa quantité dans le béton. La pâte cimentaire est constituée d'air occlus, de pores capillaires et de pores d'hydrates. L'air occlus constitue les pores les plus grands du béton. Néanmoins, étant donnée la faible teneur en air occlus des bétons compacts (<2 %) ces pores ne constituent pas une menace pour la durabilité du béton. Les pores capillaires ont une taille inférieure mais influencent fortement les propriétés de transfert des bétons, surtout, lorsqu'ils sont interconnectés (Ollivier et Vichot, 2008).

1.4.2 Agressivité de l'eau de mer

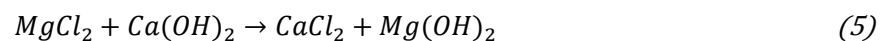
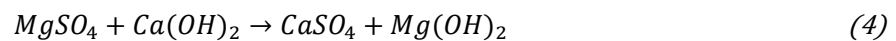
La plupart des eaux marines ont une composition chimique similaire ayant une teneur de 3,5 % de sels solubles (Tableau 1-6). Le pH de l'eau de mer varie entre 7,5 et 8,4 mais sous certaines conditions, telles que les baies abritées et les estuaires, des valeurs inférieures à 7,5 peuvent être

rencontrées en raison d'une forte concentration de CO_2 dissous (Mehta et Monteiro, 2006). L'eau de mer contient un certain nombre d'agents agressifs qui peuvent compromettre la durabilité du béton. Le magnésium, le sulfate et les ions chlorures, ainsi que du dioxyde de carbone sont particulièrement connus pour attaquer la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et le silicate de calcium hydraté (C-S-H : « Calcium silicate hydrate ») des ciments Portland hydratés (Mehta, 2005).

Tableau 1-6 : Concentrations d'ions dans l'eau de mer (Mehta et Monteiro, 2006)

Ion	Na^+	Cl^-	Mg^{2+}	SO_4^{2-}
Concentration (mg.l^{-1})	11000	20000	1400	2700

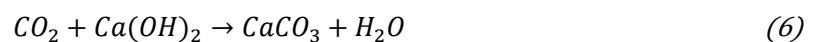
L'ion Mg^{2+} , sous forme de sulfates (MgSO_4), et éventuellement de chlorures (MgCl_2), engendre une réaction d'échange $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$ qui aboutit à la dissolution partielle de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la pâte cimentaire et à la précipitation de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Neville, 2000 ; Ollivier et Vichot, 2008) selon les réactions suivantes :



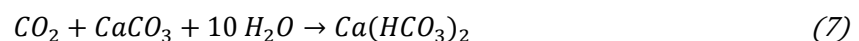
Ces deux réactions conduisent à la libération des ions Ca^{2+} par la solubilisation des composés formés (du gypse et du chlorure de calcium) ce qui entraîne la lixiviation du liant (Neville, 2000).

Les sulfates MgSO_4 et CaSO_4 réagissent avec l'aluminate tricalcique (C_3A) du clinker pour former de l'ettringite (Ollivier et Vichot, 2008). Afin de réduire les risques d'attaque de sulfates les ciments Portland conseillés pour des travaux maritimes ont une faible teneur en aluminate tricalcique (C_3A). Pour des bétons exposés à l'eau de mer, des ciments avec des teneurs en C_3A inférieures à 10 % peuvent être utilisés sans risque de gonflement par la formation d'ettringite (Nawy, 2008). Bien que l'ettringite peut entraîner le gonflement et la fissuration du béton, en présence des ions Cl^- l'expansivité de l'ettringite est réduite (Neville, 2000 ; Mehta, 2005).

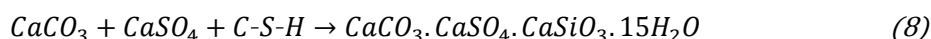
Le dioxyde de carbone (CO_2) dissous dans l'eau de mer réagit aussi avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ selon la réaction suivante pour produire du CaCO_3 .



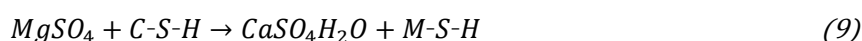
Dans la gamme de pH de l'eau de mer, l'ion bicarbonate, HCO_3^- , est l'espèce la plus abondante contenant du carbone inorganique (Buenfeld et Newman, 1986). Celui-ci se produit selon la réaction suivante :



Les carbonates et le gypse peuvent réagir avec les hydrates C-S-H pour former de la thaumasite selon la relation suivante (De Weerd et al., 2014) :

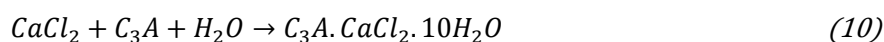


La formation de brucite et de $CaCO_3$ continue jusqu'à ce que la portlandite disponible soit consommée. Elle est aussi nécessaire pour la formation d'ettringite et par conséquent plus d'ettringite sera produite (Ramachandran et Beaudoin, 1999). Le sulfate de magnésium peut donc décalcifier les hydrates C-S-H en les transformant en hydrates M-S-H selon la réaction suivante (Bonen et Cohen, 1992) :



La transformation des C-S-H en M-S-H est connue pour affaiblir la matrice cimentaire (Bonen et Cohen, 1992 ; Mehta, 2005 ; De Weerd et al., 2015).

Les chlorures $CaCl_2$ réagissent avec les aluminates du ciment pour former des chloroaluminates selon la réaction suivante :



1.4.3 Chlorures

Les ions chlorures (Cl^-) présents dans l'eau de mer peuvent réduire la durabilité des bétons hydrauliques incorporant des armatures. Les paragraphes suivants décrivent la dépassement de l'acier par la pénétration d'ions Cl^- pour ensuite aborder les mécanismes de pénétration et de caractérisation de la pénétration des ions Cl^- dans les matériaux cimentaires.

1.4.3.1 Corrosion des armatures

La corrosion des armatures du béton armé est, en général, la principale cause de détérioration des structures exposées à l'eau de mer (Mehta et Monteiro, 2006). Les armatures d'acier noyées dans le béton sont initialement protégées contre la corrosion. L'hydratation du ciment engendre une solution interstitielle dans les pores du béton de pH basique constituée principalement de KOH et NaOH qui confère une protection chimique contre la corrosion de celles-ci. Deux attaques peuvent altérer la protection assurée par la solution interstitielle du béton (CETMEF, 2008) :

- la carbonatation du béton,
- la pénétration d'agents agressifs tels que les ions Cl^- .

La carbonatation résulte de l'action du dioxyde de carbone atmosphérique sur le béton. Le dioxyde de carbone CO_2 qui pénètre dans le béton se dissout dans la solution interstitielle et réagit avec la portlandite $Ca(OH)_2$ et les hydrates C-S-H. La réaction provoque la diminution du pH de la solution interstitielle et les armatures en acier ne sont alors plus passivées.

En milieu saturé, comme c'est le cas des structures immergées en permanence, les ions Cl^- pénètrent dans le béton par diffusion et dépassent les armatures. Une fois que l'acier n'est plus protégé, en présence d'oxygène, élément qui est en faible quantité dans l'eau de mer, la corrosion

peut commencer quand la concentration en ions Cl^- est supérieure à 0,4 % par rapport à la masse de ciment aux alentours des armatures (Neville, 2000 ; AFGC, 2004 ; CETMEF, 2008). Même si les conditions d'immersion sont permanentes (le risque de corrosion est plus faible en raison de la faible concentration d'oxygène), l'acier est toujours vulnérable à la corrosion (Ramachandran et Beaudoin, 1999).

1.4.3.2 Mécanismes de pénétration dans le béton

La pénétration d'ions Cl^- dans le béton immergé en permanence a uniquement lieu sous l'effet de diffusion ionique car la pénétration des ions par absorption ne se produit pas, les pores du béton étant saturés (Rozière, 2007). Les ions Cl^- sont transportés dans la solution interstitielle du béton à travers ses pores à cause d'un gradient de concentration de Cl^- entre la surface exposée et le cœur de l'élément (Ollivier et Vichot, 2008). La perméabilité à la pénétration des ions Cl^- dépend du cation associé. Par ordre croissant la perméabilité de sels est : $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$ (Ollivier et Vichot, 2008).

La diffusion des ions Cl^- dans le béton est modélisée par le transport dans la solution interstitielle porale à cause d'un gradient de concentration (∂C) entre deux points distants (∂l) par unité de temps et de surface de béton. Le flux de Cl^- est proportionnel au gradient de concentration par le coefficient de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) qui s'obtient à partir de la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial l} \quad (11)$$

où : J est le flux des ions Cl^- ($\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les ions Cl^- sont électriquement chargés et, pourtant, leur mouvement peut être aussi influencé s'il existe un gradient de potentiel dû à d'autres ions (Ollivier et Vichot, 2008). D'ailleurs, dans le béton, les ions Cl^- peuvent réagir avec les hydrates de la pâte cimentaire et se fixer sur la matrice cimentaire. On distingue ainsi (Arsenault, 1999 ; Nguyen, 2007 ; Rozière, 2007) :

- les chlorures libres, qui sont présents sous forme ionique dans la solution interstitielle ;
- les chlorures liés, adsorbés sur les C-S-H ou chimiquement liés sous forme de chloroaluminates de calcium. La quantité de chlorures liés a une limite de saturation. Néanmoins la désorption est possible et par conséquent ces chlorures peuvent retourner sous forme ionique dans la solution interstitielle.

Ces interactions chimiques entre les ions Cl^- et la matrice cimentaire provoquent un ralentissement initial (régime transitoire ou non-stationnaire) de la cinétique de diffusion des ions Cl^- . Une fois que la surface de tous les interstices de la matrice cimentaire est saturée d'ions, le régime devient permanent et le flux des ions Cl^- est proportionnel au gradient de concentration (voir Figure 1-14). Par conséquent, si on applique l'équation de Fick pour la détermination du coefficient de diffusion des ions Cl^- , on obtient un coefficient qui varie pendant le régime

transitoire, appelé coefficient de diffusion apparent D_a et qui est affecté par les interactions chimiques entre les ions et la matrice cimentaire et un coefficient constant dans le régime permanent appelé coefficient de diffusion effectif D_e . Les deux coefficients sont liés en faisant intervenir la pente de l'isotherme d'interaction chlorures-matrice et la porosité du matériau (Arliguie et Hornain, 2007).

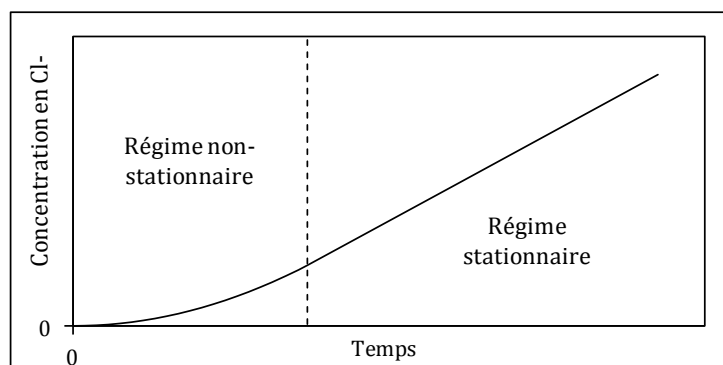


Figure 1-14 : Évolution de la concentration en ions Cl^- traversant un échantillon de béton

Pour la détermination du coefficient de diffusion des ions Cl^- , des essais peuvent être réalisés dans la période non-stationnaire ou dans le régime permanent. Les premières méthodes sont plus rapides à réaliser ; la durée d'essai est inférieure à une semaine et donnent un coefficient de diffusion apparent à partir de la mesure de la profondeur de pénétration des ions Cl^- dans le béton après un temps d'exposition (Bermúdez-Odrizola, 2007). La profondeur de pénétration des ions Cl^- est d'une importance fondamentale pour prédire la durabilité du béton armé (Arsenault, 1999 ; AFGC, 2004 ; CETMEF, 2008). Pour la mesure du coefficient de diffusion effectif, un échantillon est soumis à un gradient de concentration constant jusqu'au régime permanent. La durée permettant d'obtenir le régime permanent est très longue (plus d'un an pour un béton courant de 30 mm d'épaisseur) (Ollivier et Vichot, 2008).

La diffusion naturelle dans le béton est généralement trop lente (Rozière, 2007). De nombreux modes opératoires existent pour accélérer la diffusion des ions, en imposant un champ électrique extérieur (essais de migration) afin de réduire la durée des essais (durée inférieure à 1 semaine pour des bétons courants, au lieu de plusieurs mois) (Arliguie et Hornain, 2007). Une synthèse des méthodes existantes est présentée dans l'Annexe 6.

1.4.3.3 Propriétés du béton et pénétration des ions Cl^-

Les ions Cl^- pénètrent dans le béton à travers son réseau poreux et plusieurs paramètres peuvent influencer leur transport, à savoir le type de liant, l'ajout d'additions minérales, le rapport e/c, le degré d'hydratation, etc. (Arsenault, 1999).

La nature du liant est un paramètre très influent sur la résistance à la pénétration des ions Cl^- (Nguyen, 2006). Dans le cadre des essais croisés du projet GranDuBé (Arliguie et Hornain, 2007),

l'utilisation du ciment composé CEM III/C 32,5 N au lieu du ciment Portland CEM I 52,5 N pour fabriquer un béton avec la même résistance (30 MPa) permet une réduction importante (8 à 10 fois) du coefficient de diffusion effectif. Le remplacement d'une partie du ciment Portland par des laitiers, des cendres volantes et de la fumée de silice semble également être très efficace car la porosité totale ainsi que la taille des pores est réduite. Néanmoins, la taille des pores est un paramètre plus influant que la porosité totale qui augmente avec le rapport e/c (Arsenault, 1999 ; Rozière, 2007). Si la taille des pores des bétons à base de ciment Portland CEM I est d'environ 20-30 nm, pour les bétons à base de ciment composés la taille se réduit à 10 nm (Rozière, 2007). La diminution du rapport e/c conduit systématiquement à une diminution du coefficient de diffusion des ions Cl⁻ (Arliguie et Hornain, 2007) pouvant aller de 1 à $6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec une augmentation de 0,35 à 0,55 du rapport e/c. Arsenault (1999) a observé une relation entre le coefficient de diffusion et le rapport e/c. Pour des rapports supérieurs à 0,5, seuil d'interconnexion de la porosité capillaire, la diminution est quasi linéaire.

La fixation des chlorures par la matrice cimentaire sous la forme de sel de Friedel pourrait a priori influencer les résultats de l'essai de migration selon la teneur en C₃A des ciments. Cependant, d'après les données disponibles (Arliguie et Hornain, 2007; Rozière, 2007), il n'y a pas de différence significative entre des bétons réalisés à base de ciments Portland normaux et ceux avec des ciments nommés « Prise Mer ».

Une augmentation de la fraction volumique des granulats augmente le coefficient de diffusion effectif. L'augmentation du coefficient de diffusion dans l'auréole de transition formée autour des granulats peut être compensée par l'augmentation de la tortuosité occasionnée par les granulats (Ollivier et Vichot, 2008).

1.4.4 Colonisation et bio-détérioration

L'introduction des substrats durs comme le béton dans le milieu marin peut constituer un lieu de fixation d'organismes. L'établissement, l'ancrage et le développement de faune et de flore dépend de la bio-réceptivité de ces matériaux immergés (Guillitte, 1995 ; Yan et al., 2006 ; de Muynck et al., 2009). Le phénomène de recouvrement des matériaux par des organismes vivants est connu par le nom de « biofouling ». Cette définition a une connotation négative car elle est associée à la dégradation des ouvrages maritimes par l'augmentation significative du poids ou de la rugosité (Mehta, 2005). Néanmoins, le développement de nouveaux habitats par l'immersion de nouveaux matériaux supports pour les organismes est connu par « effet récif ».

1.4.4.1 Colonisation du béton

La colonisation du béton dépend non seulement de sa nature chimique mais aussi de la géométrie des éléments immergés, des caractéristiques du lieu d'immersion et des conditions

environnementales. Parmi celles-ci, la profondeur, l'orientation des surfaces exposées, la bathymétrie de la zone, la disponibilité des nutriments et l'intensité lumineuse (Cuadrado, 2013).

Les matériaux cimentaires comme le béton sont bio-réceptifs dans le milieu marin (Márquez et al., 2013) grâce à leur porosité et leur rugosité caractéristiques (Guillite et Dreesen, 1995 ; de Muynck et al., 2009 ; Miller et al., 2012 ; Abdus-Samad, 2013 ; d'Orazio, 2014 ; Manso et al., 2015). L'incorporation de coquilles de mollusques peut augmenter sa bio-réceptivité car elles constituent un substrat idéal pour l'établissement des organismes (Paul et Tanner, 2012).

L'immersion de nouveaux substrats entraîne une répartition d'usages en fonction des réponses des organismes (Polovina, 1985 ; Pickering et Whitmarsh, 1997) :

- ceux qui préfèrent un fort contact physique avec le matériau,
- ceux qui préfèrent un contact proche du substrat,
- ceux qui sont à proximité mais s'en servent pour s'orienter,
- ceux qui utilisent l'onde interne générée par le courant au dessus de la structure.

Le premier groupe d'espèces qui colonisent les matériaux cimentaires immergés et qui constituent la base de la chaîne trophique sont les algues (Fletcher, 1988). Celles-ci sont des organismes photoautotrophiques de forme variée (filamenteuse ou aplatie sous forme de bande ou de feuille) et de taille allant des micro-organismes unicellulaires, ou micro-algues, jusqu'aux macro-algues de taille supérieure à 1 m (Fletcher, 1988 ; Miller, 2012 ; Hughes, 2013a). Dans le premier groupe, il y a majoritairement des diatomées (Bacillariophyceae) et des algues vertes-bleutées (Cyanophycée). Parmi les macro-algues les plus courantes il y a les algues vertes (Chlorophytum), les algues brunes (Fucophyceae) et les algues rouges (Rhodophyta).

Pour le développement des algues, les conditions environnementales sont très importantes, particulièrement l'hydrodynamisme marin, la luminosité, la température et l'humidité (Dubosc et al., 2001 ; Bastidas-Arteaga et al., 2008 ; Hughes, 2013a). Concernant ce dernier facteur, malgré le fait que les algues marines peuvent résister à des périodes sèches et qu'elles sont très tolérantes à l'exposition au vent (Dubosc et al., 2001 ; Fletcher, 1988), d'autres organismes plus résistants peuvent se développer ou survivre mieux dans ces conditions. En conséquence, une particularité des zones intertidales est la coexistence des algues avec d'autres espèces (Anderson et Underwood, 1994 ; Dubosc et al., 2001 ; Hughes, 2013a). Ainsi, en fonction des conditions environnementales, notamment la profondeur et l'orientation, différentes communautés benthiques peuvent s'établir. Néanmoins, la colonisation des substrats évolue dans le temps. Le temps d'immersion et la saison sont aussi des facteurs déterminants pour l'état de maturation de la communauté (Anderson et Underwood, 1994 ; Glasby et Connell, 2001).

La colonisation par les algues marines est souvent supérieure dans les substrats horizontaux en raison d'une meilleure luminosité. Par contre, les organismes sessiles comme les barnacles

préfèrent les surfaces verticales où l'accumulation de sédiments est moindre (Anderson et Underwood, 1994 ; Langhamer et al., 2009). Les caractéristiques physiques du substrat sont aussi très importantes ; les textures rugueuses induisent une plus grande diversité d'espèces que celles qui sont lisses (Anderson et Underwood, 1994 ; Guillite et Dreesen, 1995 ; Pérez et al., 2003 ; de Muynck et al., 2009). Cela s'explique par une meilleure rétention d'eau des matériaux poreux dans les zones intertidales (Guillite, 1995 ; Dubosc et al., 2001) et une protection accrue des petits organismes dans les crevasses et trous face aux prédateurs (Anderson et Underwood, 1994).

1.4.4.2 Bio-détérioration du béton

Les matériaux cimentaires sont très alcalins. La solution interstitielle des pores de ceux-ci a un pH autour de 13 qui est très élevé par rapport au pH de l'eau de mer qui est d'environ 8 (Abdus-Samad, 2013). Les matériaux cimentaires en contact avec l'eau de mer subissent une lixiviation des ions OH⁻ sur les surfaces exposées. Ceci diminue le pH et les rend attractifs pour la fixation des espèces (Hughes, 2013b ; Manso et al., 2015). Quand le pH de la surface des matériaux cimentaires se rapproche de celui de l'eau de mer, les premiers organismes s'établissent et développent le bio-film (Bastidas-Arteaga et al., 2008).

La colonisation est favorisée par la présence de nutriments minéraux dans les matériaux cimentaires (Guillite et Dreesen, 1995 ; Dubosc et al., 2001). Les algues peuvent consommer du calcium, de la silice, du magnésium, de l'aluminium, du fer et du potassium contenus dans le béton. Ces constituants sont absorbés par bio-solubilisation par les organismes pour réussir leurs procédés métaboliques (Bastidas-Arteaga et al., 2008 ; Javaherdashti et al., 2009 ; Jayakumar et Saravanane, 2012 ; Miller et al., 2012 ; Hughes et al. 2013a).

Les organismes vivants peuvent excréter des acides organiques et inorganiques (acidolyse et complexation) qui sont capables de lixivier la matrice minérale des matériaux cimentaires avec une perte conséquente de substrat (Sand, 2001 ; Sánchez-Silva et Rosowsky, 2008 ; Jayakumar et Saravanane, 2012 ; Hughes, 2013a). Entre ces deux types d'acides, les acides organiques sont plus néfastes vis-à-vis de la durabilité du béton (Sánchez-Silva et Rosowsky, 2008) car ils peuvent combiner les cations Ca²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, Fe³⁺, Mn⁺ et Mg²⁺ (Schalscha, 1967 ; Jayakumar et Saravanane, 2012). La biodégradabilité du béton par les algues marines augmente avec la concentration en carbonates et en composés sulfurés inorganiques produits (Mehta, 2005 ; Cwalina, 2008 ; Márquez et al., 2013).

Les organismes peuvent aussi détériorer le béton en perforant des tunnels (Golubic et al., 1975 ; Hughes et al., 2013b). D'autres colonisateurs tels que les mollusques, les bivalves et les crustacés peuvent aussi s'installer à la surface du béton, le perforer et le fissurer, (Bastidas-Arteaga et al., 2008 ; Márquez et al., 2013). En particulier, les moules dégradent la matrice cimentaire en diminuant la concentration de calcium des matériaux cimentaires (Pérez et al., 2003).

Bien que certains organismes peuvent dégrader le béton submergé, par exemple par la sécrétion d'acides qui abaissent le pH et dégradent la pâte de ciment (García-Martínez, 2007), d'autres espèces peuvent être favorables (Pickering, 1996). Une colonisation uniforme d'organismes vivants, algues et mollusques marins, à la surface du béton est généralement considérée comme bénéfique. La formation de cette couche peut maintenir une haute humidité qui empêche la pénétration des gaz et plus particulièrement de l'oxygène. Quelques espèces déposent aussi des matériaux de cimentation qui forment une barrière physique pour empêcher, tout ou partie, l'entrée des ions d'oxygène et de chlore à travers la surface du béton (Patil et al., 1994). Cependant, un excès de ce dépôt peut augmenter les charges sur la surface du béton et engendrer des surcharges statiques ou cycliques non négligeables (CETMEF, 2008) ainsi que l'écaillage du béton (Kim et al., 2008).

La bio-détérioration du béton par les organismes marins n'a pas été très étudiée dans la littérature. Néanmoins, elle peut être responsable de 30 % de la détérioration des structures en béton immergées (Sand, 2001 ; Silva et Nail, 2013). La difficulté pour isoler les différents phénomènes de détérioration du béton et la non-linéarité du processus de colonisation sont les causes principales du manque de connaissances dans ce domaine.

1.5 BILAN

Ce chapitre bibliographique a mis en évidence la possibilité d'élaborer des matériaux de type béton composés de coproduits coquilliers marins concassés pour l'élaboration des ouvrages maritimes performants, durables et pouvant améliorer les écosystèmes marins. Nous avons constaté que les bétons incorporant des coproduits marins ont un problème technologique lié à l'ouvrabilité et l'air occlus. Ceci semble être lié principalement à la forme des concassés de coquilles. Cependant, grâce aux méthodes d'optimisation existantes basées sur la compacité des mélanges granulaires, plusieurs types de béton peuvent être envisagés : ordinaire, auto-plaçant et poreux. Du point de vue du comportement des bétons en mer, nous avons confirmé l'adéquation des matériaux de type béton pour constituer des substrats en tant que récifs artificiels. Cependant, la colonisation des matériaux peut avoir un effet sur leur durabilité qui n'a pas été très étudié dans le milieu marin.

2 ÉTUDE DES GRANULATS INCORPORANT DES COQUILLES CONCASSÉES POUR MATÉRIAUX CIMENTAIRES

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des coquilles concassées utilisées dans ces travaux de recherche afin de déterminer leur minéralogie, leur géométrie (taille, forme et granulométrie), leurs propriétés physiques (porosité, absorption d'eau), leurs propriétés chimiques et l'effet de leurs substances organiques solubles sur les matériaux cimentaires. Pour cela, des analyses comparatives avec les granulats naturels utilisés seront exposées.

La deuxième partie présente une étude expérimentale réalisée sur mortiers de ciment afin d'identifier les principaux mécanismes perturbateurs dus à l'incorporation des coquilles concassées dans les matériaux cimentaires. Cette étude se concentre sur l'ouvrabilité, sur les propriétés physiques (air occlus, masse volumique et porosité) et sur les propriétés mécaniques.



La compacité du squelette granulaire étant un paramètre qui influence fortement les propriétés des matériaux cimentaires, en particulier des bétons (de Larrard, 1999), des essais expérimentaux et de la modélisation ont été effectués afin d'établir les compositions des squelettes granulaires des trois types de béton (ordinaire, auto-plaçant et poreux) avec trois taux de substitution des granulats naturels par des coquilles concassées.

2.1 CARACTÉRISTIQUES DES GRANULATS NATURELS ET DES COQUILLES CONCASSÉES

Le béton est un matériau composite ayant un squelette granulaire qui représente plus de la moitié de son volume. Les propriétés des granulats ont par conséquent une forte influence sur les

propriétés des mortiers et des bétons. Dans ces travaux de recherche, le squelette granulaire de plusieurs matériaux cimentaires de nature variée a été partiellement remplacé par des coquilles concassées. Nous considérons donc nécessaire l'étude des propriétés des coquilles concassées utilisées et des granulats naturels substitués.

Tableau 2-1 : Granulats naturels et coquilles de pétoncle concassées

			
	sable roulé Sr2	sable concassé Sc4	gravier concassé Gc10
Nature	siliceuse	feldspathique	quartzitique
Taille	0/2 mm	0/4 mm	4/10 mm
			
	gravier concassé Gc20	pétoncle concassé P2	pétoncle concassé P5
Nature	quartzitique	calcique	calcique
Taille	10/20 mm	0/2 mm	0/5 mm

Différents granulats naturels ont été utilisés dans le cadre de ces recherches (Tableau 2-1) :

- un sable roulé d'origine siliceuse (Sr2) de classe granulaire 0/2 mm,
- un sable concassé d'origine feldspathique (Sc4) de classe granulaire 0/4 mm,
- un gravier concassé d'origine quartzitique (Gc10) de classe granulaire 4/10 mm,
- un gravier concassé d'origine quartzitique (Gc20) de classe granulaire 10/20 mm.

Les recherches précédentes menées sur l'incorporation de coquilles de plusieurs mollusques dans des matériaux cimentaires (Robillard-Engelaère, 2012 ; Nguyen, 2014) concluent que :

- la composition des coquilles de différents mollusques est similaire : nature minéralogique, teneur en sulfates, teneur en matière organique et teneur en ions Cl⁻ ;
- l'absorption d'eau et la compacité granulaire de coquilles concassées dépendent principalement de la taille des concassés utilisés (degré de concassage).

D'après ces remarques, les recherches ont porté sur un seul type de coquille, celle du pétoncle. Ce mollusque a été pêché, décortiqué et fourni par la société GRANVILMER au laboratoire de l'ESITC Caen en 2 séances différentes :

- Les coquilles de 2012 ont été séchées à 40 °C pour ensuite être concassées avec un concasseur à mâchoires jusqu'à l'obtention de concassés de taille inférieure à 2 mm (criblage avec un tamis de 2 mm).
- Les coquilles de 2013 ont été concassées par des passages aller/retour avec un compacteur vibrant et tamisées humides (tamis de 10 mm). La taille maximale du granulats, par convention D pour un passant $\geq 95\%$, est égale à 4,7 mm car les concassés mouillés ont bouché partiellement les ouvertures du tamis.

Les deux concassés de coquilles de pétoncle seront par la suite nommés P2 et P5 avec des granulométries respectives 0/2 mm et 0/5 mm (Tableau 2-1).

2.1.1 Caractéristiques minéralogiques

La nature minéralogique et la microstructure des coquilles utilisées a été caractérisée par des essais thermiques, par des analyses par diffraction de rayons X (DRX), par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et par des analyses QEMSCAN®.

2.1.1.1 Analyse thermogravimétrique (TG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'appareil utilisé pour réaliser l'analyse thermique des coquilles est un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Les essais se sont déroulés sous balayage d'azote avec une vitesse d'échauffement égale à 10 °C.min⁻¹.

L'analyse thermogravimétrique (TG) couplée avec calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des coquilles de pétoncle montre deux changements dans leur structure minéralogique (Figure 2-1) :

- une perte de masse entre 0 et 550 °C due à la calcination de la matière organique. Le pic exothermique à 315 °C est difficilement identifiable ; il peut s'agir des impuretés présentes dans les coquilles (Robillard-Engelaère, 2012) ;
- une perte de masse associée à la décomposition du CaCO₃ en CaO (réaction endothermique) entre 600 et 820 °C.

2.1.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Le CaCO₃ des coquilles des mollusques peut être retrouvé sous la forme de calcite, d'aragonite ou de vaterite (De Paula et Silveira, 2009). La nature cristalline des coquilles de pétoncle utilisées a été déterminée par DRX avec un dispositif Bruker D5005. Les coquilles ont été broyées à une taille

inférieure à 80 µm et séchées à 40 °C avant d'être analysées. Le diffractogramme résultant corrobore que les coquilles de pétoncle sont principalement composées de calcite (Nguyen, 2014).

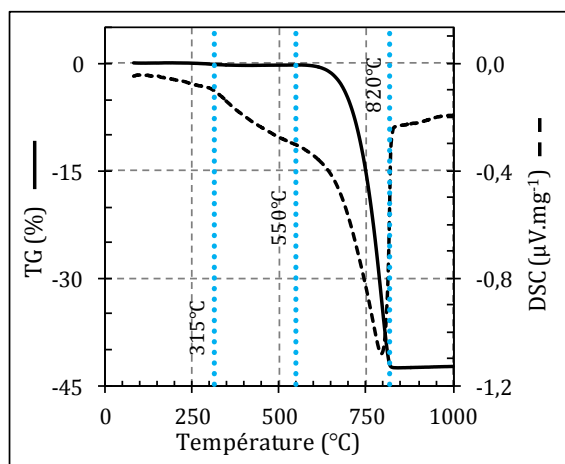


Figure 2-1 : Analyse TG/DSC des coquilles de pétoncle

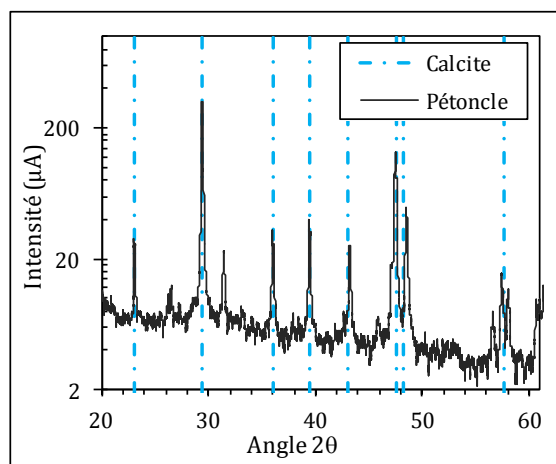


Figure 2-2 : Analyse DRX des coquilles de pétoncle

2.1.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microstructure des coquilles de pétoncle a été identifiée avec un MEB JEOL JSM-5400. Cet instrument peut réaliser la spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) pour étudier la composition des échantillons analysés en temps réel à partir des images obtenues. Pour la préparation des échantillons, des morceaux cassés d'environ 1 cm d'une coquille de pétoncle ont été revêtus de carbone pour obtenir une surface conductrice. Ceux-ci ont été reliés à un support conducteur par une bande de cuivre pour empêcher les effets de charge et les distorsions d'image.

Les observations MEB mettent en évidence la présence de structures cristallines différentes. Sur la surface externe de la coquille (Figure 2-3), on peut distinguer la structure cristalline homogène qui recouvre l'extérieur de la coquille de Pectinidés (Taylor et Layman, 1972) ainsi que la couche interne sous jacente de calcite feuilletée (A). Les analyses EDXS effectuées sur la face externe (B) concluent que les coquilles intègrent également des éléments traces de Si, S, Na, Mg et Al (Figure 2-5). La face interne de la coquille (Figure 2-4) est constituée d'une structure nacrée avec présence d'éléments traces de Si, K, Mg, Al, Fe (D) et de Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl (E) (Figure 2-5).

Au cœur de la coquille on identifie la structure de calcite lamellaire croisée (Figure 2-6). On constate que la coquille de pétoncle peut intégrer des ions Mg^{2+} présents dans l'eau de mer et des particules d'argile (C). Ces dernières ont probablement une origine ultérieure pendant les phases de concassage, de transport et de stockage des coquilles.

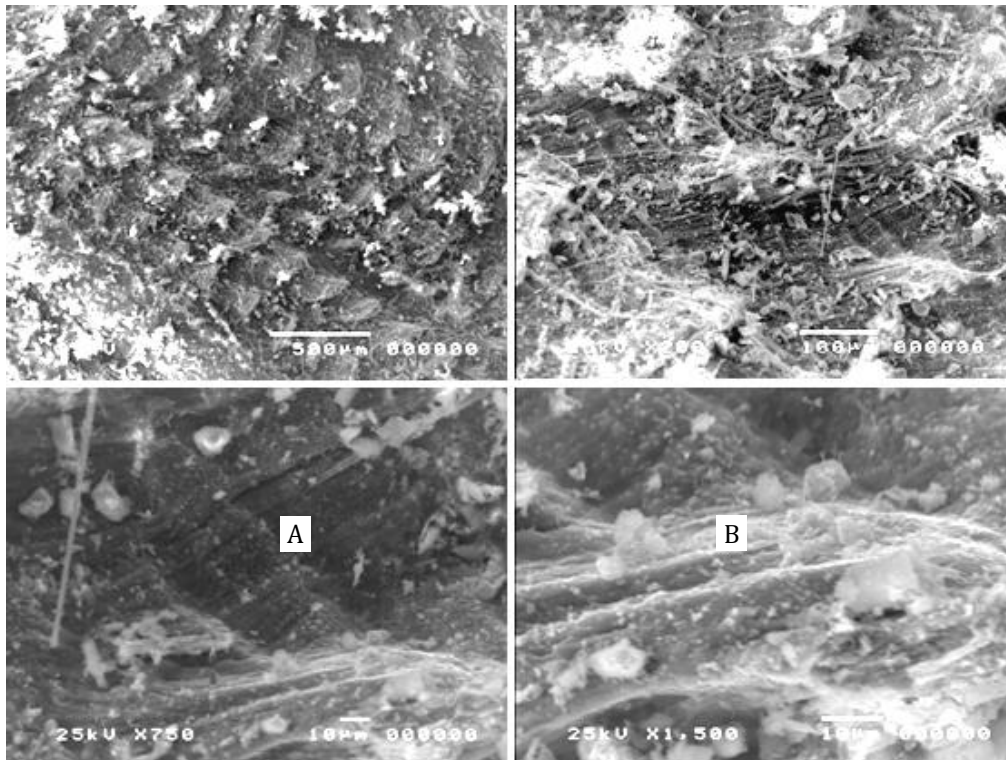


Figure 2-3 : Observations MEB de la surface externe de la coquille de pétoncle (U. Exeter)

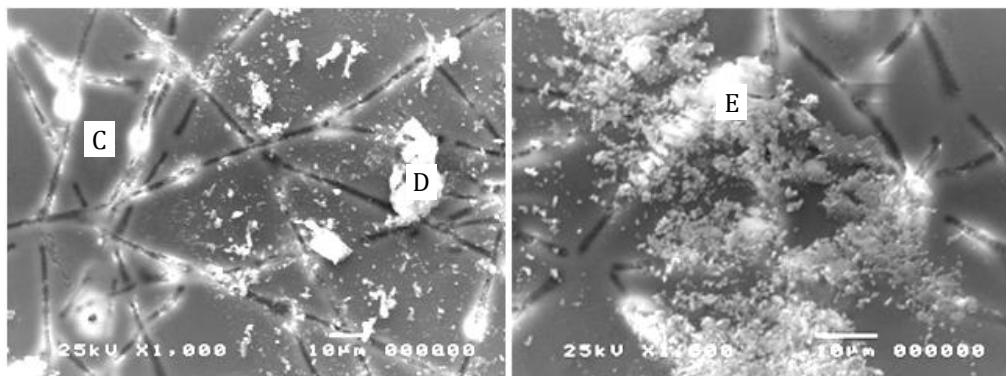


Figure 2-4 : Observations MEB de la surface interne de la coquille de pétoncle (U. Exeter)

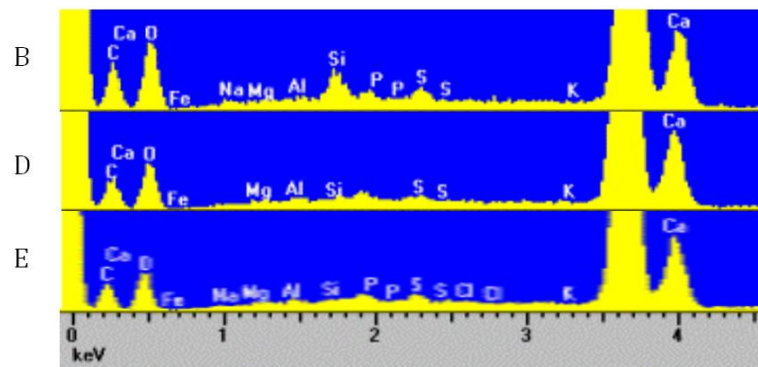


Figure 2-5 : Analyses EDXS des points B, D, E des coquilles (éléments traces) (U. Exeter)

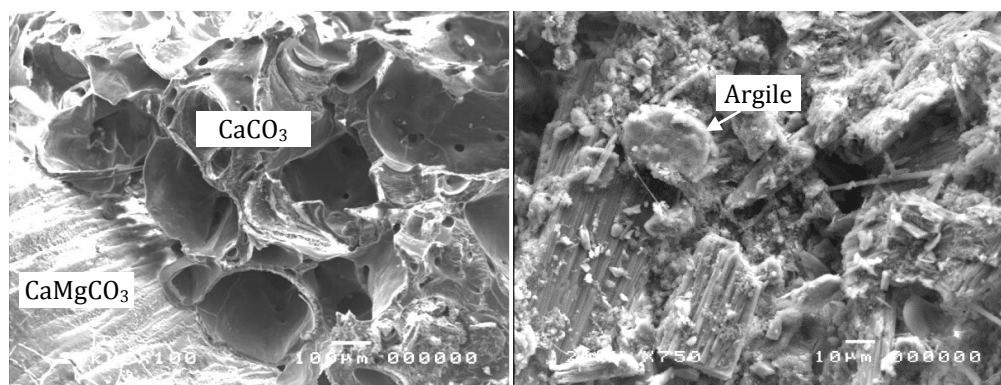


Figure 2-6 : Présence de Mg^{2+} et de minéraux d'argile au cœur de la coquille de pétoncle (U. Exeter)

2.1.1.4 Analyses QEMSCAN®

La microstructure des granulats naturels a été identifiée avec l'outil d'analyse cartographique QEMSCAN® de l'Université d'Exeter (voir détails dans le paragraphe 3.3.7.3). Cet équipement est basé sur un microscope électronique à balayage (MEB) qui analyse la minéralogie et la composition chimique (par l'intermédiaire de bases de données définies) de la surface d'un échantillon. Les images cartographiques obtenues ont été analysées avec le logiciel Image-J afin de déterminer les proportions volumiques des minéraux présents (Figure 2-7). Le sable roulé Sr2 et les coquilles concassées P2/P5 sont composés uniquement de quartz et de calcite respectivement. Les granulats concassés Sc4, Gc10 et Gc20, de nature feldspathique et quartzitique contiennent un mélange de biotite, chlorite, feldspath potassique et plagioclase.

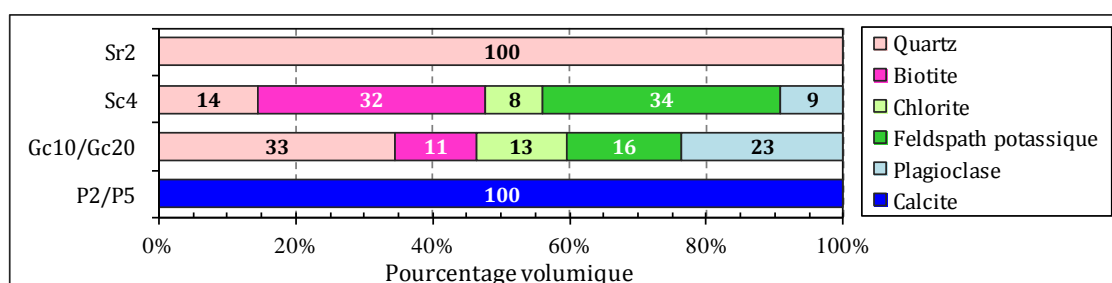


Figure 2-7 : Analyse QEMSCAN® des granulats

2.1.2 Caractéristiques géométriques

2.1.2.1 Granulométrie

La granulométrie des granulats naturels et des coquilles concassées a été déterminée par un tamisage manuel selon la norme NF EN 933-1. Ces analyses ont été complétées par granulométrie laser sur la fraction fine ($d < 125 \mu m$). On a utilisé un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 qui permet d'analyser une gamme de tailles de particules allant de $0,02 \mu m$ jusqu'à $2000 \mu m$ avec la théorie de Fraunhofer.

Les analyses granulométriques (Figure 2-8) montrent que les granulats naturels (3) couvrent une gamme de taille allant de 0 jusqu'à 20 mm permettant d'obtenir des mélanges granulaires de granulométrie uniforme (bétons compacts) ainsi que de granulométrie discontinue (bétons poreux). Les coquilles concassées P5 ont une courbe granulométrique similaire à celle du sable concassé Sc4 avec très peu de fines. Au contraire, les coquilles concassées P2 ont une teneur en fines élevée, égale à 19 % ($d < 0,125 \mu\text{m}$).

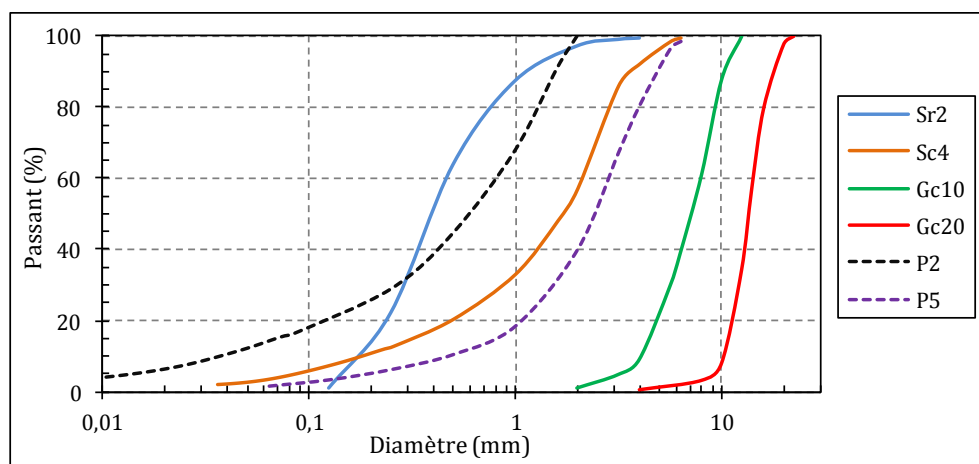


Figure 2-8 : Analyse granulométrique des granulats

2.1.2.2 Teneur en fines

Un paramètre lié à la granulométrie des granulats de taille inférieure à 5 mm est le module de finesse (MF). Cet indicateur est d'autant plus petit que le granulat est riche en éléments fins. Il a été déterminé selon l'expression suivante (NF EN 12620) :

$$MF = \frac{1}{100} \sum Refus_{cum} (\%) \{0,125 ; 0,25 ; 0,50 ; 1 ; 2 ; 4\} \quad (12)$$

La teneur en fines des sables a été aussi déterminée par l'équivalent de sable (SE_{10}) selon la norme NF EN 933-8. Cet indicateur indique la proportion volumétrique des grains propres de sable lors d'une sédimentation normalisée.

Les résultats de module de finesse et d'équivalent de sable figurent dans le Tableau 2-2. Le module de finesse varie entre 2,3 et 3,8 pour les sables naturels tandis que celui des coquilles concassées varie entre 2,4 et 4,4. L'équivalent de sable des coquilles concassées est significativement inférieur à ceux de granulats naturels. Tandis que pour les granulats naturels, il est supérieur à 90 %, pour les coquilles concassées il est inférieur à 80 %. Ceci peut mettre en question la validité des courbes granulométriques obtenues pour les coquilles concassées. Cet essai a pour objectif la mise en suspension des particules fines du sable ($d < 0,063 \text{ mm}$). Pour les granulats naturels, on peut identifier la frontière du SE_{10} pour la taille $\sim 0,1-0,2 \text{ mm}$ (courbes granulométriques). En revanche, pour les coquilles concassées la proportion des particules en

suspension est significativement supérieure aux teneurs en fines des courbes granulométriques. La cause de ces incohérences peut être liée à la forme des concassés des coquilles.

Tableau 2-2 : Module de finesse (MF) et équivalent de sable (SE_{10}) des granulats

	MF	SE_{10} visuel (%)	SE_{10} piston (%)
Sr2	2,3	94,6±2,1	93,7±1,3
Sc4	3,8	91,3±3,6	88,5±2,2
P2	2,4	76,1±2,3	73,0±1,9
P5	4,4	78,4±6,8	77,3±5,7

2.1.2.3 Forme

Afin d'évaluer la forme des granulats naturels et des coquilles concassées, on a déterminé le coefficient d'aplatissement (CA) des particules de taille supérieure à 4 mm selon la norme NF EN 933-3. Ce coefficient n'a pu être calculé que sur les graviers Gc10 et Gc20 et sur la fraction des coquilles concassées de pétoncle supérieure à 4 mm. Le coefficient est égal à 23 % pour le gravier Gc10 et à 18 % pour le gravier Gc20. Pour les coquilles P5, la classe granulaire allant de 4 à 5,6 mm a un coefficient d'aplatissement de 96 %, la classe allant de 5,6 à 6,3 mm de 99 % et de 100 % pour les tailles supérieures. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par Nguyen (2014). Étant donnée l'épaisseur de la coquille de pétoncle, comprise entre 1 et 4 mm, les concassés de taille supérieure à l'épaisseur de la coquille ont une forme très aplatie.

Afin de caractériser la forme des particules inférieures à 4 mm, nous avons déterminé le coefficient de forme (équation (1) ; *CF*). Celui-ci exprime le rapport entre le volume réel et le volume de la sphère circonscrite au granulat. Pour cela, on a séparé à l'aide de tamis les granulats par tailles (1/2, 2/4, 4/6,3 et 6,3/8 mm) puis nous avons compté un nombre de grains (supérieur à 100) qui ont été ensuite introduits dans le creuset d'un pycnomètre à Hélium pour mesurer leur volume réel.

Les coefficients de forme du sable roulé Sr2 et des deux fractions de coquilles concassées P2 et P5 (Figure 2-9) montrent que :

- Sr2 : le coefficient de forme est proche de 1. Cela confirme la forme sphérique de ce granulat roulé. Cependant, les grains de taille 4/6,3 mm ont un coefficient de forme inférieur à 1. Ceci peut être dû à la présence de particules de nature externe au sable ($d > 4 \text{ mm} \Rightarrow 0,6 \%$) ;
- P2 : le coefficient de forme est inférieur à 0,25 dû à leur forme aciculaire (Figure 2-10) ;
- P5 : le coefficient est très faible (0,10) pour $d < 2 \text{ mm}$ à cause de la forme aciculaire. Néanmoins, le coefficient des particules de $d > 2 \text{ mm}$ augmente avec la taille jusqu'à une valeur maximale de 1,6 pour la taille 4/6,3 mm.

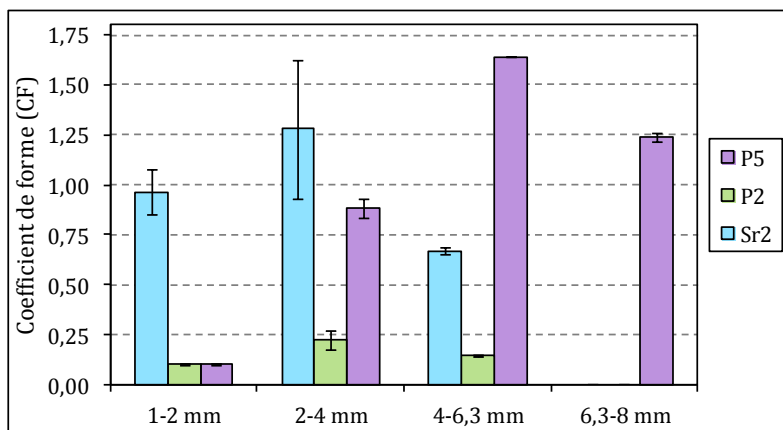


Figure 2-9 : Coefficient de forme des granulats



Figure 2-10 : Forme aciculaire des coquilles concassées ($d < 2$ mm)



Figure 2-11 : Forme aplatie des coquilles concassées ($d > 4$ mm)

Ces résultats confirment l'hypothèse sur la divergence de résultats entre l'équivalent de sable et la courbe granulométrique des coquilles concassées. Pour des granulats de forme sphérique, le tamisage mécanique représente fidèlement leur diamètre. Cependant, les concassés des coquilles ont des formes très aplaties (Figure 2-11) pour les tailles supérieures à 4 mm (taille supérieure à l'épaisseur de la coquille) et une forme aciculaire pour des tailles inférieures à 2 mm (taille inférieure à l'épaisseur de la coquille). Les particules plates ne sont pas retenues dans les tamis d'ouverture égale à leur dimension latérale et les particules aciculaires sont retenues dans les tamis d'ouverture supérieure à leur section (Figure 2-12). Pour les analyses granulométriques au laser, la dimension déterminée correspond au diamètre de la sphère équivalente ayant le même volume que la particule. Pour des particules de forme irrégulière, le diamètre équivalent mesuré peut varier selon la géométrie des particules.

Les résultats du coefficient de forme montrent également que le mode de concassage des coquilles influence la forme des concassés. Le concassage des coquilles P2 étant plus intensif et réitératif sur l'échantillon, les concassés obtenus ont une forme aciculaire pour toutes les fractions granulométriques étudiées. Le concassage des coquilles P5 a engendré des particules aciculaires

pour $d < 2$ mm et des particules aplaties pour $d > 4$ mm. Les concassés ayant une forme optimale semblent être pour la fraction 2/4 mm qui correspond à l'épaisseur de la coquille du pétoncle.

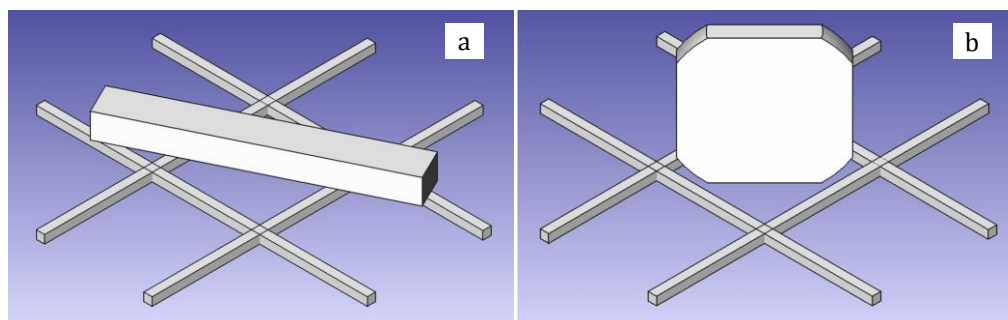


Figure 2-12 : Géométrie du refus des concassés des coquilles en fonction de la forme lors du tamisage : a. aciculaire ; b. aplatie

2.1.3 Caractéristiques physiques

2.1.3.1 Masses volumiques et absorption d'eau

Les masses volumique absolue (ρ_a), réelle (ρ_{rd}) et réelle saturée (ρ_{ssd}) des granulats naturels et des coquilles concassées ont été déterminées conformément à la norme NFEN 1097-6. Pour la mesure du coefficient d'absorption d'eau (WA_{24}), les granulats ont été divisés par tamisage selon les fractions 0/0,08 mm, 0,08/1 mm, 1/3,15 mm et 3,15/ D_{max} . La classe granulaire 0/0,08 mm n'a pas fait l'objet du calcul du coefficient d'absorption (elle représente moins de 5 % pour Sr2, Sc4 et P5 et environ 15 % pour P2) ; l'absorption d'eau de ces particules fines est liée à leur surface spécifique et la détermination de leur demande en eau est difficile. Les fractions précédentes ont été saturées dans l'eau pendant 24 h pour ensuite être séchées jusqu'à l'obtention de l'état saturé surface sèche (SSS). Cet état est vérifié en fonction des particules :

- $< 3,15$ mm : il correspond à la teneur en eau maximale qui fait écouler un échantillon préparé avec un moule tronconique qui est rempli en trois couches, chacune tassée à l'aide d'un pilon (voir Figure 2-13) ;
- $> 3,15$ mm : les particules ont été séchées avec du papier absorbant en surface.



Figure 2-13 : Mesure du coefficient d'absorption des particules de $d < 3,15$ mm

Les masses volumiques absolues des granulats naturels et des coquilles concassées oscillent entre 2635 et 2694 kg.m⁻³, celles des coquilles étant les plus faibles (Tableau 2-3). Par ailleurs, tandis que l'absorption d'eau des granulats naturels est inférieure à 1,5 %, les coquilles concassées ont des coefficients d'absorption supérieurs à 3 %. Ceci pourrait entraîner un manque d'eau des matériaux cimentaires incorporant des coquilles concassées (Ramachandran et Beaudoin, 1999). Les masses volumiques réelles et réelles saturées des coquilles concassées sont inférieures à celles des granulats naturels en raison de leurs coefficients d'absorption d'eau plus élevés.

Tableau 2-3 : Masses volumiques et coefficient d'absorption d'eau des granulats

	ρ_a (kg.m ⁻³)	ρ_{rd} (kg.m ⁻³)	ρ_{ssd} (kg.m ⁻³)	WA ₂₄ (%)
Sr2	2643	2638	2639	0,10
Sc4	2690	2591	2627	1,42
Gc10	2691	2643	2661	0,67
Gc20	2694	2643	2663	0,70
P2	2639	2412	2505	3,84
P5	2635	2404	2491	3,65

La détermination du coefficient d'absorption dans les différentes fractions granulaires montre que la diminution de la taille des granulats entraîne une augmentation du coefficient d'absorption d'eau (Tableau 2-4). Pour les coquilles concassées, la fraction 0,08/1 mm a un coefficient d'absorption très élevé (5,5±0,2 %) en comparaison avec les fractions de tailles supérieures. Ceci peut être dû à la forme aciculaire de cette classe qui nécessite une quantité d'eau plus élevée pour parvenir à l'écoulement du cône d'essai de l'état SSS.

Tableau 2-4 : Coefficient d'absorption d'eau en fonction de la taille des particules des granulats

	0,08/1 mm	1/3,15 mm	3,15/8 mm
Sc4	1,52±0,01 %	1,45±0,01 %	1,15±0,04 %
P2/P5	5,5±0,2 %	2,9±0,1 %	2,2±0,1 %

2.1.3.2 Compacité granulaire

La compacité granulaire des granulats naturels et des coquilles concassées a été mesurée selon la « Méthode d'essai n° 61 : Essai de compacité des fractions granulaires à la table à secousses » (LCPC, 2004). Le compactage des granulats a été réalisé dans un cylindre soumis à des chocs (diamètre 16 cm et hauteur 60 cm) sous une contrainte de 10 kPa (K=9). Cette méthode ne s'applique pas aux granulats tendres dont la résistance à la fragmentation à l'essai Los Angeles (NF EN 1097-2) est supérieure à 50 %. Nguyen (2014) a obtenu une résistance à la fragmentation égale à 18,7±0,3 % pour des coquilles de pétoncle ce qui démontre leur bonne tenue.

La compacité en vrac a été mesurée dans un cylindre de 18,5 cm de diamètre et 18,5 cm de hauteur selon le protocole normalisé NF EN 1097-3. Selon Dewar (1999), cette compacité (grains

versés dans un récipient sans compactage) a une meilleure représentativité avec la forme et la texture des particules. Cependant, la compacité des granulats est plus répétable si la mesure est effectuée sur les granulats compactés ou vibrés (de Larrard, 1999).

Les compacités à la table à secousses (CTS) et en vrac (CV), ainsi que les masses volumiques apparentes associées (ρ_{CTS} et ρ_{CV}) des granulats naturels et des coquilles concassées figurent dans le Tableau 2-5. On constate que la différence entre la compacité à la table à secousses et la compacité en vrac diminue avec l'arrondissement des granulats : celle des granulats roulés est 9,2 % inférieure, celle des granulats concassés est entre 9,2 et 13,6 % inférieure et celle des coquilles concassées est entre 19,3 et 20,8 % inférieure. En comparant les compacités à la table à secousses, par ordre décroissant de compacité on obtient : Sc4 > Sr2 > P2 > Gc10 > Gc20 > P5. La CTS du sable Sc4 est supérieure au sable Sr2. Ceci est dû à une étendue granulaire supérieure du Sc4 par rapport au Sr2. La CTS des coquilles concassées P2 est supérieure à celle de P5. Ceci met en évidence l'influence de la forme aplatie des particules de taille supérieure à 2-3 mm des coquilles de pétoncle concassées sur la capacité de compactage. La forte teneur en particules de forme aplatie diminue fortement la compacité des coquilles concassées P5.

Tableau 2-5 : Compacité à la table à secousses (CTS) et compacité en vrac (CV) des granulats

	CTS (%)	ρ_{CTS} (kg.m⁻³)	CV (%)	ρ_{CV} (kg.m⁻³)
Sr2	66,1	1743	60,0	1584
Sc4	68,4	1772	59,1	1532
Gc10	59,9	1583	52,5	1389
Gc20	57,5	1521	52,2	1382
P2	60,2	1451	48,6	1172
P5	53,9	1297	42,7	1026

2.1.4 Caractéristiques chimiques

La composition chimique élémentaire des coquilles a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit (ICP-AES). Pour cela, 0,2 g de coquilles broyées à une taille < 80 μm ont été mises en solution par minéralisation à chaud : 6,66 ml de HCl (30 %) et 3,33 ml de HNO₃ (69 %) ont été ajoutés aux coquilles pour ensuite être minéralisées dans un four micro-ondes Berghof Speedwave MWS-2 (800 W) à une température maximale de 175 °C.

Le minéralisât a été ramené à un volume de 50 ml par dilution avec de l'eau ultra-pure et conservé à 4 °C dans l'obscurité. Avant d'effectuer l'analyse, la solution a été filtrée (0,45 μm). La mesure a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Vista-Varian MPX. Les longueurs d'onde utilisées (λ) figurent dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Longueurs d'onde utilisées pour les analyses ICP-AES et composition élémentaire de la coquille de pétoncle

	Ca	S	Na	Mg	Fe	Sr
λ (mm)	315,887	180,669	588,995	279,078	238,204	460,733
P5 (g.kg ⁻¹)	368±5	6,8±0,2	3,9±0,1	1,1±0,1	0,80±0,09	0,68±0,02
	K	Al	Ni	Zn	Cr	Mn, Ba, As...
λ (mm)	766,491	396,152	220,353	213,857	205,560	-
P5 (g.kg ⁻¹)	0,33±0,04	0,26±0,06	0,07±0,01	0,015±0,002	0,014±0,002	< LD

La composition chimique élémentaire des coquilles de pétoncle figure dans le Tableau 2-6. Un certain nombre d'éléments analysés ne sont pas présentés car leur concentration est en dessous de la limite de détection de l'appareil. Les composants majoritaires sont le Ca²⁺, le S_n²⁺ et le Na⁺, en accord avec les mesures effectuées sur des coquilles de Pectinidés par Larvor (1996), Robillard-Engelaère (2012) et Nguyen (2014).

La teneur en Cl⁻ des granulats naturels utilisés est inférieure à 0,001 % (fiches techniques des fournisseurs). Les coquilles étant des produits marins, une teneur élevée en ions Cl⁻ peut modifier l'hydratation du ciment Portland. Ceux-ci peuvent accélérer la prise du ciment et réduire les résistances des matériaux cimentaires (Neville, 2000). Les normes limitent la teneur en ions Cl⁻ par rapport au dosage en ciment en fonction de l'utilisation du béton et la présence d'armatures (voir paragraphe 1.4.3). On a donc mesuré la teneur en Cl⁻ des coquilles utilisées selon la norme NF EN 1744-5 (chlorures solubles dans l'acide). La teneur en Cl⁻ des coquilles de pétoncle utilisées est égale à 0,07±0,01 % en masse de Cl⁻.

2.1.5 Teneur en matière organique

Les analyses TG-DSC réalisées ont permis de détecter la décomposition de la matière organique dans les coquilles. Une teneur élevée en matière organique peut augmenter le temps de prise et réduire la résistance des matériaux cimentaires. On a quantifié la teneur en matière organique par la mesure de la perte au feu selon la norme XP P 94-047. La mesure a été effectuée à deux températures différentes, 450 et 550 °C, dans un four à pression atmosphérique sans gaz inerte.

Les résultats figurent dans le Tableau 2-7. Ceux des coquilles concassées sont similaires aux teneurs obtenus par Larvor (1996), Robillard-Engelaère (2012) et Nguyen (2014).

Tableau 2-7 : Matière organique des granulats (Perte au feu)

	Sr2	Sc4	Gc10	Gc20	P2	P5
450 °C	-	-	-	-	1,40±0,04 %	1,37±0,01 %
550 °C	0,10±0,03 %	1,14±0,11 %	0,93±0,06 %	0,87±0,14 %	1,55±0,04 %	1,58±0,02 %

2.1.6 Caractéristiques des substances organiques solubles

Les analyses précédentes ont mis en évidence que les coquilles utilisées contiennent de la matière organique. Étant donné que les coquilles ont été décortiquées et intensément nettoyées, cette matière organique est probablement située à l'intérieur de la coquille (dans sa propre structure). La nécessité de concasser les coquilles pour atténuer leur forme aplatie rend ces substances accessibles et en contact avec l'eau de gâchage, elles peuvent être libérées. Nous avons extrait les substances solubles des coquilles concassées afin de caractériser leur influence sur les matériaux cimentaires. Pour cela, les solutions ont été caractérisées et utilisées pour préparer des pâtes de ciment et des mortiers.

2.1.6.1 Extraction

L'extraction des substances solubles des coquilles concassées dans les mêmes conditions que dans le béton (pH, présence d'autres électrolytes, etc.) n'est pas évidente. En utilisant l'eau comme solvant aqueux, la phase polaire soluble dans l'eau de la matrice organique peut être séparée afin d'obtenir un concentré contenant les phases organiques de coquilles (Krauss, 2009). Une extraction dans l'eau et non pas dans une solution contenant les ions présents dans la pâte cimentaire a donc été choisie car la concentration critique des substances du type polaire (modifiant la tension superficielle) est supérieure dans l'eau (Romano, 2013).

Pour la préparation des solutions contenant les substances organiques solubles (éluates), un échantillon de coquilles de pétoncle concassées P2 a été mélangé avec de l'eau courante afin de concentrer les constituants hydrosolubles. Trois solutions de proportions $e : c_{pét}$ différentes ont été préparées en correspondance avec les proportions de coquilles et d'eau de gâchage des mortiers qui ont été réalisés ultérieurement (Tableau 2-8).

Tableau 2-8 : Éluates de coquilles concassées de pétoncle

	S20	S40	S60
P2 (kg)	1,0	2,0	3,0
eau (l)	2,5	2,5	2,5
$e : c_{pét}$	100:40	100:80	100:120
pH	9,0±0,1	8,8±0,1	8,9±0,1

Les coquilles et l'eau ont été conservées dans un bidon fermé de 5 l immergé dans un bain à 40 °C pendant 72 h, en agitant son contenu pendant 1 h toutes les 24 h (Figure 2-14 et Figure 2-15). Pour la récupération des solutions, une filtration a été réalisée (Figure 2-16).

2.1.6.2 Caractéristiques des extraits

La masse volumique de ces solutions a été mesurée avec un pycnomètre. Il n'y a pas de différences de masses volumiques entre les éluates et l'eau utilisée. Le pH des éluates a été mesuré avec un pH-mètre SCHOTT TitroLine alpha plus TA50.



Figure 2-14 : Bain à 40°C pour la préparation des éluates

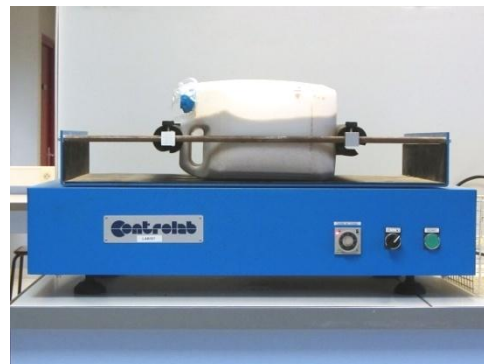


Figure 2-15 : Agitation mécanique des éluates



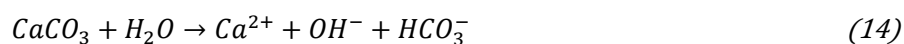
Figure 2-16 : Filtration des éluates



Figure 2-17 : Apparition de biomasse dans les éluates

Le pH des éluates varie entre 8,8 et 9,0 (Tableau 2-8). Cette augmentation est aussi observée par Robillard-Engelaère (2012) et Nguyen (2014). Après 1 mois de stockage des éluates, leur pH augmente jusqu'à $11,5 \pm 0,1$. On a constaté le développement d'algues (Figure 2-17).

L'augmentation du pH pourrait indiquer qu'il existe des particules fines des coquilles qui ont traversé le papier filtrant (de porosité inconnue). Ces particules de nature calcaire sont solubles dans l'eau selon la réaction (13). La solubilité de la calcite est faible mais la présence de CO_3^{2-} déclenche l'hydrolyse selon la réaction (14) en augmentant le pH jusqu'à une valeur théorique autour de 10. La présence de matière organique lixiviée des coquilles et de l'oxygène dissous dans l'eau a favorisé le développement de la biomasse qui consomme le CO_2 et qui diminue le H_2CO_3 (et H^+) en augmentant le pH jusqu'à une valeur supérieure à 11.



La prolifération de biomasse a pu être déclenchée par la présence de matière organique lors de l'extraction précédente. Comme les bidons utilisés sont semi-transparents, l'apport lumineux externe a pu favoriser le développement de biomasse photosynthétique.

2.1.6.3 Temps de prise du ciment

Le temps de prise a été déterminé sur des pâtes de ciment de consistance normalisée avec les éluates des coquilles obtenus conformément à la norme NF EN 1744-6. Cet essai a été effectué sur un ciment CEM I 52.5N PM conformément à la norme NF EN 193-3.

La préparation des pâtes de ciment a été réalisée avec un malaxeur normalisé NF EN 196-1 à une vitesse de 140 tr.min⁻¹. La consistance des pâtes est repérée par la pénétration verticale d'une sonde de 10 mm de diamètre, avec un appareil de Vicat. La consistance est mesurée avec des pâtes ayant des teneurs en eau et en éluates différentes afin de déterminer la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un arrêt d'enfoncement égal à 6 mm±1 mm entre la sonde et la plaque inférieure (hauteur du moule égal à 40 mm). La consistance de cette pâte est qualifiée de normale.

Les différents éluates n'ont pas modifié la consistance des pâtes et par conséquent la même quantité d'eau/solution a été utilisée pour la préparation des pâtes de ciment. Les temps de prise figurent dans le Tableau 2-9 : des retards de prise ont été observés avec l'utilisation des éluates. Ceci montre que des substances organiques sont libérées des coquilles concassées en contact avec l'eau et retardent la prise du ciment.

Tableau 2-9 : Temps de début de prise des pâtes de ciment préparées avec les éluates (essai Vicat)

	Eau	S20	S40	S60
e/c consistance normalisée	0,27	0,27	0,27	0,27
Temps de début de prise (min)	178±3	182±3	198±3	198±3

2.2 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR MORTIERS DE CIMENT

Le premier chapitre a mis en évidence des perturbations dans les matériaux cimentaires dues à l'incorporation des coquilles concassées. L'une des plus évidentes est l'augmentation de la quantité d'air occlus, avec des conséquences sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci de ces matériaux. Afin d'identifier quelle est l'origine de cette augmentation, une étude sur mortiers de ciment a été effectuée.

2.2.1 Formulation

Les constituants des mortiers de ciment élaborés sont du ciment Portland type CEM I 52,5 N PM, du sable roulé Sr2 et des coquilles de pétoncle concassées P2. Les formulations ont été établies pour évaluer :

- l'effet de la substitution des granulats naturels Sr2 par des coquilles concassées P2,
- l'effet des substances organiques solubles des coquilles.

Un mortier sans coquilles M-0 de composition normalisée a servi comme base de formulation pour établir la composition des autres mortiers (Tableau 2-10) :

- une première série de mortiers incorpore des coquilles concassées P2 en remplacement du sable roulé Sr2. Pour pallier aux coefficients d'absorption supérieurs de P2 par rapport à Sr2, la quantité d'eau totale ajoutée a été calculée pour assurer une quantité d'eau efficace constante. Trois taux de substitution massiques ont été choisis, 20, 40 et 60 %, respectivement pour les mortiers M-20, M-40 et M-60. L'incorporation de coquilles concassées a été effectuée par le remplacement du volume de Sr2 par le volume de P2 plus l'eau absorbée afin que la proportion volumique de pâte efficace soit constante dans tous les mortiers ;
- une deuxième série de mortiers a été préparée en utilisant les éluates obtenus de la lixiviation des coquilles concassées comme eau de gâchage des mortiers. Ces trois mortiers ont été préparés avec les solutions S20, S40 et S60 (trois premières colonnes du Tableau 2-11). Deux gâchées supplémentaires ont été préparées ; une première dont la composition incorpore 40 % des coquilles P2 lavées à une température de 40 °C et une deuxième où les coquilles P2 ont été lavées dans l'eau bouillante à 100 °C (deux dernières colonnes du Tableau 2-11).

Tableau 2-10 : Composition des mortiers de ciment I

	M-0	M-20	M-40	M-60
CEM I 52,5 (g)	450,0	450,0	450,0	450,0
Eau (g)	225,0	237,9	250,2	262,0
SR2 (g)	1350,0	1055,4	773,9	504,7
P2 (g)	0,0	263,8	515,9	757,0

Tableau 2-11 : Composition des mortiers de ciment II

	M-S20	M-S40	M-S60	M-40L-40	M-40L-100
CEM I 52,5 (g)	450,0	450,0	450,0	450,0	450,0
Eau (g)	0,0	0,0	0,0	250,2	250,2
Eluates (g)	225,0	225,0	225,0	0,0	0,0
Sr2 (g)	1350,0	1350,0	1350,0	773,9	773,9
P2 lavées (g)	0,0	0,0	0,0	515,9	515,9

2.2.2 Gâchage et préparation d'éprouvettes

Le gâchage des mortiers a été réalisé selon le protocole défini par la norme NF EN 196-1. Les coquilles concassées ont été incorporées dans le malaxeur avec le sable roulé. Le coulage des éprouvettes a été réalisé dans des moules prismatiques 4x4x16 cm en 2 couches compactées par 60 chocs chacune sur une table à chocs automatisée. Les éprouvettes ont été conservées 24 h dans un moule recouvert d'une plaque en verre et stockées dans des bacs à HR >90 %. Elles ont été ensuite démoulées et conservées dans les bacs.

2.2.3 Maniabilité

La maniabilité des mortiers a été mesurée selon 2 protocoles : l'essai au maniabilimètre (NF P18-452) et l'essai avec la table à secousses (NF EN 1015-3). Le premier essai mesure le temps d'écoulement d'un mortier sous l'effet d'une vibration dans un maniabilimètre de type B. Le deuxième essai mesure le diamètre d'étalement du mortier mis en place à l'aide d'un moule tronconique sur le plateau d'une table à chocs qui applique 10 chocs correspondant chacun à une chute de 10 mm. La Figure 2-18 présente les résultats de ces deux essais.

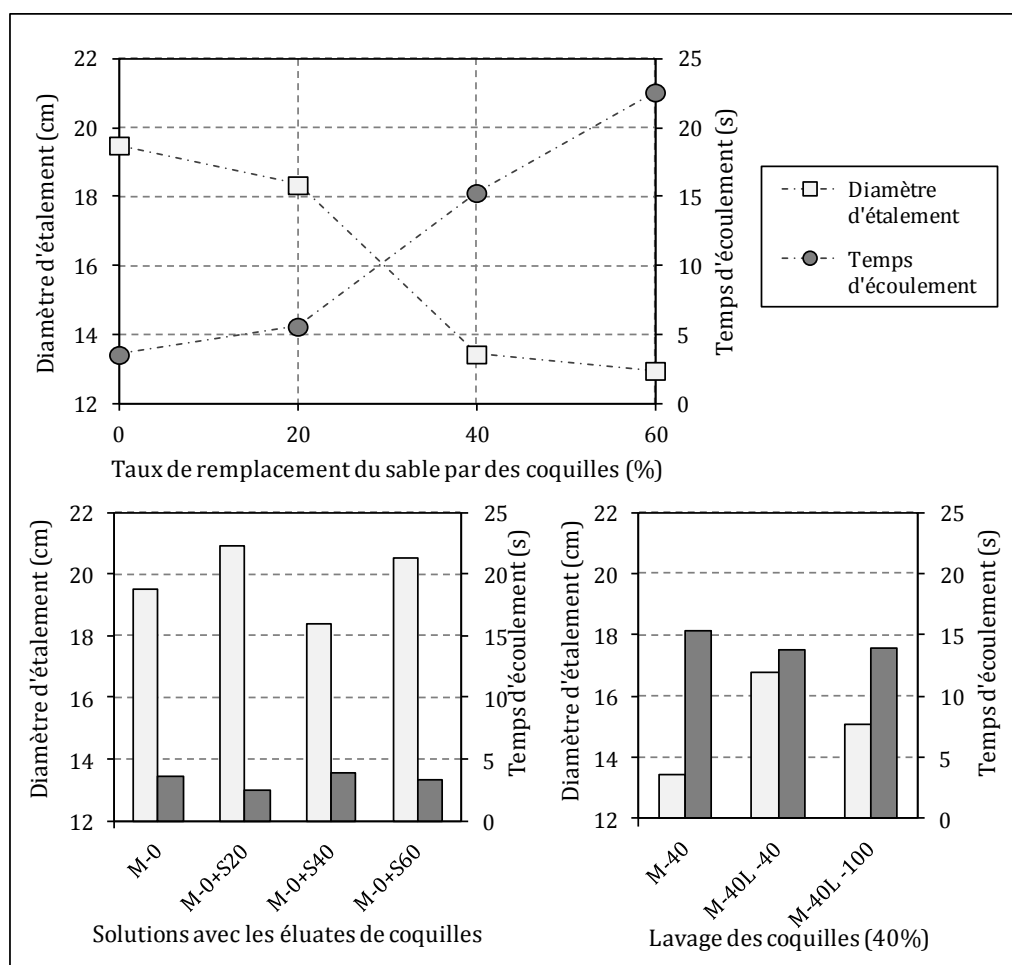


Figure 2-18 : Maniabilité des mortiers de ciment

On constate que :

- l'incorporation des coquilles concassées brutes (sans lavage) diminue la fluidité du mortier malgré la correction de l'absorption d'eau des coquilles. Étant donné que l'eau efficace est égale ou supérieure dans les formulations incorporant des coquilles, la forme, la taille ou le relargage de substances tensioactives des coquilles paraissent être les causes principales de la perte de maniabilité ;
- la maniabilité des mortiers incorporant des éluates ne montre pas de différences significatives. La modification des propriétés de la pâte cimentaire par les substances solubles des coquilles ne semble donc pas être la raison de la perte de fluidité des mortiers incorporant des coquilles concassées ; une légère augmentation de la fluidité des mortiers a été observée avec le lavage des coquilles concassées.

Ces résultats mettent en évidence que le paramètre le plus influent sur les propriétés rhéologiques des mortiers est la forme et la taille des coquilles concassées, paramètres liés à la compacité granulaire (voir paragraphe 2.3.1).

2.2.4 Air occlus

L'air occlus des mortiers préparés a été calculé à partir de la mesure de la masse volumique des éprouvettes confectionnées selon l'équation suivante :

$$Air_{occlus} (\%) = 100 \left(1 - \rho_{fr} \frac{\sum v_i}{\sum v_i \rho_{a,i}} \right) \quad (15)$$

où : ρ_{fr} est la masse volumique des mortiers à l'état frais ; v_i est la proportion volumique du constituant « i » ; $\rho_{a,i}$ est la masse volumique absolue du constituant « i ».

La Figure 2-19 contient les valeurs d'air occlus calculées. La teneur en air du mortier sans coquilles est égale à 2,3 %. Les mortiers avec coquilles ont des teneurs en air qui varient entre 4 et 6 %. L'incorporation de coquilles concassées non lavées engendre une forte augmentation d'air occlus avec l'incorporation de 20 % de coquilles concassées tandis que pour des taux d'incorporation supérieurs à 40 %, la teneur en air se stabilise autour de 6%. Cette stabilisation de l'air occlus peut être occasionnée par la taille des éprouvettes et par la méthode de compactage. Les éprouvettes de mortier ont été intensément compactées par rapport au volume de mortier. L'application d'autant de secousses permet aux bulles d'air d'arriver facilement à la surface libre du mortier et de s'échapper. Ces résultats indiquent que la présence d'air occlus n'est pas seulement due à la forme des granulats car, si c'était le cas, elle devrait augmenter avec le taux d'incorporation de coquilles concassées.

Les mortiers de ciment formulés avec les éluates de coquilles ne présentent pas d'augmentation significative de la teneur en air. Il est possible que l'air soit mieux relargué en milieu basique (pâte

cimentaire). En effet, les substances organiques solubles des coquilles concassées contiennent des composés acides (Barnaby, 2004 ; Farre et Dauphin, 2009 ; Krauss, 2009) et des réactions acide-base pourraient accélérer le relargage.

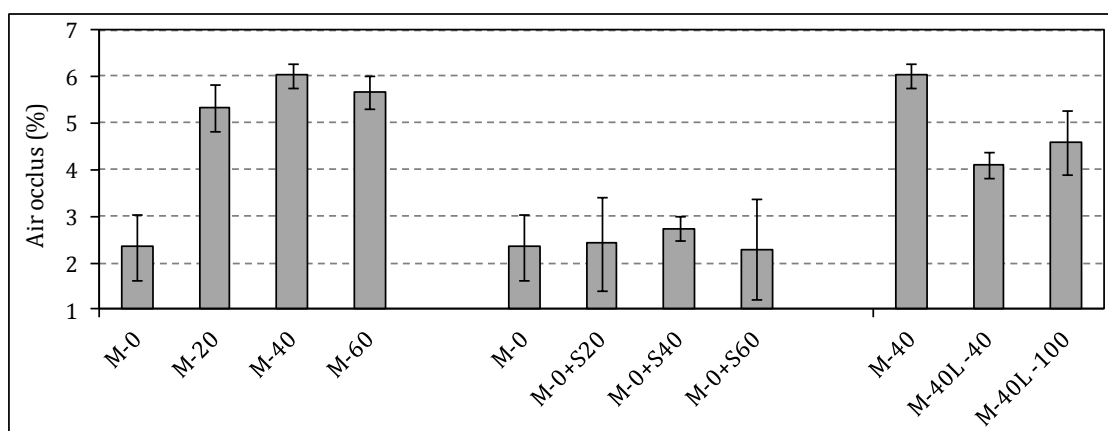


Figure 2-19 : Air occlus des mortiers de ciment

Les mortiers de ciment incorporant des coquilles concassées lavées montrent une diminution de l'air occlus. Pour le cas étudié, avec un taux de remplacement de 40 %, l'extraction des substances solubles des coquilles concassées par lavage permet une réduction supérieure à 25 % de l'air occlus des mortiers de ciment. Ainsi, on n'observe pas de différences significatives entre le mortier contenant des coquilles lavées à 40 °C et contenant des coquilles lavées à 100 °C.

2.2.5 Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau

Des mesures de la porosité accessible à l'eau (ϵ) et de la masse volumique sèche (ρ_d) par pesée hydrostatique ont été effectuées conformément à la norme NFP18-459. Celles-ci ont été effectuées après conservation des éprouvettes de mortier à 20 °C et HR \geq 90 % pendant 28 jours.

Les résultats de la porosité accessible à l'eau des mortiers sont représentés à la Figure 2-20. Le mortier sans coquilles possède une porosité de $17,8 \pm 0,2$ %. La porosité croît linéairement de 17,8 à 22,2 % avec l'augmentation de l'incorporation de coquilles concassées. L'augmentation de la quantité totale d'eau introduite avec l'incorporation de coquilles concassées conduit inévitablement à l'augmentation de la porosité à l'état durci. Les mortiers fabriqués avec les éluates montrent une très légère augmentation de la porosité. Les mortiers incorporant des coquilles lavées ont une porosité plus élevée avec l'augmentation de la température de lavage. La teneur en air occlus de ceux-ci étant inférieure avec les coquilles lavées, l'augmentation de la porosité accessible à l'eau peut être liée à une réduction de la teneur en substances solubles lors du lavage. Ces substances de nature hydrophile pourraient générer la formation des pores imperméables à l'eau. La teneur en air occlus n'est pas reflétée dans la porosité accessible à l'eau des mortiers avec coquilles concassées non lavées.

La masse volumique des mortiers est cohérente avec la porosité. Par ailleurs, la masse volumique des mortiers incorporant des coquilles concassées lavées est liée aux teneurs en air occlus. Ceci confirme l'hypothèse sur l'imperméabilisation des bulles d'air entraîné par les substances organiques solubles des coquilles.

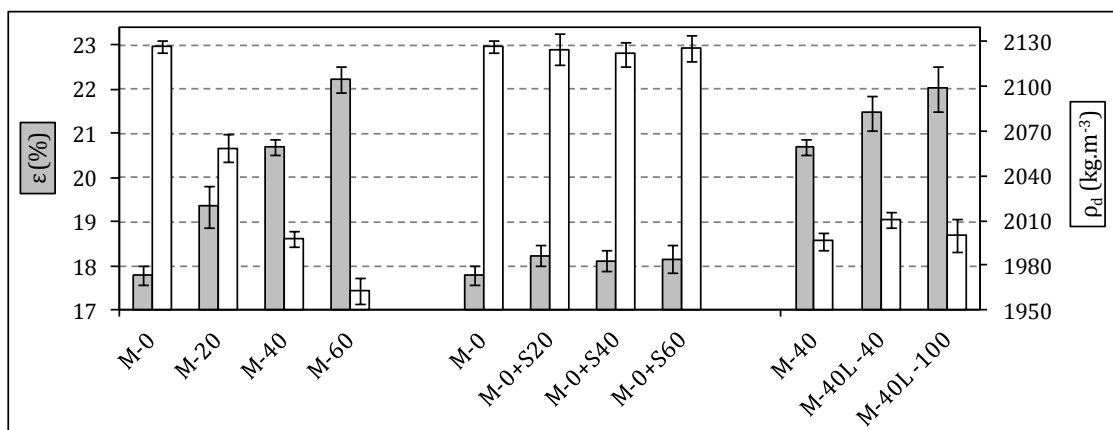


Figure 2-20 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) et masse volumique apparente sèche (ρ_d) des mortiers de ciment

2.2.6 Propriétés mécaniques : compression et flexion

Les essais mécaniques pour déterminer la résistance des mortiers en flexion et en compression ont été réalisés conformément à la norme NF EN 196-1. Les éprouvettes, conservées à 20 °C et HR ≥ 90 %, ont été testées à l'âge de 28 jours.

Les résistances en flexion et en compression sont représentées sur la Figure 2-21. Globalement, les tendances observées en compression se retrouvent pour la flexion : l'analyse des deux propriétés se fera en commun.

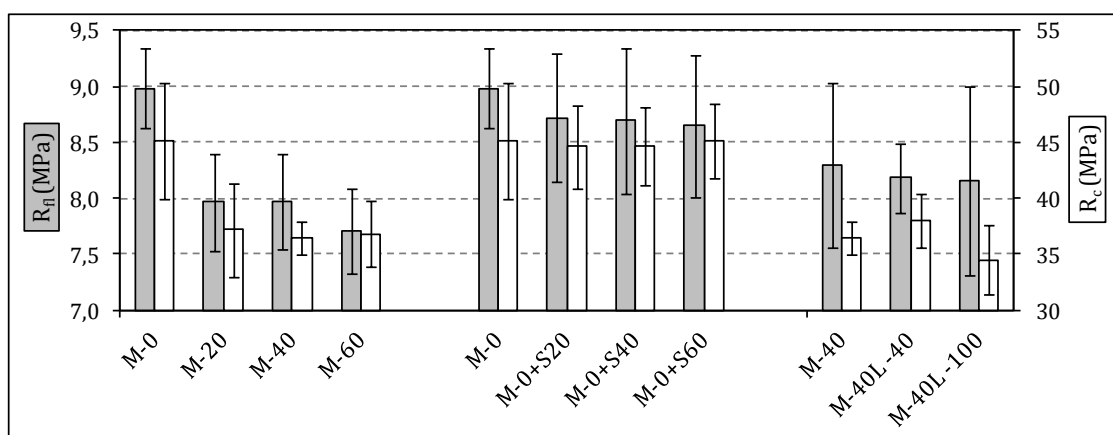


Figure 2-21 : Résistance en flexion et en compression des mortiers de ciment

L'incorporation de coquilles concassées, brutes ou lavées, dans le mortier de ciment réduit sa résistance de 18 à 20 %. Le taux d'incorporation et la porosité accessible à l'eau n'affectent pas la baisse de résistances ; c'est la teneur en air occlus qui est liée fortement aux propriétés

mécaniques des mortiers. Concernant les mortiers préparés avec les éluates, les propriétés mécaniques sont semblables au mortier sans coquilles. Ceux préparés avec les coquilles lavées ne montrent pas d'amélioration de résistances par rapport aux mortiers avec des coquilles non lavées.

2.2.7 Conclusions de l'étude

L'incorporation de coquilles concassées dans le mortier de ciment en remplacement du sable roulé de granulométrie équivalente diminue significativement sa maniabilité et ses propriétés mécaniques. Les conclusions principales de cette étude expérimentale sont les suivantes :

- la perte de fluidité semble être provoquée par la forme aplatie des coquilles concassées ;
- la perte des propriétés mécaniques est liée principalement à la teneur en air occlus des mortiers à l'état frais. La forme et les substances organiques solubles des coquilles concassées sont responsables de l'entraînement d'air. Néanmoins, il semble possible de réduire la teneur en air occlus si les coquilles concassées sont lavées ;
- la porosité accessible à l'eau est considérée comme étant le paramètre qui dicte les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires. Ce n'est pas le cas ici, en présence de coquilles. Les bulles d'air générées par la présence de substances organiques solubles des coquilles sont moins accessibles à l'eau. La porosité accessible à l'eau n'est donc pas liée aux teneurs en air occlus des mortiers incorporant des coquilles concassées.

2.3 COMPACTÉ DES MÉLANGES GRANULAIRES INCORPORANT DES COQUILLES CONCASSÉES

L'optimisation de la compacité du squelette granulaire permet d'augmenter ou de réduire la proportion de granulats dans le béton selon les besoins. Dans les bétons compacts (ordinaires et auto-plaçants), l'objectif est de minimiser la porosité inter-granulaire du squelette afin de minimiser la quantité de liant requise. Pour les bétons poreux, la compacité granulaire dépend de la macroporosité souhaitée.

La forme aplatie ou aciculaire des coquilles concassées entraîne une compacité inférieure par rapport aux granulats naturels courants de granulométrie équivalente. Afin d'établir les squelettes granulaires des bétons élaborés dans ces travaux de recherche, une étude de compacité de mélanges granulaires incorporant des coquilles concassées a été menée. En raison de l'utilisation de plusieurs granulats, on s'est appuyé sur un logiciel qui permet de modéliser l'arrangement granulaire des mélanges granulaires.

Dans ce paragraphe, nous allons commencer par analyser la compacité des squelettes granulaires des mortiers de ciment précédemment étudiés (paragraphe 2.2). Ensuite nous allons présenter le logiciel utilisé (René-LCPC) et vérifier sa validité lors des modélisations sur des mélanges

ternaires. Enfin l'étude d'optimisation des squelettes granulaires pour chaque type de béton sera effectuée afin de déterminer les proportions de leurs constituants granulaires.

Trois types de bétons ont été formulés : un béton ordinaire, un béton auto-plaçant et un béton poreux. Chacun aura 4 squelettes granulaires différents dont un sans coquilles composé de granulats naturels et trois avec différentes teneurs massiques en coquilles concassées : 20, 40 et 60 %. De plus, les proportions de granulats du béton poreux sont modifiées pour compenser l'effet de forme des éprouvettes, en forme de bloc.

2.3.1 Compacité des mortiers de ciment

Dans l'étude précédente relative aux mortiers de ciment incorporant des coquilles concassées, il a été montré que les propriétés mécaniques de ceux-ci sont liées à la teneur en air des mortiers. L'augmentation de la teneur en air semble être provoquée par la présence de substances organiques solubles dans les coquilles concassées et par la géométrie des concassés. La compacité étant une propriété qui permet de caractériser la forme et la taille des granulats (de Larrard, 1999), la Figure 2-22 contient les mesures expérimentales de compacité des mélanges entre les coquilles concassées P2 et le sable roulé Sr2. Ces deux granulats ont une granulométrie comprise entre 0 et 2 mm. Même si la courbe granulométrique des coquilles concassées est plus étalée (Figure 2-8), la forme des concassés entraîne un arrangement granulaire moins efficace que le sable roulé. Si nous comparons la formulation du mortier sans coquilles M-0 avec la formulation M-60 (60 %), le squelette granulaire passe d'une compacité granulaire de $69,7 \pm 0,2$ % à une compacité de $63,4 \pm 0,6$ %. Cette diminution peut nécessiter une augmentation de la quantité de pâte de mortier d'au moins 63 l.m^{-3} . Néanmoins, les propriétés des mortiers n'ont aucune relation avec la perte de compacité du squelette granulaire ce qui peut être une conséquence de la forte teneur en pâte cimentaire des mortiers (417 l.m^{-3}) et de la forte énergie de compactage appliquée lors de la confection des éprouvettes.

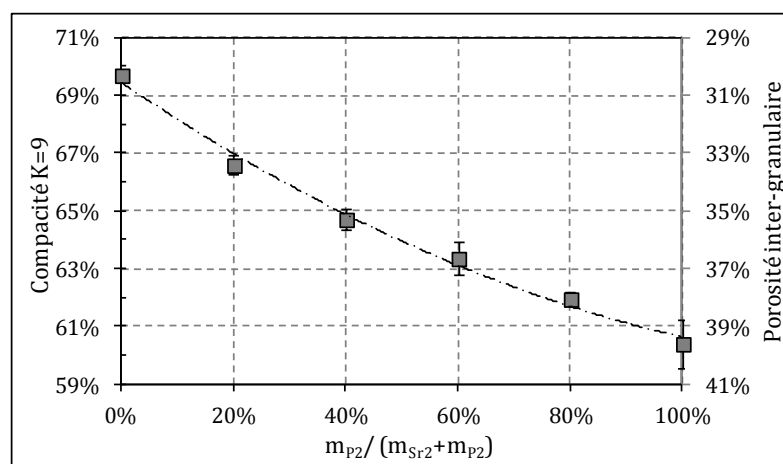


Figure 2-22 : Compacité expérimentale du mélange P2 et Sr2

2.3.2 Modélisation de la compacité : logiciel René-LCPC

Pour la détermination de la compacité des mélanges binaires (2 granulats), les mesures expérimentales sont faisables (cas précédent) mais quand le nombre de granulats augmente le nombre de combinaisons croît exponentiellement.

Les algorithmes de modélisation de l'arrangement granulaire ont été fortement développés et plusieurs modèles permettent aujourd'hui la modélisation de la compacité d'un mélange de granulats (Sedran et de Larrard, 1994 ; Dewar, 1999). Dans ces travaux de recherche, on a utilisé le logiciel René-LCPC (Sedran et de Larrard, 1994) qui a été développé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et qui est basé sur le modèle d'empilement compressible (MEC). Celui-ci nécessite la mesure de quelques paramètres d'entrée au modèle, à savoir la granulométrie, la masse volumique réelle et la compacité expérimentale de chaque granulat (avec l'indice de serrage associé au mode de mise en place).

Ces propriétés ont été déterminées pour les granulats naturels et pour les coquilles de pétoncle concassées (paragraphe 2.1). Le modèle détermine ensuite la compacité résiduelle ou virtuelle, qui est une caractéristique intrinsèque du matériau indépendante de l'énergie de mise en place. Celle-ci correspond à la compacité maximale pour un indice de serrage infini (de Larrard, 1999). Les mesures de la compacité réelle ont été effectuées sur la globalité de chaque granulat sans le diviser en tranches granulaires et la compacité virtuelle de chaque classe est supposée constante.

Tableau 2-12 : Granulats sélectionnés pour chaque type de béton

	CTS (%)	BO	BAP	BP	BP_{bc}
Sr2	66,1	-	oui	-	-
Sc4	68,4	oui	oui	oui	oui
Gc10	59,9	oui	oui	oui	oui
Gc20	57,5	oui	-	-	-
P2	60,2	-	oui	-	-
P5	53,9	oui	oui	oui	oui

En raison des particularités de chaque béton, le squelette granulaire varie pour chaque type de béton (Tableau 2-12) :

- bétons ordinaires : le critère de sélection des granulats est l'utilisation d'un nombre minimal avec une taille maximale élevée. Pour cela, on a sélectionné 3 fractions de granulats naturels couvrant l'étendue 0/20 mm et les coquilles concassées P5 ;
- bétons auto-plaçants : il a fallu incorporer les coquilles concassées (P2) ainsi que les coquilles concassées P5 et du sable Sr2 pour éviter des compacités trop faibles pour les taux d'incorporation de coquilles concassées les plus forts. En raison du grand nombre de constituants, le gravier Gc10 n'a pas été utilisé ;

- bétons poreux : on a aussi souhaité utiliser le minimum de constituants. L'épaisseur de paroi des blocs (20 mm) a obligé à utiliser des granulats avec un $D_{\max} \leq 10$ mm.

Afin de valider la modélisation de la compacité de mélanges de plus de 3 constituants, on a comparé les compacités modélisées avec les compacités expérimentales du squelette granulaire du béton ordinaire sans coquilles, qui est constitué de trois granulats (Figure 2-23 et Figure 2-24). Le diagramme ternaire expérimental a été obtenu par interpolation de type « spline » des 21 combinaisons testées.

Les résultats modélisés sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec la table à secousses mais la précision est suffisante pour permettre une bonne optimisation des squelettes granulaires.

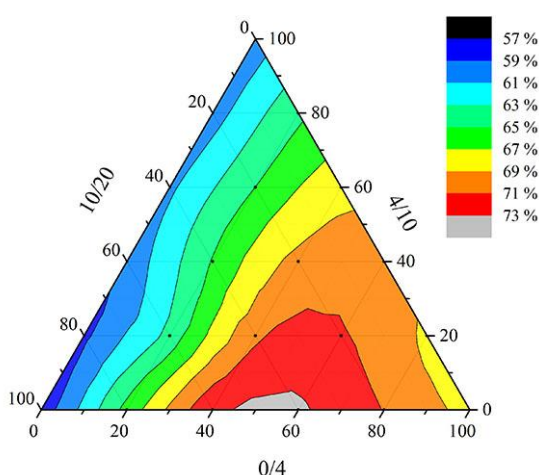


Figure 2-23 : Compacité expérimentale du mélange Sc4-Gc10-Gc20 à la table à secousses

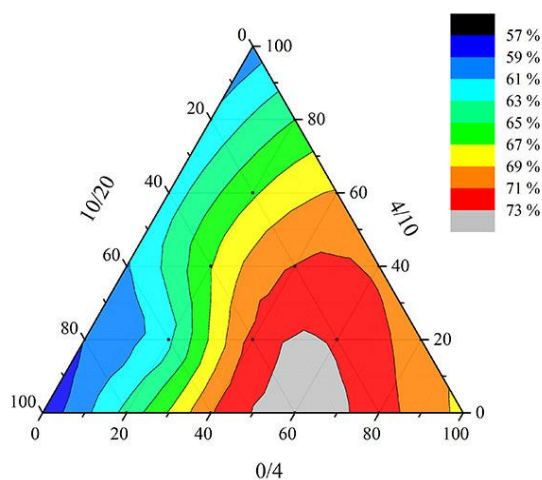


Figure 2-24 : Compacité modélisée du mélange Sc4-Gc10-Gc20 avec René-LCPC ($K=9$)

2.3.3 Béton ordinaire

Le squelette granulaire des bétons ordinaires est composé de granulats naturels Sc4, Gc10 et Gc20 et de coquilles concassées P5. Après la modélisation de la compacité des mélanges granulaires possibles (diagrammes ternaires précédents), on constate que la compacité maximale pour la formulation sans coquilles devrait être composée de proportions de granulats telles que $Sc4 > Gc20 > Gc10$ (voir Tableau 2-13).

On aurait pu enlever le granulat naturel Gc10 car la compacité avec et sans coquilles P5 semble être améliorée. Cependant, une compacité maximale des granulats n'est pas toujours la meilleure solution si la distribution granulaire résultante manque de classes granulaires. Ceci peut engendrer la ségrégation, une mise en place difficile, du ressuage ou une mauvaise finition (Quiroga et Fowler, 2004).

Avec l'incorporation des coquilles P5 à un taux égal à 60 %, les proportions des granulats naturels donnant la compacité maximale tendent à être telles que $Sc20 > Sc4 > Gc10$ (Tableau 2-13).

Tableau 2-13 : Modélisation de la compacité du squelette granulaire du BO-0

	P5 (%)	Sc4 (%)	Gc10 (%)	Gc20 (%)	Compacité (%)
BO-0	0	55	10	35	78,0
	0	55	5	40	75,2
	0	50	10	40	75,0
	0	50	15	35	74,6
	0	45	15	40	74,5
	0	45	20	35	74,3
BO-60	60	0	0	40	63,6
	60	2	0	38	63,5
	60	4	0	36	63,4
	60	6	0	34	63,3
	60	8	0	32	63,1
	60	10	0	30	62,9

La compacité du squelette granulaire sans coquilles concassées peut être supérieure à 78 % tandis qu'avec 60 % de coquilles concassées P5 elle ne sera que de 63,6 %. En raison d'une diminution évidente de la compacité avec l'augmentation de la quantité de coquilles P5, on a commencé par établir les proportions des granulats de la formulation avec la proportion en coquilles P5 la plus élevée, c'est-à-dire celle à 60 %. L'optimum de celle-ci n'a pas besoin de sable Sc4. L'incorporation du gravier Gc20 améliore la compacité des coquilles P5. La compacité est maximale avec 60 % de P5 et 40 % de Gc20. Cependant, afin d'incorporer la classe granulaire allant de 5 jusqu'à 10 mm, 4 % de Gc10 a été incorporée de façon à uniformiser la courbe granulométrique du mélange. Cette proportion correspond au seuil optimal à partir duquel des proportions supérieures provoquent une diminution de la compacité plus importante. Elle permet un ajustement de la courbe granulométrique résultante à la courbe de Fuller (Fuller et Thompson, 1907).

La Figure 2-25 montre les courbes granulométriques résultantes des squelettes granulaires du béton ordinaire sans coquilles et de celui avec la teneur maximale en coquilles en comparaison de la courbe de Fuller ($q=0,5$). Les courbes granulométriques des squelettes des bétons ordinaires avec 20 et 40 % de coquilles sont comprises entre les deux courbes précédentes.

Les proportions des granulats pour chaque formulation de béton ordinaire figurent dans le Tableau 2-14. La compacité modélisée a été ultérieurement vérifiée par des mesures à la table à secousses (CTS). Tandis que pour le squelette granulaire sans coquilles la modélisation surestime la compacité (+3,2 %), celle-ci est proche de la compacité expérimentale pour la teneur de 20 % de coquilles et est sous-estimée pour les teneurs supérieures (-6,4 %). Cela montre que la diminution de la compacité avec l'incorporation de coquilles concassées est inférieure à celle modélisée. La compacité du squelette granulaire diminue de 70,9 % pour la formulation sans

coquilles à 66,8 % pour la formulation avec 60 % de coquilles concassées. Ceci se traduit par une augmentation de la porosité inter-granulaire égale à 41 l.m⁻³.

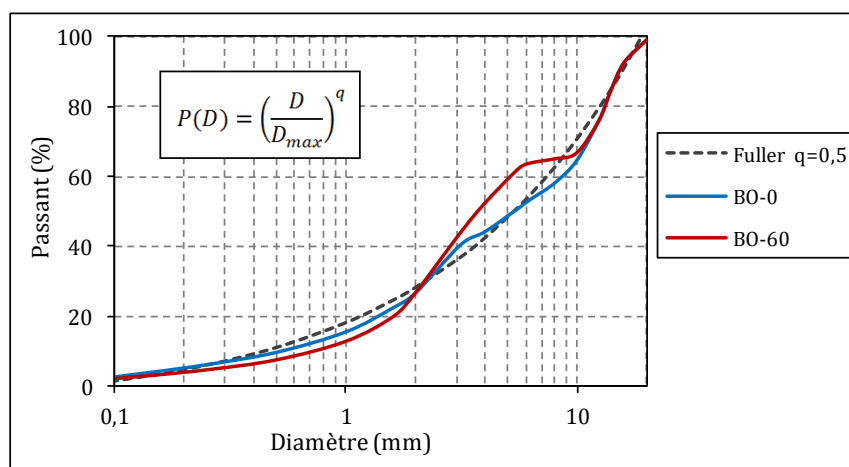


Figure 2-25 : Courbes granulométriques des squelettes granulaires de BO-0 et BO-60

Tableau 2-14 : Composition du squelette granulaire de bétons ordinaires

	BO-0	BO-20	BO-40	BO-60
Sc4	46	32	18	4
Gc10	18	12	6	0
Gc20	36	36	36	36
P5	0	20	40	60
Compacité René-LCPC (%)	73,2	69,4	65,9	62,5
Compacité TS (%)	70,9 ± 0,4	69,2 ± 0,3	67,4 ± 0,3	66,8 ± 0,6

2.3.4 Béton auto-plaçant

L'optimisation du squelette granulaire des bétons auto-plaçants par la maximisation de leur compacité granulaire a conduit à des distributions granulométriques non-uniformes. On a donc déterminé les proportions de granulats en optimisant la compacité à partir de distributions granulométriques proportionnelles. Les granulats étant nombreux (Sr2, Sc4, Gc10, P2 et P5), le diagramme de compacité de cinq éléments ne peut pas être tracé. C'est pourquoi la compréhension des tendances est difficile. L'utilisation d'autant de granulats résulte de la mauvaise qualité de ces derniers pour l'élaboration de bétons auto-plaçants. En effet, la majorité de ces granulats étant concassés, leur forme ne favorise pas l'arrangement granulaire.

Comme deux fractions de coquilles concassées ont été sélectionnées, P2 et P5, on a d'abord cherché la combinaison optimale entre celles-ci. Dans la Figure 2-26, la courbe montre une compacité maximale pour 65 % de P2 avec 35 % de P5. Ces proportions ont été utilisées dans les bétons-auto-plaçants.

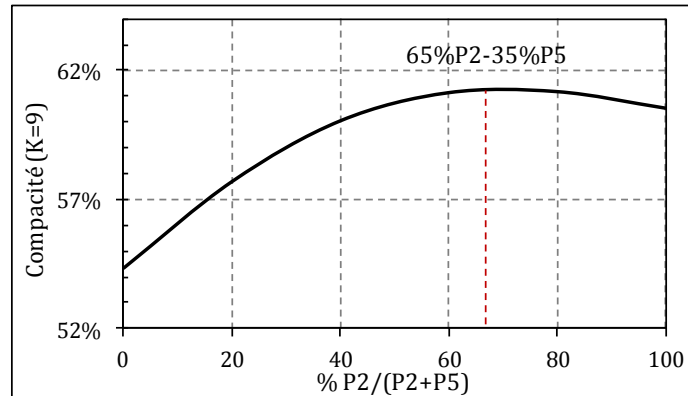


Figure 2-26 : Compacité du mélange granulaire P2-P5

L'incorporation de coquilles concassées dans un squelette granulaire composé uniquement de granulats concassés conduit à une porosité inter-granulaire très élevée, de 29 % pour les granulats naturels concassés à plus de 40 % pour le squelette avec 60 % de coquilles concassées. La Figure 2-27 montre la diminution de la compacité avec l'augmentation de la teneur en coquilles. De telles compacités requièrent des quantités de pâte cimentaire trop élevées pour réussir à atteindre la fluidité requise pour les bétons auto-plaçants (Sedran, 1999).

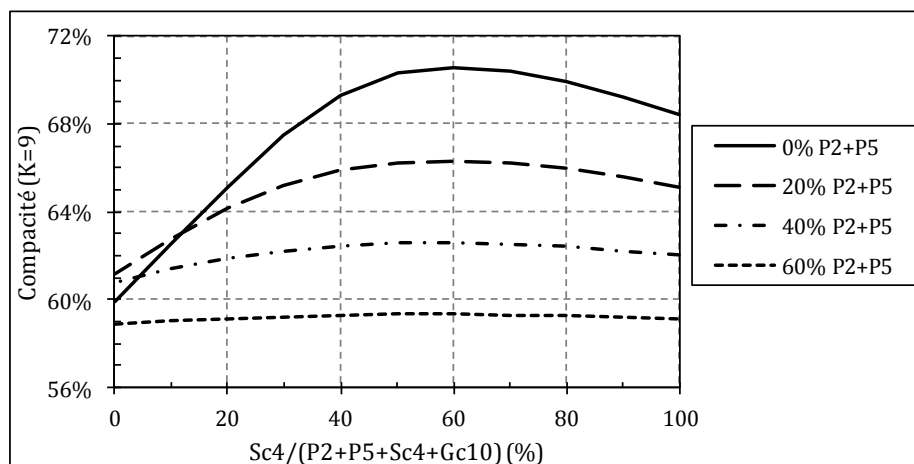


Figure 2-27 : Compacité granulaire des squelettes granulaires de bétons auto-plaçants sans l'ajout de Sr2

La solution pour réduire la porosité inter-granulaire a été d'incorporer des particules de forme arrondie par l'intermédiaire du sable Sr2. Suite à des essais préliminaires, on a décidé d'ajouter le même dosage en sable roulé pour toutes les formulations de bétons auto-plaçants. Celui-ci sera de 15 % par rapport à la masse totale de granulats (y compris les coquilles concassées).

Concernant la proportionnalité entre les granulats, Brouwers et Radix (2005) déterminent les proportions de granulats et de fines à partir des courbes de compacité maximale obtenues par l'équation d'Andreasen et Andersen modifiée (Funk et Dinger, 1994) :

$$P(D) = \frac{D^q - D_{min}^q}{D_{max}^q - D_{min}^q} \quad (16)$$

où : D_{max} est la taille maximale de granulat ; D_{min} la taille minimale ; q est un coefficient compris entre 0 et 1 (Brouwers et Radix (2005) et Hüsken (2010) recommandent l'utilisation de coefficients $0,22 < q < 0,25$).

Les proportions de granulats pour les quatre bétons auto-plaçants figurent dans le Tableau 2-15. La compacité modélisée diminue linéairement avec le taux d'incorporation de coquilles concassées. La compacité expérimentale vérifiée ultérieurement a un maximum pour la formulation avec 20 % de coquilles concassées avec une compacité égale à 72,2 %. Pour des taux d'incorporation supérieurs, la compacité diminue jusqu'à 67,9 % pour la formulation avec 60 %.

Tableau 2-15 : Composition du squelette granulaire de bétons auto-plaçants

	BAP-0	BAP-20	BAP-40	BAP-60
Sr2	15,0	15,0	15,0	15,0
Sc4	50,0	33,3	16,7	0,0
Gc10	35,0	31,7	28,3	25,0
P2	0,0	13,0	26,0	39,0
P5	0,0	7,0	14,0	21,0
Compacité René-LCPC (%)	73,6	71,6	69,4	67,1
Compacité CTS (%)	71,4 ± 0,1	72,2 ± 0,5	70,1 ± 0,6	67,9 ± 0,3

Ces proportions granulaires correspondent aux courbes granulométriques de la Figure 2-28. Seules celles sans coquille et avec 60 % sont représentées. Les courbes relatives à 20 et 40 % sont là encore comprises entre ces deux limites. On a tracé également les courbes selon l'équation d'Andreasen et Andersen modifiée se rapprochant au mieux des courbes des squelettes en fonction du paramètre q . Pour la formulation sans coquille, le coefficient q est égal à 0,37 tandis que celui pour 60 % diminue jusqu'à 0,13. Une diminution du coefficient correspond à des squelettes granulaires riches en fines. Au contraire, ceux ayant un coefficient q supérieur à 0,50 contiennent des granulats très grossiers.

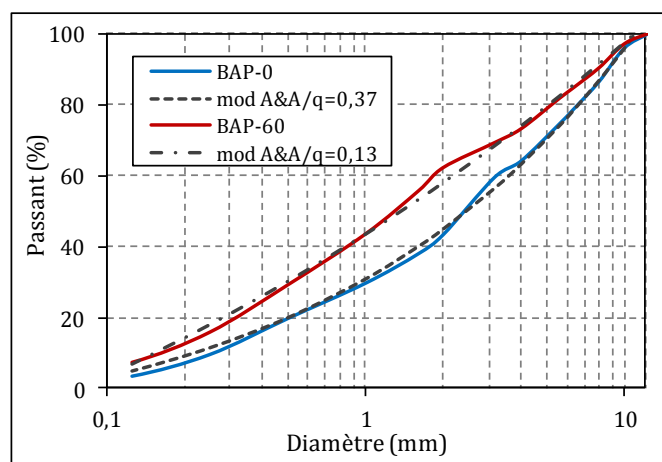


Figure 2-28 : Courbes granulométriques des squelettes granulaires de BAP-0 et BAP-60

L'utilisation de granulats très irréguliers avec une compacité faible nécessite de diminuer le paramètre q afin que les vides inter-granulaires soient comblés par des particules plus fines (Kumar et Santhanam, 2003). Les paramètres q obtenus à partir des courbes sont cohérents avec cette affirmation. Les squelettes granulaires avec des coquilles s'ajustent à une courbe de coefficient q inférieur.

2.3.5 Béton poreux

La structure poreuse des bétons poreux dépend de l'arrangement granulaire des constituants. Le squelette granulaire doit avoir une granulométrie discontinue pour permettre une porosité inter-granulaire élevée. La taille maximale des grains doit permettre de remplir des moules pour fabriquer des blocs de 20 mm d'épaisseur de paroi. D'après ces conditions, nous avons sélectionné du sable Sc4, du gravier Gc10 et les coquilles concassées P5.

2.3.5.1 Éprouvettes cylindriques

Le squelette granulaire des bétons poreux pour la confection de cylindres (Tableau 2-16) a été établi de façon à ce que les proportions des constituants varient linéairement pour les différents teneurs en coquilles entre la formulation sans coquilles (76 % Gc10 ; 24 % Sc4) et la formulation avec le taux maximal de coquilles (40 % Gc10 ; 60 % P5). Ces deux mélanges granulaires ont été obtenus après la vérification de la stabilité de la pâte cimentaire pour ces bétons (Nguyen et al., 2014).

Tableau 2-16 : Composition du squelette granulaire des bétons poreux pour éprouvettes cylindriques

	BP-0	BP-20	BP-40	BP-60
Sc4	24	16	8	0
Gc10	76	64	52	40
P5	0	20	40	60
Compacité René-LCPC (%)	67,3	65,1	62,3	59,5
Compacité CTS (%)	63,5 ± 0,9	63,7 ± 0,7	61,9 ± 0,2	59,7 ± 0,9

La compacité expérimentale des squelettes granulaires avec coquilles concassées a un maximum pour 20 %, conséquence d'un meilleur arrangement granulaire.

2.3.5.2 Blocs : l'effet de paroi

La géométrie des éprouvettes peut influencer l'arrangement granulaire si la taille maximale des granulats est comparable à une de ses dimensions. La formulation des bétons poreux pour l'élaboration de blocs a été modifiée pour pallier à l'augmentation de la porosité dans ceux-ci à cause de l'effet de paroi.

L'effet de paroi sur la compacité granulaire a été étudié par de Larrard (1999). Pour des grains de taille d qui remplissent un volume fini, il existe un volume perturbé V_p , situé entre la paroi du récipient et une distance $d/2$ (Figure 2-29). Les granulats sélectionnés pour les bétons poreux étant Sc4, Gc10 et P5, qui ne sont pas mono-taille, le choix du diamètre d n'est pas direct (Figure 2-30). Pour déterminer la valeur de d (Tableau 2-17) de chaque granulat, qui est fonction de V_p , on a utilisé la relation de Ben-Aïm et Le Goff (1967) qui déduit la compacité dans un milieu fini ϕ_{fini} , à partir de celle dans un milieu infini ϕ_{∞} :

$$\phi_{fini} = [1 - V_p (1 - k_w)] \phi_{\infty} \quad (17)$$

où : V_p est le volume perturbé (%) ; k_w est un coefficient qui dépend du granulat. Pour des granulats concassés, une valeur de $k_w = 0,73$ semble être appropriée (de Larrard, 1999).

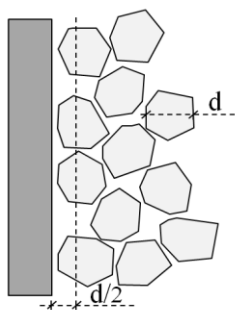


Figure 2-29 : Effet de paroi dans un récipient

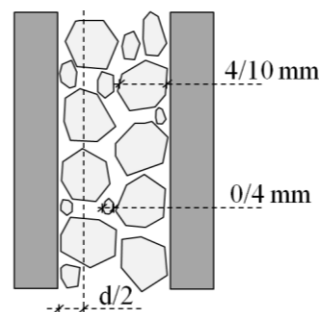


Figure 2-30 : Effet de paroi dans les blocs

Tableau 2-17 : Obtention du paramètre d pour le calcul de l'effet de paroi

	$\phi_{\emptyset 160 (K=9)}$ (%)	$\phi_{\infty (K=9)}$ (%)	V_p (%)	d (mm)
Sc4	68,4	68,8	1,9	1,4
Gc10	59,9	61,2	8,1	6,4
P5	53,9	54,3	3,0	2,3

Suite à la détermination du diamètre d de chaque granulat, la compacité a été étudiée selon la géométrie des deux types d'échantillons préparés : les cylindres $\emptyset 11 \times 22$ cm et les blocs d'épaisseur de paroi égale à 20 mm (Figure 2-31).

Dans un premier temps, la formulation sans coquille a été analysée. Au lieu d'un mélange granulaire Sc4-Gc10 de 24 %-76 % utilisé pour les cylindres, il faut un mélange 48 %-52 % afin d'avoir une compacité équivalente. Pour la formulation avec 40 % de coquilles, il reste 60 % à répartir entre Sc4 et Gc10. Pour les cylindres, ces quantités sont respectivement de 8 et 54 %. Pour obtenir une compacité similaire dans les blocs, il faudrait augmenter la proportion de sable jusqu'à 40 %, le squelette granulaire serait alors constitué de 80 % de particules de taille inférieure à 5 mm. Un tel mélange granulaire est très riche en granulats fins et la macroporosité souhaitée n'est pas atteinte. Par conséquent, les proportions choisies sont de 16 % pour le Sc4, 44 % pour le Gc10 et 40 % pour P5.

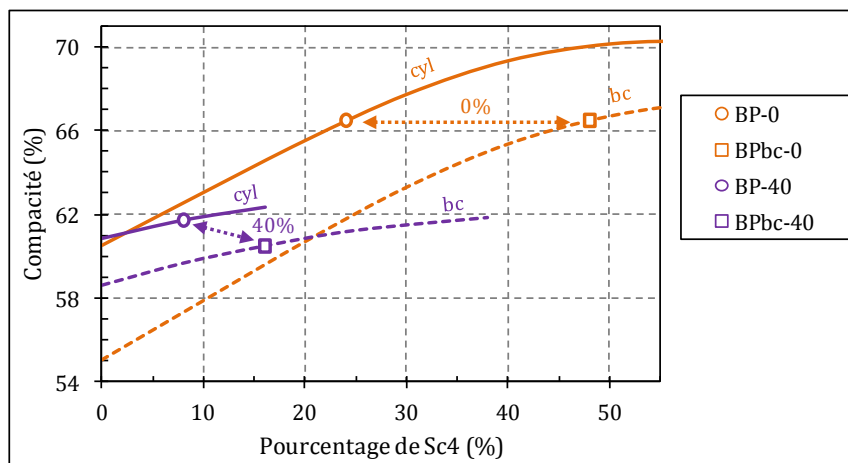


Figure 2-31 : Effet de paroi sur la compacité des moules cylindriques Ø11 cm et des blocs utilisés

2.3.6 Validation du modèle pour les coquilles concassées

La modélisation de la compacité avec le logiciel René-LCPC a permis l'optimisation des squelettes granulaires de 14 formulations de béton de façon très efficace. Cependant, le squelette granulaire des trois types de béton présentent des écarts entre la compacité modélisée et celle qui a été mesurée ultérieurement (Figure 2-32).

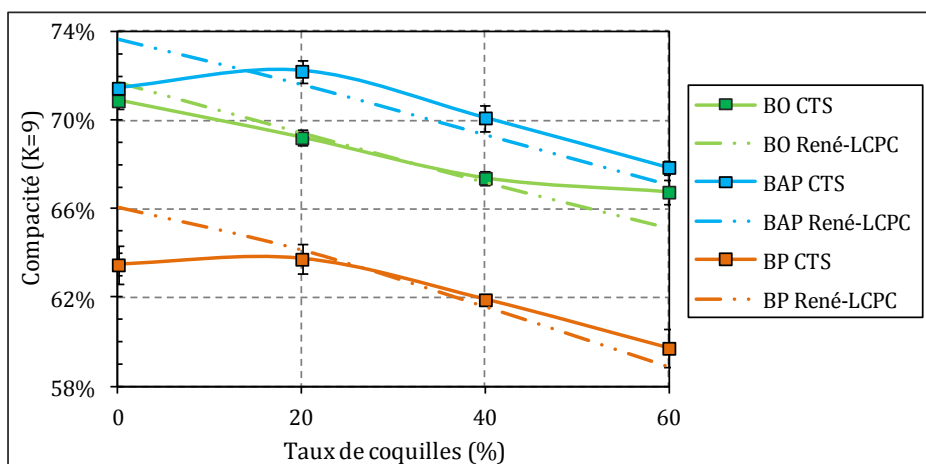


Figure 2-32 : Compacité expérimentale vs. compacité modélisée des squelettes granulaires de bétons

Tandis que la modélisation de la compacité des squelettes granulaires des bétons prévoit une diminution de celle-ci avec l'incorporation de coquilles concassées, la mesure de la compacité expérimentale a mis en évidence des tendances différentes pour les bétons auto-plaçants et poreux. La compacité expérimentale des squelettes granulaires de ces bétons montre un maximum pour un taux d'incorporation de coquilles concassées égal à 20 %. Ceci est la conséquence d'un meilleur arrangement granulaire entre les granulats concassés et les grains aciculaires et aplatis des coquilles concassées. Nguyen (2014) a aussi observé une valeur maximale de la compacité des squelettes granulaires avec 20 % de coquilles concassées.

D'autre part, les trois compacités modélisées des granulats naturels sont supérieures aux valeurs expérimentales. Au contraire, avec l'incorporation de coquilles concassées, les résultats modélisés la sous-estiment. Cela peut être une conséquence de la granulométrie des coquilles introduite au modèle. Il est possible que le modèle nécessite une granulométrie de coquilles concassées autre que celle mesurée par le tamisage mécanique.

2.4 BILAN

La coquille de pétoncle concassée, composée de calcite, fait l'objet de ces recherches. Les concassés de cette coquille ont été utilisés sous deux classes granulaires : 0/2 mm et 0/5 mm. Ceux-ci ont une forme aciculaire pour les concassés de taille inférieure à 2 mm et aplatie pour ceux de taille supérieure à 4 mm. Cette morphologie des granulats engendre des coefficients d'absorption d'eau supérieurs à ceux de granulats naturels qui augmentent avec la diminution de la taille de concassés ainsi que la diminution de la compacité des mélanges granulaires les incorporant. D'un autre côté, les coquilles concassées utilisées contiennent des teneurs non négligeables en matière organique. Des substances organiques solubles peuvent être relarguées des concassés et affectent les propriétés des matériaux cimentaires : elles retardent la prise du ciment et favorisent l'augmentation de la teneur en air occlus. Ces effets perturbateurs peuvent être minorés avec le lavage des coquilles concassées.

L'étude expérimentale réalisée sur mortiers de ciment a mis en évidence que l'ouvrabilité des mortiers de ciment diminue avec l'incorporation de coquilles concassées en raison de la présence de substances organiques solubles et de la forme aplatie et aciculaire de concassés. Ces particules ont des effets de blocage entre elles et la forme aplatie de concassés engendre une diminution de la compacité granulaire. Une diminution de celle-ci nécessite une quantité supérieure de pâte pour combler les vides inter-granulaires et séparer les particules. L'incorporation des coquilles concassées entraîne également une augmentation de la teneur en air occlus des mortiers qui conduit à des réductions non négligeables de leurs résistances. Il semblerait que cette porosité a un caractère hydrophobe.

La troisième partie de ce chapitre avait pour objectif l'optimisation de la compacité des squelettes granulaires des bétons à formuler. Le squelette de trois types de béton (béton ordinaire, auto-plaçant et poreux) a été étudié avec des taux d'incorporation de coquilles concassées allant jusqu'à 60 % de la masse totale de granulats y compris les coproduits coquillers. Cette étude a conclu que l'incorporation de 20 % de coquilles concassées peut améliorer la compacité granulaire. Cependant, la modélisation des mélanges granulaires incorporant des coquilles concassées n'est pas satisfaisante.

3 FORMULATION ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES BÉTONS

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps présenter et caractériser les constituants utilisés dans la pâte cimentaire des bétons formulés : le ciment, le super-plastifiant (adjuvant chimique) et les fines calcaires (additions minérales). Ensuite nous allons établir la composition de ces bétons (ordinaire, auto-plaçant et poreux). Enfin, nous allons décrire les essais utilisés pour la caractérisation des propriétés des bétons : fluidité et ouvrabilité, masse volumique et air occlus du béton frais, hydratation du ciment, propriétés physiques, propriétés mécaniques et microstructure.

3.1 PÂTE CIMENTAIRE DES BÉTONS

La pâte cimentaire des matériaux cimentaires (mortiers et bétons) constitue l'ensemble des constituants tels que le ciment, l'eau, les adjuvants et les additions minérales.

3.1.1 Ciment

Un ciment Portland de type CEMI 52,5 RPM a été utilisé. On a choisi ce ciment afin de pouvoir utiliser le même type de liant hydraulique dans les trois types de béton et incorporer des additions minérales dans le béton auto-plaçant sur un liant qui en contient très peu (97 % de clinker et 3 % de fines calcaires). La certification Prise Mer (PM) certifie une composition minéralogique (C_3A et C_4AF) permettant une résistance accrue à l'agression des ions sulfates en présence d'ions Cl^- (NFP 15-317). Les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du ciment fournies par le fournisseur sont regroupées dans l'Annexe 1. Sa courbe granulométrique est représentée dans la Figure 3-2 (paragraphe 3.1.3).

3.1.2 Super-plastifiant

Un super-plastifiant haut réducteur d'eau compatible avec le ciment Portland utilisé a été employé dans les bétons auto-plaçants. Sa masse volumique est égale à $1,06 \text{ g.cm}^{-3}$, son pH est égal à 6,5, sa teneur en ions Cl^- est inférieure à 0,1 %, l'extrait sec de l'adjuvant est de 25,5 % et sa teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ est inférieure à 2 %.

Pour la sélection de ce super-plastifiant, une étude de compatibilité a été effectuée à travers des essais d'écoulement au cône de Marsh selon la norme P18-358. Cet essai consiste à déterminer le temps nécessaire pour vider une quantité de 1 l de pâte de ciment (coulis) à travers une ouverture de 10 mm de diamètre (durée d'écoulement de l'eau égale à 7 s). Le temps d'écoulement des coulis permet d'évaluer leur fluidité.

L'essai au cône a été réalisé après 5 et 60 minutes du début de malaxage des pâtes cimentaires afin d'évaluer la perte de fluidité dans le temps. Les coulis doivent être fluides après 60 minutes mais ils ne doivent pas décanter ni durcir comme cela a été observé avec d'autres adjuvants testés avec le ciment utilisé.

Les pâtes de ciment ont été préparées dans un malaxeur à mortier normalisé de 5 l de capacité selon le mode opératoire suivant :

- malaxage du ciment à basse vitesse (140 tr.min^{-1}) pendant 20 s. Ajout progressif de 2/3 de l'eau pendant 10 s sans arrêter le malaxeur. Malaxage pendant 80 s. Ajout du super-plastifiant et de l'autre tiers d'eau. Malaxage pendant 90 s ;
- le remplissage du cône est fait après humectation de ses parois internes et l'obturation de l'orifice inférieur. 1,2 l de pâte cimentaire sont versés. La buse est ouverte pour laisser s'écouler quelques millilitres de coulis ;
- le temps d'écoulement est mesuré entre le moment d'ouverture de la buse et le remplissage du récipient de réception (trait à 1 l).

La Figure 3-1 contient les résultats obtenus par l'essai au cône de Marsh pour trois pâtes de ciment de rapport e/c allant de 0,35 à 0,45. A partir d'un rapport e/c supérieur à 0,40, l'effet du super-plastifiant ne peut pas être discriminé avec cet essai car l'ouverture de la buse du cône est trop grande.

Le dosage optimal de super-plastifiant est de 1,5 % pour un rapport e/c égal à 0,35, de 1 % pour e/c = 0,40 et de 1 % pour e/c = 0,45. Une légère tendance montre que si le rapport e/c augmente le dosage optimal en super-plastifiant diminue.

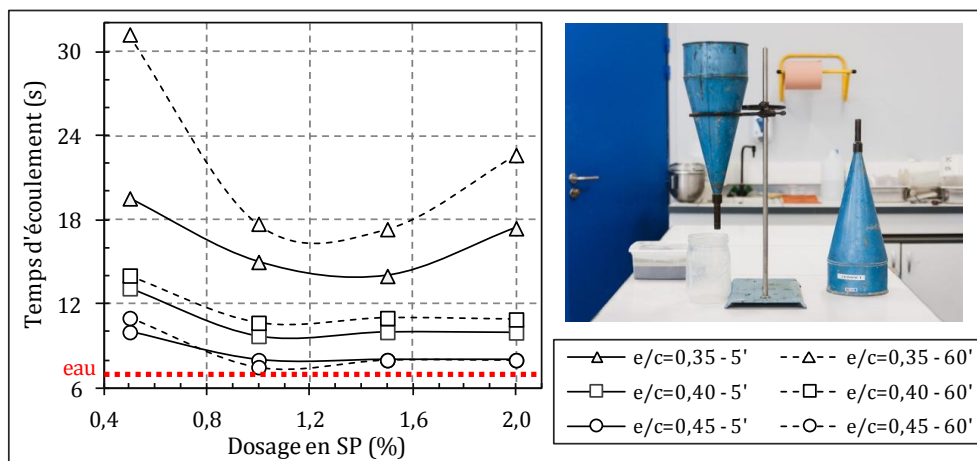


Figure 3-1 : Temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du dosage en super-plastifiant

3.1.3 Fines calcaires

Des fines calcaires (fc) de haute pureté (taux de carbonates égal à 98,6 %) ont été utilisées comme additions minérales dans les bétons auto-plaçants formulés. Leur masse volumique absolue est égale à $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$, leur finesse Blaine est égale à $4560 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ et l'indice d'activité à 28 jours est égal à 0,77 (fiche technique produit dans l'Annexe 2).

3.1.3.1 Granulométrie

La courbe granulométrique des fines calcaires utilisées a été déterminée par granulométrie laser (détails dans paragraphe 2.1.2.1). Elle est représentée sur la Figure 3-2 avec celle du ciment utilisé. On constate que la distribution granulométrique de fines calcaires est légèrement plus étalée et proportionnelle que celle du ciment. L'incorporation de fines calcaires au ciment peut améliorer leur compacité (Diederich, 2010). Ceci va entraîner une diminution de la quantité d'eau nécessaire pour avoir une pâte plus fluide et stable du point de vue de la ségrégation.

3.1.3.2 Compacité

Si la mesure de la compacité du sable et du gravier peut être effectuée à l'état sec (paragraphe 2.1.3.2), les forces inter-particulaires de type Van der Waals entre les particules fines ($D < 125 \mu\text{m}$) empêchent la détermination de la compacité par voie sèche. Ces forces sont prépondérantes sur l'effet gravitationnel et par conséquent d'autres méthodes doivent être appliquées (Lecomte et al., 2006). Actuellement, deux techniques sont utilisées pour mesurer la compacité des fines :

- la méthode de la demande en eau (Sebaibi, 2011) : il s'agit d'une mesure subjective car elle consiste à repérer par ajouts d'eau successifs l'apparition d'une pâte lisse ;
- la mesure de la consistance normale (NF EN 196-3) : cette méthode mesure la pénétration d'une sonde de $\varnothing 10 \text{ mm}$ dans une pâte de ciment fraîche. La teneur en eau pour obtenir un serrage des fines K égal à 4,8 correspond au dosage pour lequel la sonde s'enfonce à

6±1 mm du fond du moule tronconique. La teneur en eau sert alors à calculer la compacité ϕ du ciment selon la relation suivante :

$$\phi = \frac{1}{1 + \rho_c^e} \quad (18)$$

où : ρ_c est la densité réelle du ciment ; e est l'eau totale y compris l'eau des adjuvants.

La compacité des fines calcaires a été initialement mesurée comme étant égale à 0,65 (Figure 3-3 : Δ). Néanmoins, de Larrard (1999) recommande de mesurer la compacité des additions minérales en présence du ciment car la compacité de l'addition peut être surestimée si la mesure est faite indépendamment. Pour cela, on a mesuré la compacité sur des mélanges contenant « 80 % de fines calcaires + 20 % de ciment » et « 90 % de fines calcaires + 10 % de ciment » afin d'extrapoler leurs résultats et déterminer la compacité de fines calcaires. Dans ces mélanges, 1 % de super-plastifiant (par rapport à la masse de ciment) a été ajouté pour prendre en compte l'effet de desserrage associé au super-plastifiant. Par interpolation, la compacité des fines calcaires est égale à 0,615 (Figure 3-3 : \diamond).

D'autres mélanges (1/6 et 2/6) ont été testés pour évaluer si l'ajout de fines calcaires améliore la compacité du ciment ou non. On constate que la compacité augmente avec l'incorporation de fines calcaires (Figure 3-3 : \circ).

A titre de comparaison, la compacité du ciment sans super-plastifiant est égale à 0,526 (Figure 3-3 : \square). Cela corrobore l'efficacité du super-plastifiant sur ce ciment.

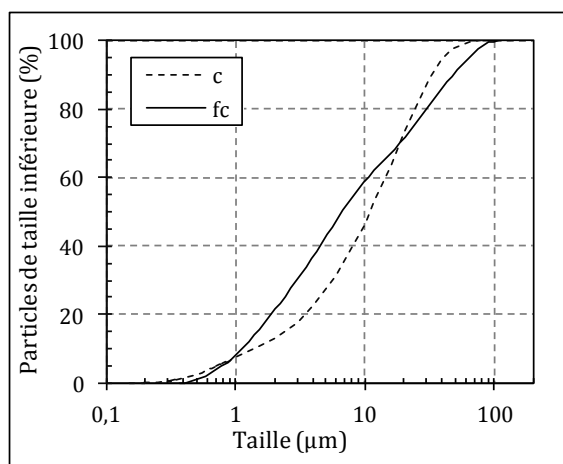


Figure 3-2 : Courbes granulométriques du ciment (c) et des fines calcaires (fc)

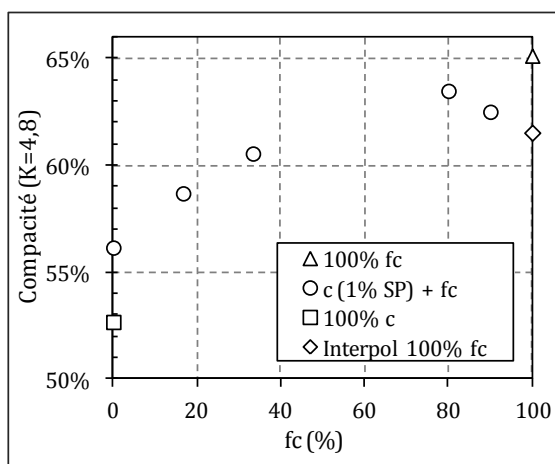


Figure 3-3 : Compacité du ciment (c) et des fines calcaires (fc)

3.1.4 Air occlus

Les granulats de béton et les coquilles concassées étant peu poreux (coefficient d'absorption inférieur à 4 %), les bulles d'air occlus des matériaux cimentaires sont contenues dans la pâte

cimentaire. On peut voir ceci comme une augmentation de la quantité de pâte cimentaire des bétons. Cependant, ceci modifierait les propriétés de la pâte cimentaire. Dans ces travaux, la pâte cimentaire se réfère à l'ensemble de constituants solides et liquides uniquement. De plus, la quantité d'air occlus est liée à la quantité de pâte cimentaire des bétons compacts (Figure 3-4). L'air occlus des bétons incorporant des coquilles concassées diminue lorsque le dosage en pâte cimentaire augmente.

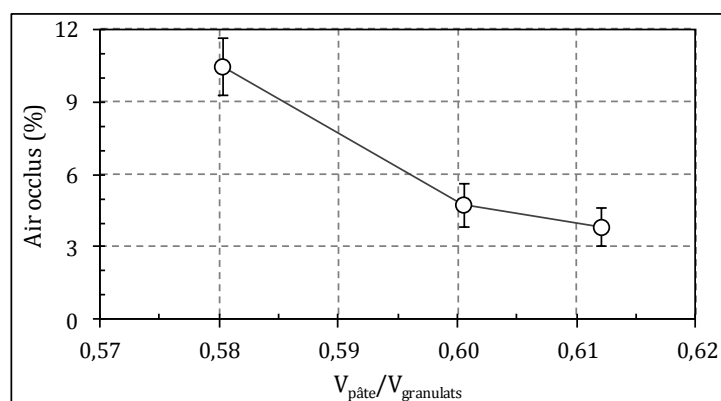


Figure 3-4 : Air occlus dans un béton ordinaire avec 40 % de coquilles P5 en fonction du dosage en pâte

L'air occlus étant un paramètre dépendant du taux d'incorporation de coquilles concassées et de la teneur en pâte cimentaire, la formulation des bétons compacts avec différents taux d'incorporation de coquilles concassées peut suivre deux approches :

- fixer le rapport ciment sur granulats : ceci va conduire à une augmentation de la teneur en air occlus avec l'incorporation de coquilles concassées qui se traduit par une diminution de la teneur en ciment dans le volume final du béton ;
- fixer le dosage en ciment du volume total de béton (y compris l'air occlus) : cette approche nécessite de connaître la teneur en air occlus du béton afin de fixer le dosage en ciment par rapport au volume total de béton.

On a choisi la première approche pour la formulation des bétons poreux, car ces bétons ne sont pas affectés par l'air occlus, et la deuxième approche pour la formulation des bétons compacts.

3.2 FORMULATION DES BÉTONS

Dans ce paragraphe nous allons établir la formulation des trois types de béton faisant l'objet de ces recherches. Ces bétons incorporent différents teneurs en coquilles concassées, 20, 40 et 60 %, qui correspondent aux teneurs massiques de coquilles par rapport à la masse du squelette granulaire (granulats naturels et coquilles concassées). La détermination de la constitution des squelettes granulaires a été réalisée dans le chapitre précédent.

3.2.1 Bétons ordinaires

La formulation des bétons ordinaires a été effectuée par unité volumique de matériaux y compris une teneur estimée d'air. Le dosage en ciment a été fixé pour tous les squelettes granulaires à 360 kg.m^{-3} et le rapport e_{eff}/c à 0,6. Cette teneur en pâte cimentaire permet d'obtenir des bétons ouvrables de classe C25/30 avec le squelette granulaire sans coquilles concassées. Les essais préliminaires réalisées pour estimer la teneur en air occlus ont montré une augmentation de l'air occlus avec le taux d'incorporation de coquilles : de 1 % pour le béton ordinaire sans coquilles jusqu'à 10,9 % pour le béton avec la teneur maximale en coquilles (60 %). A partir du volume de ciment (c), de l'eau efficace (e_{eff}), de l'air occlus estimé (air) et du coefficient d'absorption d'eau des granulats (WA_{24}), le volume du squelette granulaire (SG) a été calculé selon l'expression suivante :

$$SG = \frac{1m^3 - c - e_{eff} - air}{1 + WA_{24}} \quad (19)$$

Cette approche de formulation conduit à une réduction de la teneur en granulats avec l'augmentation du volume d'air occlus tout en maintenant une quantité de liant constante dans le volume du composite. Par ailleurs, le rapport ciment sur granulats augmente avec l'incorporation des coquilles concassées.

Les formulations des bétons ordinaires figurent dans le Tableau 3-1. Le volume de pâte cimentaire efficace est égal à $330,3 \text{ l.m}^{-3}$. L'eau totale augmente avec l'incorporation de coquilles concassées car elle est constituée de l'eau efficace et de l'eau absorbée par le squelette granulaire.

3.2.2 Bétons auto-plaçants

Le squelette granulaire des bétons auto-plaçants est constitué de 3 granulats naturels et de 2 tailles de coquilles concassées afin que leurs propriétés à l'état frais soient conformes aux spécifications de l'EFNARC (2005). La forme des coquilles concassées étant plus proche de celle des granulats concassés que de celle de granulats roulés, on souhaitait formuler des bétons avec des granulats concassés (Sc4 et Gc10). Néanmoins, les bétons auto-plaçants à partir de ces granulats n'ont pas permis d'obtenir les caractéristiques à l'état frais souhaitées. De plus, la compacité de ces squelettes granulaires étant très faible (CTS = 69,9 %), une quantité de pâte supérieure à 480 l.m^{-3} était requise pour obtenir des étalements au cône d'Abrams supérieurs à 500 mm. Par conséquent, on a ajouté un granulats additionnel (du sable roulé Sr2) pour améliorer la compacité granulaire du squelette et minimiser la quantité de pâte cimentaire.

La formulation des bétons auto-plaçants a suivi la même méthode que celle des bétons ordinaires, i.e. la quantité de liant a été fixée pour les quatre squelettes granulaires (0, 20, 40 et 60 % de coquilles concassées). Là encore, une estimation de la teneur en air était requise (Tableau 3-2). Le dosage en ciment a été fixé à 360 kg.m^{-3} . La quantité de fines calcaires est de 230 kg.m^{-3} pour

minimiser les perturbations liées aux teneurs plus élevées (Vilanova, 2009). Le rapport e_{eff}/c est égal à 0,58 et correspond à un rapport eau sur fines (e_{eff}/f) égal à 0,35. La norme NF EN 206-1 spécifie la teneur en eau par rapport au dosage en liant équivalent ($L_{eq}=c+kA$) où k est le coefficient d'équivalence, c est la quantité de ciment et A est la quantité d'addition minérale. Le rapport e_{eff}/L_{eq} est égal à 0,5. L'ajout de super-plastifiant est de 1,5 % par rapport à la masse totale du ciment (0,38 % en extrait sec). Les dosages en granulats et en coquilles sont déterminés à partir de l'estimation du volume d'air occlus de manière similaire aux bétons ordinaires (éq. (19)).

3.2.3 Bétons poreux

La formulation des bétons à surface rugueuse dépend principalement de la macroporosité souhaitée (Nguyen, 2014). La macroporosité est fonction de la compacité et de la granulométrie du squelette granulaire ainsi que de la teneur en pâte cimentaire. Étant donnée que l'incorporation de coquilles concassées P5 dans le squelette granulaire de référence composé de Sc4 et Gc10 ne peut pas donner des compacités et granulométries équivalentes, les squelettes granulaires formulés (paragraphe 2.3.5) varient en compacité et en granulométrie. Le dosage en pâte cimentaire est fixé en pourcentage massique par rapport au squelette granulaire.

3.2.3.1 Éprouvettes cylindriques

Pour la formulation des bétons poreux avec des coquilles de Pectinidés concassées, Sugiyama (2004) a utilisé un ratio e/c égal à 0,22 mais des ajouts en super-plastifiant ont été nécessaires. Nguyen (2014) a obtenu des bétons poreux à base de coquilles de pétoncles concassées de résistances en compression simple à 28 j comprises entre 15 et 24 MPa avec un rapport e/c égal à 0,37. Pour nos bétons, un rapport e/c de 0,34 a été choisi pour avoir une pâte cimentaire stable sans utilisation d'adjuvants (Jain et Chouhan, 2011). Plusieurs gâchées tests ont été réalisées pour déterminer le rapport massique granulat sur ciment à utiliser. Il est égal à 5,75:1. Les formulations détaillées figurent dans le Tableau 3-3.

3.2.3.2 Blocs

Les formulations des bétons poreux pour la confection des blocs ont nécessité des corrections dues à l'effet de paroi des éprouvettes. L'utilisation de squelettes granulaires plus fins (paragraphe 2.3.5.2) augmente les besoins en eau en raison d'une plus grande surface spécifique. Ainsi, le rapport e/c a été augmenté à 0,42. Ceci a entraîné une augmentation de la fluidité de la pâte cimentaire et les rapports g/c des blocs ont nécessité d'être revus par des observations visuelles de la stabilité de la pâte sur les squelettes granulaires. Par conséquent, le rapport g/c du bloc sans coquilles est de 6,25, celui de BP_{bc}-40A est de 5,50 et celui de BP_{bc}-40B de 6,25. Les formulations figurent dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-1 : Composition des bétons ordinaires

	BO-0	BO-20	BO-40	BO-60
CEM I 52.5 (kg.m ⁻³)	360,0	360,0	360,0	360,0
eau (l.m ⁻³)	232,8	239,9	245,3	250,9
Sc4 (kg.m ⁻³)	796,0	517,1	265,9	55,9
Gc10 (kg.m ⁻³)	311,5	193,9	88,6	0,0
Gc20 (kg.m ⁻³)	623,0	581,7	531,8	503,2
P5 (kg.m ⁻³)	0,0	323,2	590,8	838,7
air estimé (l.m ⁻³)	10,0	43,0	87,0	109,0

Tableau 3-2 : Composition des bétons auto-plaçants

	BAP-0	BAP-20	BAP-40	BAP-60
CEM I 52.5 (kg.m ⁻³)	360,0	360,0	360,0	360,0
fc (kg.m ⁻³)	230,0	230,0	230,0	230,0
eau (l.m ⁻³)	219,2	225,6	231,7	236,8
SP (l.m ⁻³)	5,1	5,1	5,1	5,1
Sr2 (kg.m ⁻³)	225,8	214,3	207,0	196,3
Sc4 (kg.m ⁻³)	752,6	476,3	230,0	0,0
Gc10 (kg.m ⁻³)	526,8	452,5	391,1	327,1
P2 (kg.m ⁻³)	0,0	185,8	358,9	510,3
P5 (kg.m ⁻³)	0,0	100,0	193,2	274,8
air estimé (l.m ⁻³)	15,0	35,0	45,0	65,0

Tableau 3-3 : Composition des bétons poreux pour cylindres

	BP-0	BP-20	BP-40	BP-60
CEM I 52.5 (kg.m ⁻³)	290,0	290,0	290,0	290,0
eau (l.m ⁻³)	112,8	121,7	130,7	139,6
Sc4 (kg.m ⁻³)	400,2	266,8	133,4	0,0
Gc10 (kg.m ⁻³)	1267,3	1067,2	867,1	667,0
P5 (kg.m ⁻³)	0,0	333,5	667,0	1000,5

Tableau 3-4 : Composition des bétons poreux pour blocs

	BP_{bc}-0	BP_{bc}-40A	BP_{bc}-40B
CEM I 52.5 (kg.m ⁻³)	290,0	290,0	290,0
eau (l.m ⁻³)	138,2	157,0	161,7
Sc4 (kg.m ⁻³)	870,0	255,2	290,0
Gc10 (kg.m ⁻³)	942,5	701,8	797,5
P5 (kg.m ⁻³)	0,0	638,0	725,0

3.3 PRÉPARATION ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES BÉTONS

3.3.1 Préparation et confection d'éprouvettes

Les gâchées de béton ont été réalisées dans un malaxeur de 60 l d'axe vertical dans une salle préalablement humectée afin de minimiser la perte d'eau par évaporation (Figure 3-5). Les constituants des bétons ont été séchés et refroidis à température ambiante avant le malaxage. Ceux-ci ont été ajoutés dans la cuve du malaxeur de façon à ce que les matériaux les plus pulvérulents soient intégrés entre les constituants de taille supérieure : $\frac{1}{2}$ gravier - $\frac{1}{2}$ sable - $\frac{1}{2}$ coquilles concassées - ciment + fines calcaires - $\frac{1}{2}$ coquilles concassées - $\frac{1}{2}$ sable - $\frac{1}{2}$ gravier. Ils ont été mélangés à sec pendant 20 s. L'eau est versée progressivement sans arrêter le malaxeur. Pour le béton auto-plaçant, $\frac{2}{3}$ de la quantité totale d'eau est ajoutée dans un premier temps et après l'obtention d'une bonne homogénéité des composants introduits, le super-plastifiant est introduit 30 s avant d'introduire le tiers d'eau restant. Le malaxeur est arrêté 5 min après l'introduction de l'eau. Les essais à l'état frais et la confection d'éprouvettes ont été réalisés dans le plus court délai.



Figure 3-5 : Malaxeur à béton



Figure 3-6 : Table vibrante



Figure 3-7 : Éprouvettes cylindriques Ø11x22 cm

Les moules cylindriques de dimensions intérieures Ø11x22 cm sont remplis en trois couches de hauteurs similaires, chacune étant compactée avec une table vibrante pendant 5 s (Figure 3-6). Les moules remplis et pesés sont ensuite couverts et stockés dans une salle de conservation à 20 °C et HR >90 %. Les éprouvettes sont démoulées le lendemain (24 h) de leur confection et placées à l'intérieur de bacs fermés avec de l'eau en dessous afin de maturer le béton.

Les blocs ont été réalisés avec une pondeuse à blocs automatique qui permet leur démoulage après le coulage et la vibration. Ces blocs ont été stockés à l'air dans la salle non climatisée du laboratoire de l'ESITC Caen et dans le hangar de l'entreprise TPC à Tourlaville.

3.3.2 Ouvrabilité et fluidité

Les propriétés de contrôle à l'état frais des bétons ordinaires et des bétons poreux se résument à la mesure de l'affaissement au cône d'Abrams (Figure 3-8 et Figure 3-9). Pour les bétons auto-plaçants, plusieurs essais ont été effectués conformément aux recommandations de l'EFNARC (2005) et de l'AFGC (2008). Ne pouvant pas réaliser l'ensemble des essais de manière simultanée, une chronologie d'essais a été établie et respectée (Tableau 3-5).

Tableau 3-5 : Séquençage des essais à l'état frais des bétons auto-plaçants

essai	délai (t_{0+x} min)
1. Essai d'étalement	t_5 min
2. Un échantillon de béton est retiré pour l'essai de stabilité au tamis. En parallèle, un opérateur remplit la boîte du calorimètre et lance l'essai	t_7 min
3. Remplissage du récipient de l'aéromètre et de la boîte L	t_9 min
4. Mesure d'air occlus	t_{12} min
5. Essai à la boîte L	t_{13} min
6. Le béton provenant de l'aéromètre et de la boîte L est réintroduit au malaxeur et le béton est remalaxé pendant 30 s	t_{15} min
7. Les éprouvettes cylindriques sont coulées et couvertes pour éviter le séchage	t_{16} min
8. Essai de stabilité au tamis	t_{22} min
9. Pesage des éprouvettes cylindriques	t_{26} min

Le nombre de gâchées réalisées pour chaque formulation de béton est égal à 3 pour les formulations avec 0 % et 40 % et à 2 pour le reste des formulations.

3.3.2.1 Essai d'affaissement au cône d'Abrams

La mesure de l'affaissement des bétons ordinaires et des bétons poreux a été réalisée selon le protocole proposé par la norme NF EN 12350-2 afin de caractériser leur consistance.

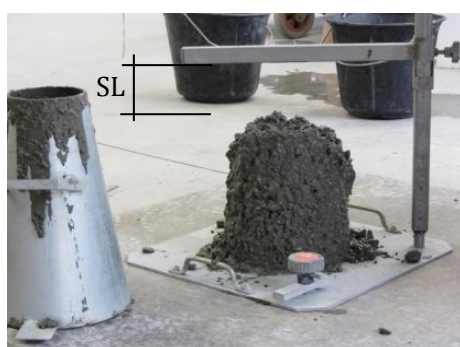


Figure 3-8 : Essai d'affaissement du béton ordinaire



Figure 3-9 : Essai d'affaissement du béton poreux

3.3.2.2 Essai d'étalement au cône d'Abrams

La mobilité des bétons auto-plaçants a été caractérisée avec l'essai d'étalement au cône d'Abrams conformément à la norme NF EN 12350-8 (Figure 3-10). Le diamètre d'étalement (D_f) ainsi que le temps d'étalement correspondant à $D_f=50$ cm (T_{500}) et d'étalement final (T_f) sont mesurés.

3.3.2.3 Essai d'écoulement à la boîte en L

L'aptitude à l'écoulement des bétons auto-plaçants a été caractérisée avec l'essai à la boîte en L, ou L-Box, conformément à la norme NF EN 12350-10 (Figure 3-11). Les temps mesurés lors de cet essai (T_{20} et T_{40} , correspondant aux distances 20 et 40 cm de la vanne) donnent une indication de la vitesse de flux du béton à travers des armatures. Ces temps sont représentatifs de la fluidité du béton s'il n'existe pas d'effets de blocage de granulats sur les armatures. Pour un béton ne présentant pas de blocage, il est recommandé que $T_{20} < 1,5$ s et $T_{40} < 2,5$ s (Bartos et Grauers, 1999). L'autre paramètre résultant de cet essai est le coefficient de blocage (CB). Celui-ci représente le rapport entre les hauteurs H_1 et H_2 mesurées à la fin de l'essai et montre l'aptitude du béton à passer à travers des ouvertures étroites. Cet essai caractérise donc la déformabilité et la résistance au blocage des bétons auto-plaçants (classes PL1 et PL2). On a placé 3 armatures correspondant au classement PL3 qui est le cas le plus défavorable. Le béton sera conforme si le rapport H_1/H_2 est supérieur à 0,80 (EFNARC, 2005).

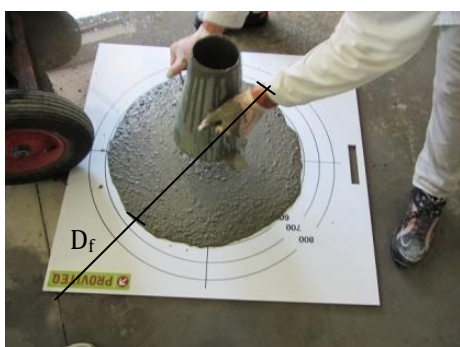


Figure 3-10 : Essai d'étalement au cône d'Abrams



Figure 3-11 : Essai à la boîte en L (L-Box)

3.3.2.4 Essai de stabilité au tamis

La ségrégation des bétons auto-plaçants a été évaluée avec l'essai de stabilité au tamis selon la norme NF EN 12350-11. C'est un essai statique qui détermine le pourcentage massique de laitance passant au tamis de 5 mm. Ceci ne doit pas être supérieur à 30 % (AFGC, 2008).

La ségrégation des bétons auto-plaçants est liée à un manque de viscosité de leur pâte cimentaire. Lors de l'essai d'étalement au cône d'Abrams, deux indicateurs visuels peuvent alerter sur la perte d'homogénéité du béton (Figure 3-12 et Figure 3-13).



Figure 3-12 : Apparition d'un dôme de granulats au centre de la galette



Figure 3-13 : Ressuage de laitance en périphérie de la galette

3.3.3 Masse volumique et air occlus du béton frais

La masse volumique du béton frais a été mesurée sur les éprouvettes cylindriques confectionnées conformément à la norme NF EN 12350-6.

L'air occlus est le pourcentage volumique de bulles d'air dans le béton après sa mise en place. La teneur en air occlus a été déterminée avec un aéromètre manuel de 8 L avec pompe intégrée et lecture au manomètre conformément à la norme NF EN 12350-7. L'échantillon de béton testé dans l'aéromètre est réutilisé si la différence des masses avant et après la mesure est inférieure à 0,3 %. La teneur en air a également été calculée à partir des masses volumiques absolues théoriques $\rho_{abs,th}$ et apparentes expérimentales ρ_{fr} des éprouvettes de béton selon l'expression suivante :

$$\text{Air occlus (\%)} = 1 - \frac{\rho_{fr}}{\rho_{abs,th}} \times 100 \quad (20)$$

3.3.4 Hydratation

3.3.4.1 Calorimétrie semi-adiabatique

La chaleur d'hydratation des bétons au cours des toutes premières heures est mesurée par calorimétrie semi-adiabatique (Boulay et al., 2010). Cet essai permet de déterminer, à partir de l'évolution de la température, la quantité de chaleur dégagée par le ciment lors de son hydratation. À une échéance donnée, la chaleur d'hydratation du ciment est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre et de la chaleur dissipée vers l'extérieur. La température du béton testé est comparée à celle d'un échantillon inerte dans le calorimètre de référence.

La capacité calorifique des bétons a été calculée selon les données de la norme NF EN 196-9 (Tableau 3-6) ce qui entraîne certaines incertitudes : lorsque le béton est frais, sa capacité thermique est égale à la somme des capacités thermiques de ses constituants. Néanmoins, quand il durcit, sa capacité thermique évolue avec la diminution de l'eau libre.

Tableau 3-6 : Capacité thermique des constituants des bétons et du calorimètre

	Capacité thermique
Béton, ciment, fines calcaires, granulats et coquilles	0,8 J.K ⁻¹ .g ⁻¹
Eau et super-plastifiant	3,8 J.K ⁻¹ .g ⁻¹
Boîte métallique	0,5 J.K ⁻¹ .g ⁻¹
Cellule du calorimètre	341 J.K ⁻¹

3.3.4.2 Degré d'hydratation

En augmentant la température, les produits d'hydratation du ciment se décomposent en libérant de l'eau et du dioxyde de carbone (Mounanga, 2003). Le degré d'hydratation du ciment est obtenu linéairement à partir de la quantité d'eau liée des composés cimentaires hydratés. Pour cela, des analyses thermogravimétriques (TG) couplés avec un calorimètre différentiel à balayage (DSC) et des mesures de perte au feu par calcination à 550 °C ont été réalisées.

Les analyses thermogravimétriques (TG-DSC) ont été effectuées à une vitesse d'échauffement de 10 °C.min⁻¹ dans un environnement inerte (azote) à une pression de 1 bar dans un four Netzsch Sta 449 F3 Jupiter®. Cette méthode d'analyse n'est pas facile à appliquer sur le béton parce que le volume du creuset du dispositif d'essai est très petit (< 0,3 ml). Cela oblige à effectuer un grand nombre d'essais pour obtenir des résultats représentatifs.

La quantité d'eau liée dans les bétons est aussi mesurée par la méthode de perte au feu car elle permet de tester des échantillons plus grands et par conséquent plus représentatifs du matériau à caractériser. Le protocole d'essai de la perte au feu figure dans le Tableau 3-7. La calcination a été réalisée dans un four classique avec de l'air ambiant à pression atmosphérique.

Tableau 3-7 : Étapes pour l'essai de perte au feu des bétons

	Durée
Prélèvement de 3 échantillons de 10±5 g de béton	-
Concassage (< 4 mm)	-
Séchage à 20 °C dans dessiccateur sous vide	72 h
Broyage (< 125 µm)	-
Séchage à 105 °C	48 h
Refroidissement dans dessiccateur	2 h
Mesure de la masse (précision : ± 0,0001 g)	-
Calcination à 550 °C	4 h
Refroidissement dans dessiccateur	2 h
Mesure de la masse (précision ± 0,0001 g)	-

L'hydratation des bétons n'a pas été arrêtée par imprégnation et échange d'eau avec du méthanol car les échantillons de béton ont des âges de maturation supérieurs à 360 j au moment de l'essai.

Cela évite aussi de perturber les échantillons immergés en milieu marin issus du même essai (Chapitre 5). Le séchage a été réalisé dans un dessiccateur sous vide avec du gel de silice (Knapen et al., 2006).

3.3.5 Propriétés physiques

3.3.5.1 Porosité accessible à l'eau

La mesure de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente sèche des bétons ont été effectuées par pesée hydrostatique conformément à la norme NF P18-459. Les échantillons utilisés sont des tranches obtenues par sciage d'éprouvettes cylindriques Ø11x22 cm. Après sciage, les disques de béton ont été introduits dans une chambre à vide en présence du gel de silice sous une pression relative négative de 998 ± 1 mbar. Cette pression a été maintenue pendant 4 h afin de réduire l'angle de contact de l'eau dans les pores et ainsi faciliter leur saturation. Dès que l'eau est introduite, la pression est maintenue au moins 44 h.

La masse volumique apparente sèche, ρ_d , et la porosité accessible à l'eau, ε , sont calculées selon les expressions suivantes :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (21)$$

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad (22)$$

où : M_{eau} est la masse du béton saturé dans le système de suspension de la balance hydrostatique après imbibition (4+44 h) ; M_{air} est la masse du béton à l'état saturé surface sèche ; M_{sec} est la masse sèche à 105 ± 5 °C.

3.3.5.2 Perméabilité à l'eau

La perméabilité à l'eau des bétons ordinaires et auto-plaçants a été déterminée par la mesure de la profondeur de pénétration d'eau sous pression conformément à la norme NF EN 12390-8. Les éprouvettes utilisées ont un diamètre Ø11 cm provenant du découpage d'éprouvettes cylindriques Ø11x22 cm. Elles ne sont pas autorisées par la norme mais nous n'avons pas pu tester les éprouvettes de diamètre Ø16 cm préparées pour cet essai. Ces éprouvettes ont des porosités supérieures liées au compactage avec la table vibrante.

Afin d'avoir un flux unidirectionnel sur les éprouvettes et éviter les pertes d'eau pendant l'essai par les surfaces latérales, une couche de peinture imperméable a été appliquée. L'essai a été effectué avec un appareil disposant de trois lignes indépendantes d'essai. Chaque ligne présente deux plaques, entre lesquelles se situe l'échantillon (Figure 3-14). La plaque inférieure est reliée au circuit hydraulique. Cette plaque est mise en contact avec l'échantillon par l'intermédiaire d'un joint en caoutchouc sur la face rectifiée de l'éprouvette. Le serrage est réalisé avec des tiges

filetées uniformément serrées. Le réservoir d'eau est connecté à un réservoir d'air qui permet de mettre en pression le système. Cette pression est de 500 ± 50 kPa et elle est maintenue pendant 72 ± 2 h lors de l'essai.

Pendant l'essai, les surfaces latérales des éprouvettes sont vérifiées périodiquement pour repérer des fuites d'eau éventuelles. A la fin de l'essai, les éprouvettes sont retirées pour être immédiatement fendues lors d'un essai de traction indirecte sur cylindres. Une fois cassée, le profil de pénétration d'eau est repéré sur chaque moitié de l'éprouvette (Figure 3-15). La profondeur maximale (distance perpendiculaire entre l'extrémité de l'éprouvette et le point humide le plus interne) est mesurée avec une précision de 1 mm.



Figure 3-14 : Perméabilimètre à l'eau



Figure 3-15 : Profil de pénétration d'eau

Le coefficient de perméabilité à l'eau a été calculé à partir de la profondeur de pénétration maximale en utilisant l'équation de Valenta (Bermúdez-Odriozola, 2007 ; Liu, 2011) :

$$K_p = \frac{d^2 \varepsilon}{2ht} \quad (23)$$

où : K_p est le coefficient de perméabilité à l'eau ($m.s^{-1}$) ; d est la profondeur maximale de pénétration de l'eau dans le béton (m) ; h est la pression d'eau appliquée (m) ; t est le temps d'application de la pression (s) ; ε est la porosité accessible à l'eau du béton.

3.3.6 Propriétés mécaniques

3.3.6.1 Résistance en compression simple

La résistance en compression simple des bétons a été mesurée avec une presse SCHENCK de force maximale 3000 kN sur les éprouvettes cylindriques $\varnothing 11 \times 22$ cm et sur les blocs.

L'essai sur cylindres a été réalisé conformément à la norme NF EN 12390-3 après rectification de la face supérieure de coulage et surfaçage au mortier de soufre (Figure 3-16). La compression sur les blocs a été appliquée directement par les plateaux de la presse sur une portion des blocs correspondant à 2 de ses 3 cavités (Figure 3-17 et Figure 3-18).



Figure 3-16 : Essai de compression sur cylindre

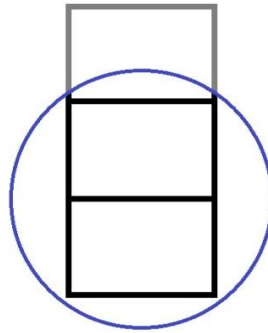


Figure 3-17 : Surface testée des blocs en compression



Figure 3-18 : Essai de compression sur bloc

La charge est appliquée à une vitesse constante de $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ sur les cylindres et de $0,1 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ sur les blocs. La résistance en compression simple R_c est déduite de la relation suivante :

$$R_c = \frac{F_{c,max}}{A} \quad (24)$$

où : R_c est la résistance en compression simple (MPa) ; $F_{c,max}$ est la charge maximale provoquant la rupture (N) ; A est la section transversale testée de l'éprouvette (10.000 mm^2 pour les cylindres et 21.400 mm^2 pour les blocs).

3.3.6.2 Module d'élasticité en compression

Le module d'élasticité en compression des bétons a été déterminé sur les éprouvettes cylindriques $\varnothing 11 \times 22 \text{ cm}$ conformément à la norme NF EN 12390-13 avec un extensomètre qui permet de mesurer les déformations longitudinales sur trois génératrices. Les éprouvettes sont soumises à trois cycles de chargement après l'application d'une contrainte de pré-chargement σ_p égale à $0,5 \text{ MPa}$ pendant les 15 s initiales. Pour chaque cycle, la charge est appliquée à une vitesse de $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'au seuil supérieur σ_a . Elle est maintenue pendant 15 s. Ensuite, la contrainte est réduite à une vitesse de $0,3 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à la contrainte de pré-chargement qui est maintenue pendant 15 s pour continuer de la même façon pour le reste des cycles (Figure 3-19).

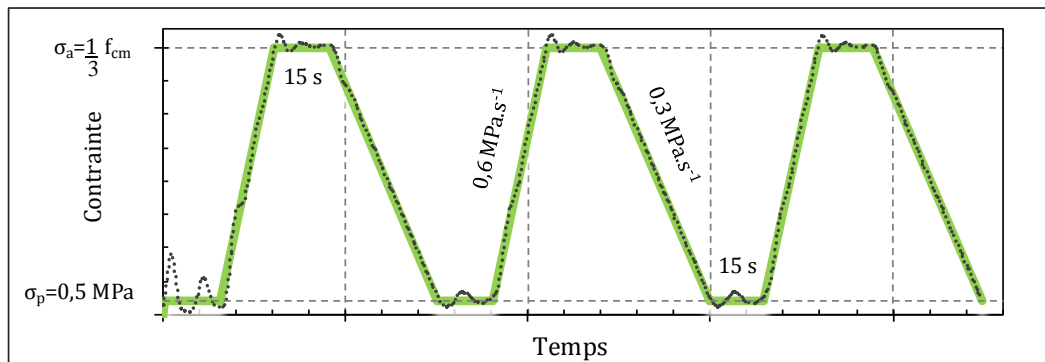


Figure 3-19 : Caractéristiques des cycles de compression appliqués pour la mesure du module d'élasticité

3.3.6.3 Résistance au fendage : traction indirecte

La résistance en traction du béton est mesurée par l'essai de fendage sur des éprouvettes cylindriques Ø11x22 cm en conformité avec les spécifications de la norme NF EN 12390-6. Une force est appliquée sur deux génératrices opposées à une vitesse égale à 2 kN.s⁻¹. La résistance en traction indirecte R_{it} (MPa) est déduite de la relation suivante :

$$R_{it} = \frac{2}{\pi \varnothing L} F_{it,max} \quad (25)$$

où : $F_{it,max}$ est la charge maximale provoquant le fendage (N) ; \varnothing est le diamètre de l'éprouvette (mm) ; L est la longueur de la génératrice de l'éprouvette (mm).

3.3.7 Microstructure

Les essais microstructuraux cités ci-dessous ont été réalisés par des laboratoires externes et avec leurs modes opératoires particuliers. Nous allons décrire la préparation des échantillons et les consignes échangées avec les experts de chaque essai.

3.3.7.1 Diffractométrie à Rayons X (DRX)

La diffractométrie à rayons X permet d'identifier la minéralogie des phases cristallines d'un matériau. Cette technique consiste à mesurer l'angle et l'intensité des rayons X diffractés par un échantillon et comparer le diffractogramme obtenu avec une base de données contenant les caractéristiques diffractométriques propres à chaque phase.

Une analyse quantitative peut être effectuée à partir de cette technique. Néanmoins, celle-ci est rarement effectuée par des méthodes simples. Bien que la théorie ait été bien établie depuis un certain temps, dans la pratique les résultats obtenus sont imprécis en raison d'une simplification du problème. La plupart des méthodes existantes sont basées sur des correspondances linéaires entre les intensités diffractées par chaque phase cristalline et leur proportion dans un matériau multi-phase (Martín-Ramos et al., 2012).

Au cours de ces travaux de recherche, une analyse semi-quantitative a été réalisée. Elle identifie les phases par les trois pics de plus forte intensité dans le diffractogramme de l'échantillon en poudre (Ramachandran et Beaudoin, 1999). Les résultats obtenus avec cette méthode sont donc de la forme : élément majeur (M), mineur (m) ou trace (t), selon l'intensité de leurs pics.

Les mesures ont été réalisées avec un équipement Siemens D5000 (Université d'Exeter) et son programme standard (1 h). Les données ont été traitées avec le logiciel EVA et la base de données JCPDS PDF-2 (2004). Avant d'effectuer les mesures, des échantillons représentatifs ont été concassés en petits morceaux à l'aide d'un marteau. Ceux-ci ont ensuite été broyés dans un broyeur Tema en tungstène pour réduire l'échantillon à une taille inférieure à 50 µm.

3.3.7.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en la balayant avec un faisceau d'électrons. Les deux modes les plus utilisés sont l'imagerie par électrons rétrodiffusés (BSE) et par électrons secondaires (SE) :

- les images cartographiques obtenues par la technique BSE représentent le numéro atomique des constituants. Celles-ci montrent un contraste entre des zones avec des atomes légers (plus sombre) et des zones avec des atomes plus lourds (plus brillant) ;
- l'imagerie en électrons secondaires (SE) produit des images de très haute résolution avec une apparence tridimensionnelle grâce au balayage d'un faisceau très étroit. Elle a été utilisée car ce mode est idéal pour des échantillons sans polissage et permet d'apprécier la géométrie des cristaux.

Le microscope utilisé est un JEOL JSM-5400 (Université d'Exeter). L'appareil peut également faire des analyses élémentaires par spectrométrie de rayons X (EDS). Pour la préparation des échantillons, des petits morceaux (env. 1-2 cm) de béton durci ont été montés sur un support en carbone pour être ensuite métallisés au carbone afin de rendre conductrice la surface des échantillons. Ceux-ci ont été connectés à la base du support du microscope par une bande en cuivre pour éviter des distorsions sur les images obtenues.

3.3.7.3 Cartographie automatisée des minéraux / phases : QEMSCAN®

L'outil d'analyse QEMSCAN® 4300 de l'Université d'Exeter a été utilisé pour l'obtention des images cartographiques des bétons (Andersen et al., 2009 ; Pirrie et Rollinson, 2011). Cet équipement est basé sur une série de microscopes électroniques à balayage (MEB Zeiss EVO 50 avec quatre spectromètres à dispersion d'énergie des rayons X) qui identifient la minéralogie et la composition chimique de la surface d'un échantillon. L'obtention de données est effectuée par le logiciel iMeasure (version 4.2 SR1) et elles sont traitées avec le logiciel iDiscover (version 4.2 SR1) pour obtenir la liste de minéraux et de phases identifiés (Annexe 3).

Les échantillons analysés ont été extraits de la surface des éprouvettes cylindriques afin de mesurer une section perpendiculaire à celle-ci. Ils ont été polis à l'eau et recouverts de carbone. Les images cartographiques obtenues ont été analysées par le logiciel Image-J afin de déterminer les proportions volumiques des phases identifiées.

4 PROPRIÉTÉS DES BÉTONS INCORPORANT DES COQUILLES POUR RÉCIFS ARTIFICIELS

Les recherches sur les matériaux cimentaires incorporant des coproduits coquilliers sont très récentes (paragraphe 1.3). De plus, la majorité des approches ne permettent pas l'identification des causes de perturbations. Ce chapitre réalise une caractérisation complète des propriétés fondamentales des bétons à travers leur composition, leurs propriétés rhéologiques, mécaniques et physiques. Ces propriétés joueront un rôle important vis-à-vis de leur durabilité dans l'environnement marin.

On analyse dans un premier temps la composition réelle des bétons en fonction de leur teneur en air occlus (bétons compacts) et de la compacité de leur squelette granulaire (bétons poreux). Leur ouvrabilité à l'état frais est ensuite analysée en relation à leur masse volumique et à leurs propriétés rhéologiques. L'hydratation du ciment est ensuite étudiée par le suivi calorimétrique et à travers la détermination du degré d'hydratation. Le chapitre est complété par la caractérisation mécanique et physique des bétons formulés.

4.1 COMPOSITION RÉELLE

L'incorporation de coquilles concassées entraîne des teneurs non négligeables en air occlus dans les bétons compacts et des modifications de la compacité dans les bétons poreux. Cette variabilité de la porosité cause une incertitude dans la composition des bétons. Dans ce paragraphe, on a analysé la structure poreuse des bétons pour déterminer leur composition réelle.

4.1.1 Air occlus et composition des bétons compacts

Étant donné que l'incorporation de coquilles concassées cause une augmentation de la quantité d'air occlus des matériaux cimentaires, la formulation des bétons compacts avait prévu une estimation de celle-ci en fonction du taux d'incorporation de coquilles concassées afin d'avoir un dosage en ciment dans l'unité volumique de béton quasi constante. Les mesures d'air occlus réalisées avec l'aéromètre et à partir de la masse volumique des éprouvettes cylindriques montrent que l'estimation était trop élevée pour les bétons ordinaires et légèrement trop faible pour les bétons auto-plaçants (Figure 4-1).

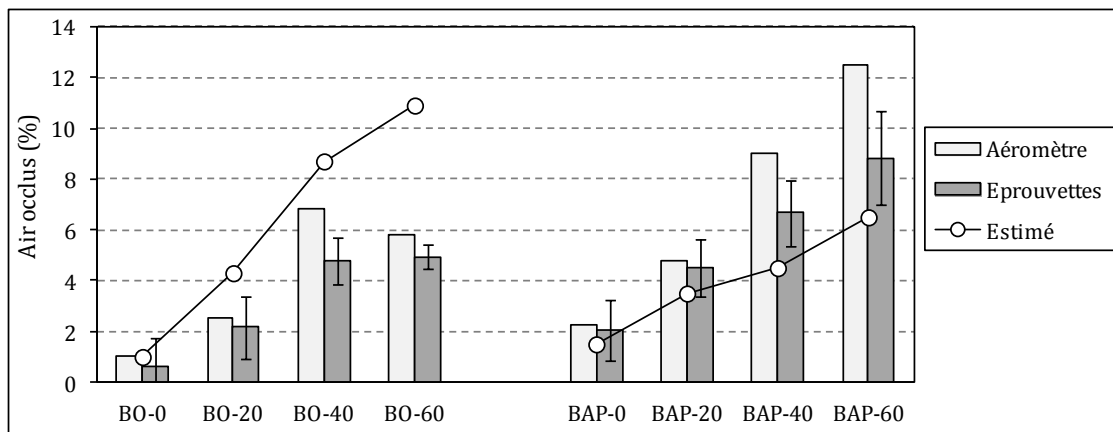


Figure 4-1 : Air occlus dans les bétons

4.1.1.1 Stabilité de l'air occlus

On constate une différence entre la mesure de l'air occlus réalisée avec l'aéromètre et celle des éprouvettes cylindriques (Figure 4-1). Ceci est sûrement lié au temps qui s'est écoulé entre le malaxage du béton et la mesure : les mesures à l'aéromètre sont réalisées avant le coulage et la pesée des éprouvettes. Ceci est cohérent avec les raisonnements suivants :

- le béton ordinaire est coulé et vibré en deux couches dans l'aéromètre ($h/\varnothing=1$) et en trois couches dans les moules cylindriques ($h/\varnothing=2$). Le temps de vibration de chaque couche étant le même, l'unité volumique de béton dans l'aéromètre reçoit plus d'énergie de compactage que celle des éprouvettes. Cela devrait réduire la teneur en air occlus du béton dans l'aéromètre. De plus, les moules cylindriques sont en carton ce qui réduit leur rigidité et l'efficacité du vibrage. Ceci devrait se traduire par une teneur en air plus élevée dans les moules cylindriques par rapport à l'aéromètre. On constate le contraire ;
- le béton auto-plaçant est coulé sans vibration. Seule la géométrie des récipients change. La quantité d'air occlus mesurée de manière plus tardive (sur les éprouvettes cylindriques) est inférieure.

La diminution de la quantité d'air occlus des bétons avec le temps montre le caractère instable des bulles d'air formées, contrairement aux bulles d'air entraînées (Myers, 1999). Au cours des

gâchées préliminaires il a été aussi observé que la teneur en air occlus est dépendante de la méthode de préparation du béton (séquençage, temps de malaxage, ...) et notamment des périodes de repos ou d'attente. Une partie des bulles d'air se regroupent et remontent à la surface du béton à cause d'une densité inférieure. En raison d'une stabilité supérieure pour les bétons testés, les teneurs en air occlus retenues pour la suite de l'analyse correspondent à celles mesurées dans les éprouvettes cylindriques.

4.1.1.2 Air occlus et coquilles concassées

La substitution des granulats naturels par des coquilles concassées engendre une augmentation de l'air occlus dans les bétons ordinaires et auto-plaçants. Cependant, les résultats diffèrent de ceux observés dans les mortiers de ciment (paragraphe 2.2.4). En effet, la quantité d'air occlus augmente graduellement avec le taux d'incorporation de coquilles concassées. De plus, les bétons auto-plaçants ont des teneurs en air occlus plus élevées que les bétons ordinaires pour des teneurs en coquilles concassées équivalentes. Ceci peut être dû à l'utilisation du super-plastifiant, à un dosage supérieur en sable et à l'utilisation de squelettes granulaires d'étendue granulaire plus étroite (Romano, 2013).

Les teneurs en air des bétons ordinaires avec coquilles concassées sont similaires à celles des travaux de Robillard-Engelaère (2012). Cependant, le super-plastifiant utilisé augmente la teneur en air des bétons auto-plaçants tandis que Yang et al. (2010) et Robillard-Engelaère (2012) observent une atténuation en ajoutant des adjuvants réducteurs d'eau. Cette contradiction pourrait être expliquée par un dosage supérieur en fines des bétons auto-plaçants préparés ici.

4.1.1.3 Air occlus et composition des bétons compacts

La première conséquence de teneurs en air élevées est la diminution de leur masse volumique (Figure 4-2). L'incorporation de 40 et 60 % des coquilles concassées a conduit à des masses volumiques inférieures à 2.200 kg.m^{-3} . Il s'agit donc de bétons très légers. La diminution de leur masse volumique avec l'incorporation de coquilles concassées est aussi une conséquence de la correction du dosage en eau pour compenser l'absorption d'eau des concassés. Pour les formulations avec 60 % de coquilles concassées, cette eau additionnelle est responsable d'une diminution de 61 et 45 kg.m^{-3} de la masse volumique du béton ordinaire et auto-plaçant respectivement.

Le fait d'avoir une teneur en air variable influence la composition réelle des bétons. Nous rappelons que le principe de formulation des bétons compacts était de garder la proportion de ciment, de fines calcaires et d'eau efficace constante dans l'unité volumique apparente du béton. Dans la Figure 4-3 nous pouvons observer l'effet que l'air occlus résultant a eu sur les proportions des constituants précédents. Pour les bétons ordinaires, les quantités de ciment et d'eau efficace résultantes augmentent avec l'augmentation du taux d'incorporation de coquilles concassées en

raison de la surestimation de la quantité d'air occlus mentionnée précédemment. L'estimation de l'air occlus des bétons auto-plaçants a été plus précise et la quantité de liant est similaire entre les quatre formulations. Il faut noter que ce graphique n'intègre pas la quantité d'eau ajoutée pour pallier l'absorption d'eau des granulats. L'eau totale des bétons augmente avec le taux d'incorporation de coquilles concassées.

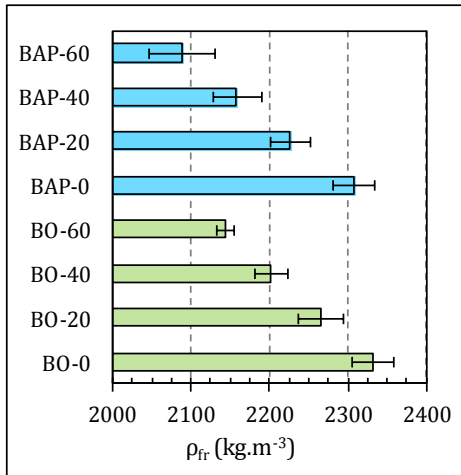


Figure 4-2 : Masses volumiques des bétons compacts à l'état frais

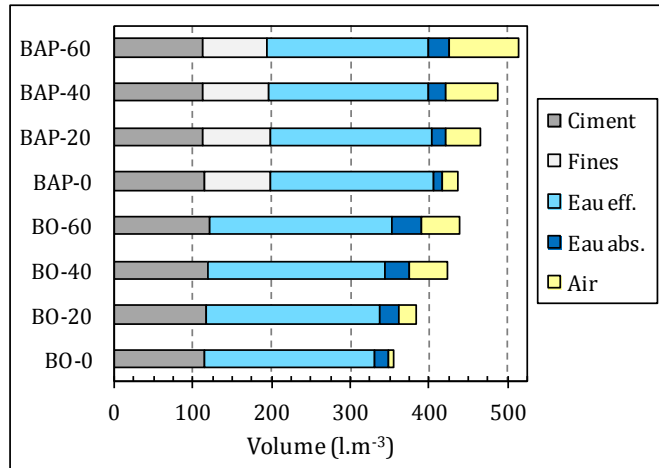


Figure 4-3 : Proportions volumiques des constituants de la pâte cimentaire des bétons compacts

4.1.2 Compacité du squelette granulaire et composition des bétons compacts

Le dosage en pâte cimentaire des matériaux cimentaires étant dépendant de la compacité du squelette granulaire (Su et al., 2001 ; El Barrak et al., 2005 ; Kasemchaisiri et Tangtermsirikul, 2008 ; Kanadasan et Razak, 2014), on a constaté que le rapport volumique « pâte cimentaire + air occlus / porosité inter-granulaire du squelette granulaire » tend à être constante pour chaque type de béton élaboré (Figure 4-4).

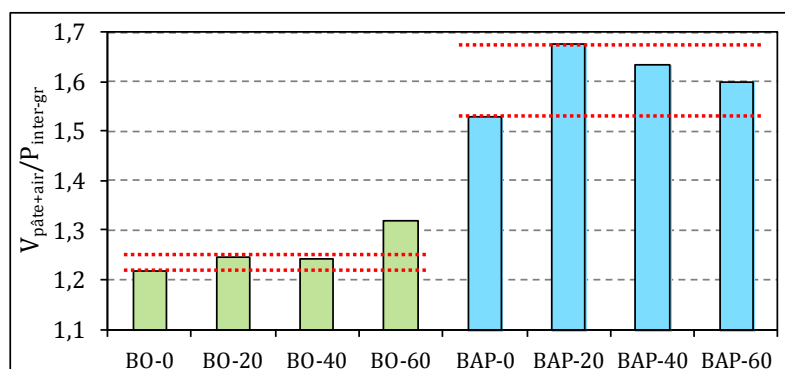


Figure 4-4 : Rapport volumique « pâte cimentaire + air occlus / porosité inter-granulaire du squelette granulaire (K=9) »

Il est égal à 1,24±0,02 pour les bétons ordinaires avec l'exception du BO-60 qui diffère des autres bétons en raison d'une forte surestimation de l'air occlus et par conséquent d'une teneur en ciment et en pâte cimentaire significativement supérieure. Les bétons auto-plaçants ont un

rapport égal à $1,61 \pm 0,06$, similaire au volume de pâte proposé par Kasemchaisiri et Tangtermsirikul (2008) pour formuler des bétons auto-plaçants (1,5). Ces résultats permettent de conclure que la quantité d'air occlus est fonction de la compacité granulaire et de la quantité de pâte dans le béton.

Étant donné que le dosage en pâte cimentaire est quasi constant pour chaque type de béton, la teneur en air semble augmenter pour compenser le manque de pâte dû à l'augmentation de la porosité inter-granulaire du squelette.

4.1.3 Hypothèses concernant l'entraînement d'air

L'entraînement d'air dans les matériaux cimentaires dû à l'incorporation de coquilles concassées semble être engendré par deux caractéristiques de celles-ci :

- leur forme : la forme de coquilles concassées favorise la division et la répartition des bulles d'air formées lors du malaxage. De plus, la forme des coquilles concassées peut diminuer la compacité du squelette granulaire de bétons en augmentant l'air occlus si la quantité de pâte cimentaire n'est pas corrigée ;
- les substances organiques solubles : le relargage de substances provenant des coquilles concassées semble pouvoir modifier les propriétés tensioactives de la pâte cimentaire. La tension superficielle de l'eau peut augmenter en raison de la présence d'électrolytes dans les coquilles (KCl, NaCl ou $MgSO_4$) (Figure 4-5). Néanmoins, les substances organiques solubles des coquilles, en grande partie apolaires, engendrent une forte diminution de la tension superficielle ; elles ont un effet similaire aux adjuvants entraîneurs d'air (Romano, 2013). Les bulles d'air formées ayant une énergie plus élevée que celle correspondante à la tension superficielle de la pâte cimentaire, elles ont une forme sphérique (Figure 4-6 et Figure 4-7). Les bétons auto-plaçants ont des teneurs en air plus élevées. La taille des bulles est plus grande en raison de l'addition du super-plastifiant dont l'effet se cumule à celui des substances relarguées par les coquilles.

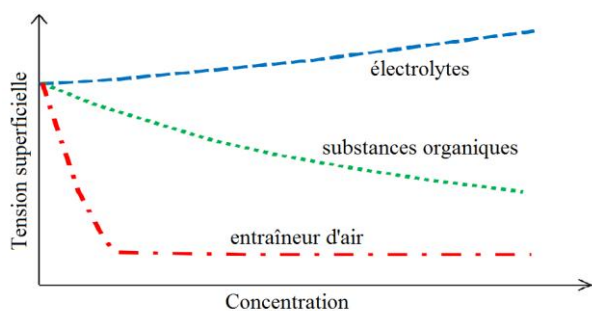


Figure 4-5 : Effet des substances tensioactives sur la tension superficielle de l'eau (Dantas et al., 2001)

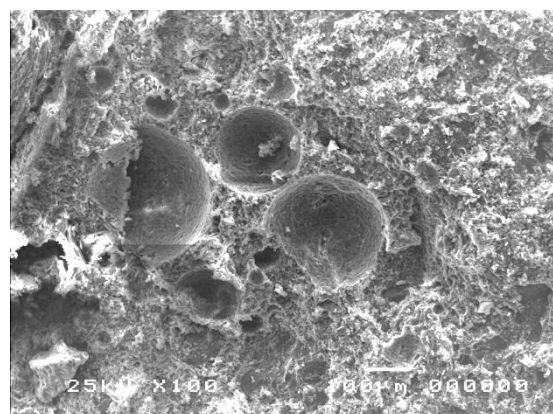


Figure 4-6 : Observation MEB des bulles d'air dans BO-40

Les observations au MEB des bétons poreux incorporant des coquilles concassées ont mis en évidence des petites bulles au sein de leur pâte cimentaire (Figure 4-8). Celles-ci ont une forme sphérique similaire à celles des bétons compacts.

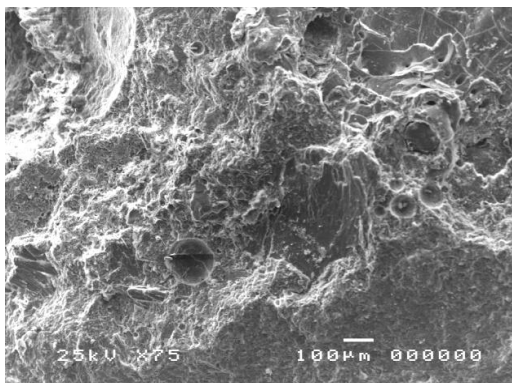


Figure 4-7 : Observation MEB des bulles d'air dans BAP-40

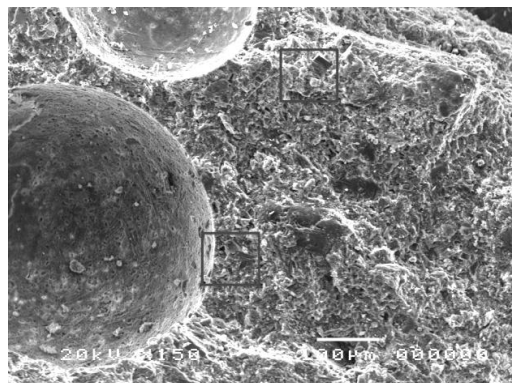


Figure 4-8 : Observation MEB des bulles d'air dans BP-40

4.1.4 Compacité du squelette granulaire et composition des bétons poreux

La composition des bétons poreux dépend fortement de la compacité de leur squelette granulaire (Nguyen, 2014). Les squelettes granulaires des bétons poreux formulés n'ont pas la même compacité (paragraphe 2.3.5) en raison d'une part de l'incorporation de coquilles concassées et d'autre part de l'effet de paroi des éprouvettes.

On constate une relation entre leur masse volumique à l'état frais et la compacité du squelette granulaire (Figure 4-9). Pour les éprouvettes cylindriques, il y a une corrélation entre la compacité du squelette granulaire dans le béton et la compacité à la table à secousses. Cela confirme l'importance de la compacité granulaire vis-à-vis de la formulation des bétons poreux.

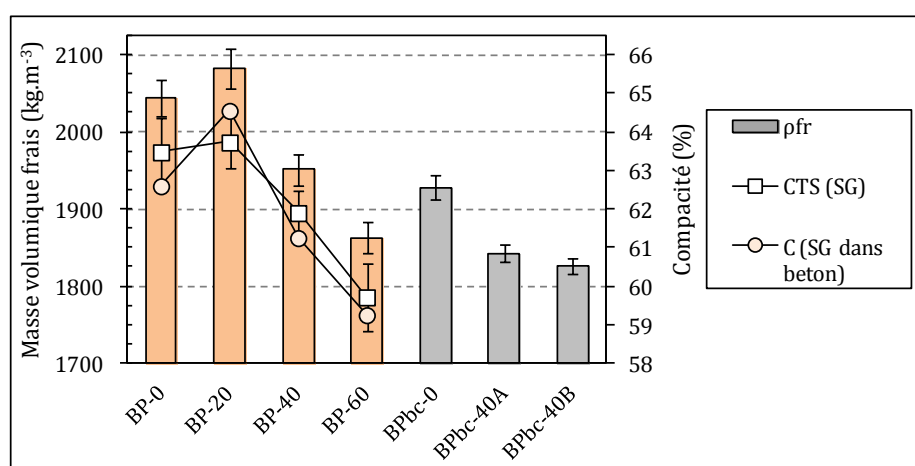


Figure 4-9 : Masse volumique des bétons poreux (ρ_{fr}), compacité du squelette granulaire lors de l'essai de compacité (CTS) et compacité du squelette dans le béton préparé

Bien que le squelette granulaire des blocs ait été ajusté pour obtenir une compacité équivalente pour la formulation sans coquilles, sa masse volumique est 5,7 % plus faible que celles des éprouvettes cylindriques. La diminution de celle avec 40 % de coquilles est comprise entre 5,5 et 6,4 %. Ceci est aussi une conséquence d'énergies de compactage différentes pour la confection de cylindres et des blocs.

La détermination de la masse volumique des bétons poreux permet de déterminer leur formulation réelle (Tableau 4-1). La teneur en ciment des bétons poreux avec 40 et 60 % de coquilles dans des cylindres ainsi que celle des blocs est significativement inférieure aux teneurs prévues initialement en raison de la compacité des squelettes granulaires respectifs.

Tableau 4-1 : Composition réelle de bétons poreux

	BP-0	BP-20	BP-40	BP-60	BP _{bc} -0	BP _{bc} -40A	BP _{bc} -40B
c (kg.m ⁻³)	286,4	290,4	271,0	257,6	249,5	261,7	233,7
e (l.m ⁻³)	112,8	121,7	130,7	139,6	118,9	141,7	130,4
Sc4 (kg.m ⁻³)	400,2	266,8	133,4	0,0	748,4	230,3	233,9
Gc10 (kg.m ⁻³)	1267,3	1067,2	867,1	667,0	810,8	633,3	643,2
P5 (kg.m ⁻³)	0,0	333,5	667,0	1000,5	0,0	575,7	584,8
Macroporos. (%)	18,6	16,3	20,8	23,7	22,2	23,6	24,7

4.2 PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

Les essais à l'état frais qui évaluent les propriétés rhéologiques ou de fluidité des bétons permettent de connaître l'efficacité avec laquelle ils peuvent remplir des moules. Ceci est très important du point de vue énergie appliquée au béton lors de sa mise en place. Il est évident que des bétons moins ouvrables requerront plus d'énergie pour arriver au même état de compacité et pour diminuer l'air occlus. Ceci est également valable pour les bétons auto-plaçants.

4.2.1 Bétons ordinaires et bétons poreux

De nombreux chercheurs se sont intéressés à la rhéologie du béton mais les connaissances sont relativement récentes (Sedran, 1992 ; Hu, 1995). De nombreux types de rhéomètres ont été développés ces dernières années ayant tous leurs particularités. La communauté scientifique n'a pas encore adopté un protocole commun et standardisé.

Le présent travail ne se focalisant pas uniquement sur la rhéologie des bétons, nous avons utilisé des essais plus usuels et standardisés. La mesure de l'affaissement constitue l'essai le plus simple, et limité, pour caractériser la rhéologie du béton ordinaire. Cependant, en raison d'une diminution de la masse volumique avec l'incorporation de coquilles concassées, leur affaissement n'est pas directement représentatif de leurs propriétés rhéologiques. Pour les bétons poreux, l'essai au cône d'Abrams évalue leur cohésion vis-à-vis d'un démoulage instantané (blocs).

4.2.1.1 Bétons ordinaires

Le béton ordinaire sans coquille a une consistance très plastique avec un affaissement égal à 11 cm (classe S3) afin d'obtenir une mise en place facile. L'incorporation de coquilles concassées entraîne une diminution de l'affaissement (Tableau 4-2) et par conséquent de la classe d'ouvrabilité de ces bétons. La perte d'affaissement n'est pas linéaire avec le taux d'incorporation : une diminution de 3 cm s'est produite lors de l'incorporation de 20 % de coquilles et 1 cm additionnel est perdu par ajout supplémentaire. Les trois bétons incorporant des coquilles concassées sont de classe de consistance S2.

Tableau 4-2 : Affaissement (SL) au cône d'Abrams des bétons ordinaires

	BO-0	BO-20	BO-40	BO-60
SL (cm)	11±1	8±1	7±1	6±1

Le grand défaut de l'essai au cône d'Abrams est que des bétons ayant le même affaissement peuvent présenter des comportements rhéologiques complètement différents. Par conséquent, la relation entre l'affaissement et la fluidité n'est pas toujours univoque. L'essai étant statique, il caractérise une position d'équilibre. Le comportement du béton peut être défini d'une façon simplifiée comme un fluide de type Bingham de paramètres : μ (viscosité plastique) et τ_0 (seuil de cisaillement) (Ferraris et de Larrard, 1998 ; Sedran, 1999 ; Banfill, 2006). L'affaissement au cône est donc lié au seuil de cisaillement (τ_0) mais pas à la viscosité plastique du béton (μ).

De l'analyse des forces, l'affaissement est proportionnel à la masse volumique et à l'accélération de la pesanteur et inversement proportionnel au seuil de cisaillement. Hu (1995) lie l'affaissement et la contrainte de cisaillement maximale par l'expression suivante :

$$SL = 30 - \frac{27 \tau_0}{\rho_{fr}} \quad (26)$$

où : SL est l'affaissement (cm) ; τ_0 est le seuil de cisaillement obtenu avec le rhéomètre du LCPC (Pa) ; ρ_{fr} la masse volumique à l'état frais du béton (kg.m^{-3}).

Afin de comparer les propriétés rhéologiques des bétons ordinaires, nous avons utilisé l'expression précédente pour déduire les valeurs du seuil de cisaillement de ceux-ci (Tableau 4-3).

Tableau 4-3 : Seuil de cisaillement des bétons ordinaires

	BO-0	BO-20	BO-40	BO-60
ρ_{fr} (kg.m^{-3})	2331±27	2265±28	2202±21	2143±11
Seuil de cisaillement, éq. (26) (MPa)	1,7±0,1	1,8±0,1	1,9±0,1	1,9±0,1

La diminution de la masse volumique des bétons n'est pas la seule cause affectant la diminution de l'affaissement car le seuil de cisaillement de ceux-ci augmente avec l'incorporation de coquilles concassées.

On présente par la suite une analyse des causes possibles de la diminution de la consistance des bétons ordinaires en lien avec les caractéristiques des coquilles concassées :

- l'absorption d'eau des coquilles concassées : l'eau de gâchage des bétons comprend l'eau efficace et l'eau pour saturer les granulats. La durée du malaxage des bétons étant inférieure au temps de saturation des granulats lors de l'essai d'absorption d'eau des granulats (24 h), l'eau efficace est probablement supérieure avec l'incorporation des coquilles concassées. Par conséquent, l'absorption d'eau des coquilles concassées n'est pas la seule cause affectant la consistance. De plus, l'augmentation de la teneur en eau de la pâte cimentaire devrait réduire son seuil de cisaillement (Sedran, 1999) ;
- la forme aplatie des coquilles concassées : la forme aplatie n'est pas favorable d'un point de vue de l'agencement des particules. Celles-ci peuvent engendrer des phénomènes de blocage inter-granulaire et augmenter le seuil de cisaillement du béton (Acosta et al., 2007). Le seuil étant indépendant du taux d'incorporation, la forme de coquilles concassées n'est pas la cause principale de la diminution de consistance. Ceci peut être une conséquence du fort dosage en pâte des bétons ordinaires formulés ;
- la compacité du squelette granulaire : la quantité de pâte efficace est similaire pour toutes les formulations. En raison de l'augmentation de la porosité inter-granulaire du squelette granulaire incorporant les coquilles concassées, une quantité de pâte supérieure est nécessaire pour écarter les granulats dans le béton et permettre la fluidité (Guellil, 2012) ;
- la surface spécifique du squelette granulaire : afin de minimiser l'augmentation de la porosité inter-granulaire du squelette granulaire, la substitution des granulats naturels par des coquilles concassées a été effectuée par des grains de taille inférieure. L'utilisation de granulats plus fins augmente les besoins en pâte ou l'augmentation de sa fluidité ;
- les substances organiques solubles : la lixiviation des substances modifiant la tension superficielle de la pâte cimentaire entraîne une augmentation de la cohésion et par conséquent la diminution du seuil de cisaillement du béton.

L'analyse de ces causes indique que la diminution de l'affaissement des bétons est une conséquence, par ordre d'importance, de la masse volumique des bétons, des propriétés tensioactives de la pâte cimentaire et de la géométrie des coquilles concassées (forme et taille).

4.2.1.2 Béton poreux

Le béton poreux est le type de béton utilisé pour la confection des blocs ainsi que des éprouvettes cylindriques normalisées. Les blocs sont démoulés instantanément après leur coulage et leur vibration. Étant donné l'affaissement au cône d'Abrams égal à 0 pour toutes les formulations BP et BP_{bc}, l'essai d'étalement réalisé sur celles-ci a servi pour évaluer d'une façon rapide la cohésion du

béton à l'état frais. De plus, aucun effondrement n'a été observé pendant les 2 minutes suivant l'enlèvement du cône.

4.2.2 Bétons auto-plaçants

La fluidité des bétons auto-plaçants nécessite des méthodes d'essai différentes du béton ordinaire. La caractérisation de ce type de béton a été effectuée par l'essai d'étalement au cône d'Abrams et par l'essai à la boîte en L. Ces bétons pouvant présenter un manque de cohésion pour des fluidités élevées, on a également mesuré la résistance à la ségrégation à travers l'essai au tamis.

4.2.2.1 Étalement au cône d'Abrams

La mesure de l'étalement final des bétons auto-plaçants, D_f , permet d'évaluer leur capacité à se déformer. L'étalement des bétons formulés diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation de coquilles concassées (Tableau 4-4). Le béton sans coquille est classé SF3 ($D_f = 80$ cm), le béton incorporant 20 % de coquilles concassées est classé SF2, et celui avec 40 % de coquilles concassées est classé SF1. Une diminution moyenne de 10 cm pour 20 % de granulats substitués est observée. L'incorporation de 60 % de coquilles concassées réduit le diamètre d'étalement à 51 cm. Cette formulation n'est pas considérée comme béton auto-plaçant.

Tableau 4-4 : Étalement et seuil de cisaillement des bétons auto-plaçants

	BAP-0	BAP-20	BAP-40	BAP-60
Étalement (cm)	80±4	70±2	60±3	51±1
ρ_{fr} (kg.m ⁻³)	2307±26	2227±26	2157±31	2088±425
Seuil de cisaillement, éq. (27) (MPa)	0,20±0,03	0,38±0,03	0,55±0,04	0,69±0,04

Certains auteurs se sont intéressés à la recherche des relations entre les propriétés rhéologiques des bétons auto-plaçants et les essais simples et couramment utilisés, comme celui du cône d'Abrams. En considérant le béton comme un fluide de type Bingham, le diamètre d'étalement est proportionnel au seuil de cisaillement. Cette relation peut s'exprimer comme suit (Sedran, 1999) :

$$D_f = A - 1174 \frac{\tau_0}{\rho_{fr}} \quad (27)$$

où : A est un coefficient qui dépend de la méthode de mesure ; D_f est l'étalement du béton (mm) ; τ_0 est le seuil de cisaillement (Pa) et ρ_{fr} est la masse volumique à l'état frais du béton (kg.m⁻³).

On a calculé le seuil de cisaillement des bétons auto-plaçants selon l'équation précédente afin d'enlever l'effet de la diminution de leur masse volumique (Tableau 4-4). On a utilisé $A=900$ mm (Sedran, 1999). Ce type de béton a des seuils de cisaillement très faibles qui est confirmé par les résultats obtenus. Par comparaison avec les seuils des bétons ordinaires, l'augmentation du seuil est plus marquée dans les bétons auto-plaçants selon le taux d'incorporation des coquilles

concrassées. Le seuil de cisaillement du béton avec 60 % de coquilles concrassées est 300 % supérieur à celui de la formulation sans coquilles.

La mesure du temps d'écoulement (T_{500}) des bétons auto-plaçants lors de l'essai d'étalement permet la caractérisation de leur viscosité. En général, une forte viscosité se traduit par des temps d'écoulement plus longs. Néanmoins, comme le diamètre d'étalement entre les formulations n'est pas constant, le temps d'écoulement ne peut pas représenter directement les paramètres rhéologiques. A cet égard, Sedran (1999) a proposé la relation suivante :

$$\mu = 0,04 \rho_{fr} \left(1 - \frac{40000}{D_f^2}\right) \left(1 - \frac{25000}{D_f^2}\right) T_{500} \quad (28)$$

où : μ est la viscosité ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) ; D_f est l'étalement (mm) ; T_{500} est le temps pour que la galette de béton atteigne un diamètre de 500 mm (s) ; ρ_{fr} est la masse volumique à l'état frais du béton ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Tableau 4-5 : Temps d'écoulement et viscosité calculée des bétons auto-plaçants

	BAP-0	BAP-20	BAP-40	BAP-60
T_{500} (s)	1,0	1,8	2,1	2,9
T_f (s)	1,9	13,3	8,2	4,0
Viscosité, éq. (28) ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$)	84	140	147	187

Les temps d'écoulement T_{500} et T_f (Tableau 4-5) permettent de constater que la vitesse de déformation du béton auto-plaçant sans coquilles est très rapide ; il atteint le diamètre final en moins de 2 s. Par ailleurs, les bétons avec des taux d'incorporation de coquilles concrassées égaux à 20 et 40 % ont un comportement similaire ; leur T_{500} est de 1,8 et 2,1 s respectivement. Après avoir dépassé ce diamètre, ils restent en mouvement pendant une durée comprise entre 6,1 et 11,5 s jusqu'à atteindre le diamètre final. Le comportement de ceux-ci est donc hautement visqueux par rapport au BAP-0. Le béton avec 60 % de coquilles n'étant pas auto-plaçant, il peut être considéré comme un béton ordinaire très fluide. Safi et al. (2015) ont observé des pertes de fluidité des mortiers de ciment auto-plaçants incorporant des coquilles concrassées. La viscosité plastique calculée selon l'équation de Sedran (1999) augmente avec le taux d'incorporation de coquilles concrassées.

Bien que l'essai d'étalement ne soit pas l'outil adéquat pour évaluer la rhéologie des bétons auto-plaçants de faible masse volumique, grâce à l'analyse des paramètres influençant l'essai, on a pu identifier une perte de fluidité avec l'incorporation des coquilles concrassées : augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité des bétons. Les causes possibles sont :

- les substances organiques solubles de coquilles concrassées : elles modifient les propriétés tensioactives de la pâte cimentaire et favorisent la stabilisation de bulles d'air. Tandis que l'air occlus diminue le seuil de cisaillement et la viscosité des bétons (Chia et

Zhang, 2007), l'augmentation de la viscosité de la pâte cimentaire par les substances organiques est très forte ;

- la compacité du squelette granulaire : elle influence la quantité de pâte requise pour la fluidité du béton auto-plaçant (Kanadasan et Razak, 2014). La compacité du squelette granulaire de la formulation avec 20 % de coquilles concassées étant supérieure à celle de la formulation sans coquilles, la compacité n'est pas la cause principale de la diminution de la fluidité ;
- la forme : les coquilles concassées nécessitent une quantité de pâte cimentaire supérieure liée à leur forme. El Barrak et al. (2005) ont défini un facteur d'homothétie (théorie de la pâte en excès) entre l'épaisseur de pâte nécessaire et la géométrie du granulat (Figure 4-10). En outre, les granulats cisailent la pâte cimentaire lors de l'écoulement du béton grâce à la force gravitationnelle qui est supérieure à la résultante des forces opposées. Néanmoins, la forme de coquilles concassées a une plus grande surface de contact avec la pâte cimentaire : les forces opposées dues au frottement ou à l'effet parachute diminuent le mouvement des particules et par conséquent la fluidité du béton (Figure 4-11).

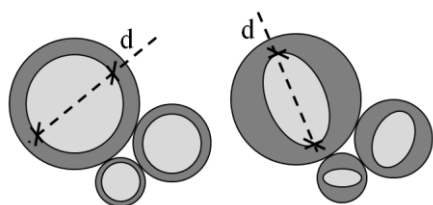


Figure 4-10 : Théorie de la pâte en excès : forme des granulats et besoin en pâte

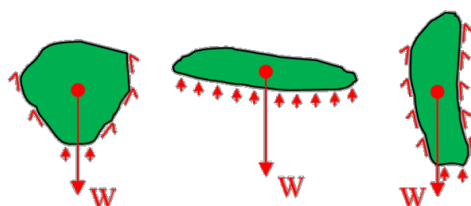


Figure 4-11 : Freinage des granulats dans la pâte selon leur forme

4.2.2.2 Écoulement à la boîte en L (L-Box)

Afin d'évaluer la capacité des bétons auto-plaçants pour traverser les espaces entre armatures, le coefficient de blocage (CB) a été déterminé. L'incorporation de coquilles concassées diminue ce coefficient en raison de l'augmentation de la viscosité et de la cohésion du béton (Tableau 4-6) : tandis que le BAP-0 et le BAP-20 traversent les 3 barres correctement (CB >90 %), l'incorporation d'un taux de coquilles concassées supérieur à 20 % implique un blocage du béton (CB <70 %).

Tableau 4-6 : Écoulement à la boîte en L des bétons auto-plaçants

	BAP-0	BAP-20	BAP-40	BAP-60
CB (%)	100	93	68	61
T ₂₀ (s)	0,7	0,6	0,6	1,2
T ₄₀ (s)	1,0	1,2	1,4	2,1

Concernant le temps pour atteindre les repères situés à 20 et à 40 cm des armatures (T₂₀ et T₄₀) on observe un comportement cohérent avec les résultats cinétiques obtenus au cône d'Abrams (paragraphe 4.2.2.1) : on constate une augmentation de la durée de mouvement des bétons avec

le taux d'incorporation de coquilles concassées. Les formulations contenant 20 et 40 % de coquilles concassées s'écoulent très rapidement au début puis la vitesse d'écoulement est réduite, le déplacement s'effectuant pendant une durée plus longue. Néanmoins, toutes les formulations vérifient les temps d'écoulement recommandés par l'AFGC (2008) : $T_{20} < 1,5$ s et $T_{40} < 2,5$ s.

4.2.2.3 Ségrégation des bétons

L'essai de stabilité au tamis montre une diminution de la quantité de laitance, béton qui s'écoule à travers le tamis, avec l'augmentation du taux d'incorporation de coquilles concassées (Tableau 4-7). L'augmentation de la viscosité plastique et de la cohésion de la pâte cimentaire avec l'incorporation de coquilles concassées améliore la résistance à la ségrégation du béton. Toutes les formulations ont un indice de ségrégation inférieur à 15 % : classe SR2 (EFNARC, 2005).

Tableau 4-7 : Ségrégation des bétons auto-plaçants

	BAP-0	BAP-20	BAP-40	BAP-60
SR (%)	6,6	2,6	0,4	-

L'essai d'étalement au cône d'Abrams permet aussi d'évaluer la résistance à la ségrégation des bétons auto-plaçants par l'indicateur visuel de stabilité (VSI). Celui-ci (ASTM C 1611) classe les bétons de 0 (très stable ; sans ségrégation ni ressuage) à 3 (très instable ; ségrégation évidente par l'apparition des auréoles liquides et/ou du tassement des granulats au centre de la galette). La Figure 4-12 et la Figure 4-13 montrent l'auréole du BAP-0 et du BAP-40 respectivement (VSI=0).

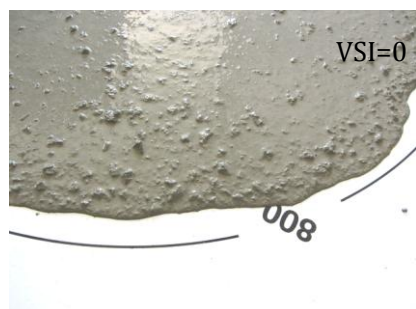


Figure 4-12 : Auréole : essai d'étalement du BAP-0

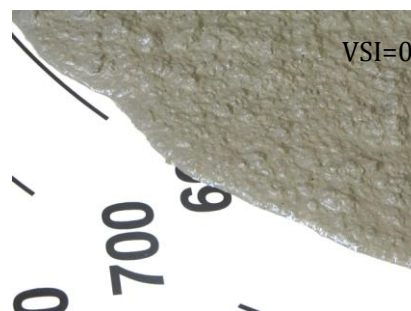


Figure 4-13 : Auréole : essai d'étalement du BAP-40

4.3 CINÉTIQUE D'HYDRATATION

Les coquilles concassées utilisées dans ces travaux de recherche contiennent environ 1,5 % en masse de matière organique. Ces substances ont retardé la prise du ciment utilisé (paragraphe 2.1.6.3). Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet de l'incorporation des coquilles concassées dans les bétons formulés. L'analyse a été effectuée à deux échéances :

- au jeune âge (24 h) : par le suivi calorimétrique de la chaleur d'hydratation ;
- à l'état durci (182 j) : par la détermination du degré d'hydratation.

4.3.1 Suivi de l'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique

Lors de la confection des bétons ordinaires et des bétons auto-plaçants des échantillons ont été testés avec le calorimètre semi-adiabatique. Le béton poreux, ayant les mêmes constituants que le béton ordinaire, n'a pas été testé.

L'hydratation est définie comme la réaction chimique entre les composants du ciment et l'eau. Elle se poursuit en plusieurs étapes (I-V ; Figure 4-14). La mise en contact du ciment avec l'eau engendre un pic exothermique d'une durée de 15 à 30 minutes lié à la réaction du C_3A , du C_4AF et du gypse (étape I). Pendant l'étape suivante (II), appelée dormante, le béton est maniable car le taux d'hydratation est très faible. Ensuite, l'hydratation du C_2S et du C_3S à la surface des particules de ciment augmente la température (étape III). L'hydratation se poursuit ensuite vers l'intérieur des grains de ciment pendant l'étape IV, étape durant laquelle le flux de chaleur diminue graduellement. Pendant l'étape V, l'hydratation du ciment ralentit (Taylor, 1990).

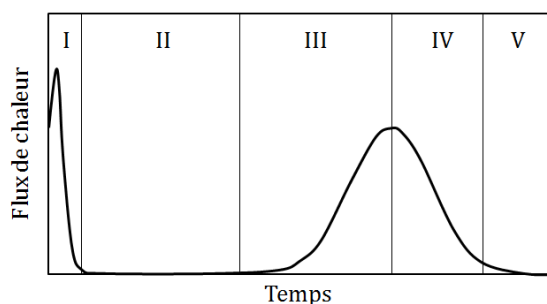


Figure 4-14 : Thermographe de l'hydratation du ciment

La Figure 4-15 contient les thermographes des bétons ordinaires BO-0 et BO-40. La Figure 4-16 contient ceux de toutes les formulations des bétons auto-plaçants. Ces graphes expriment le dégagement de chaleur instantané au cours des premières 24 h. On peut identifier la fin de la phase dormante et le pic exothermique dû à l'hydratation de C_3S et de C_2S (Taylor, 1990).

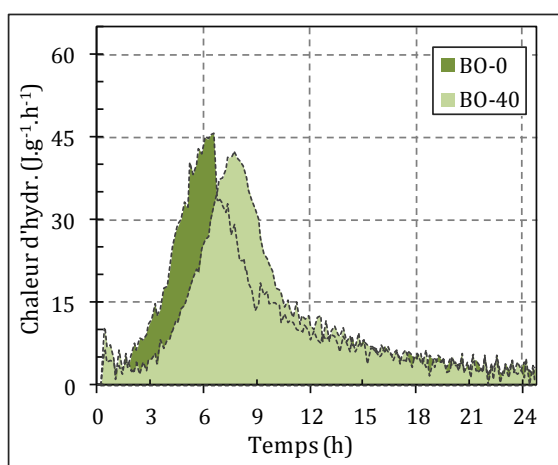


Figure 4-15 : Chaleur d'hydratation du ciment des bétons ordinaires

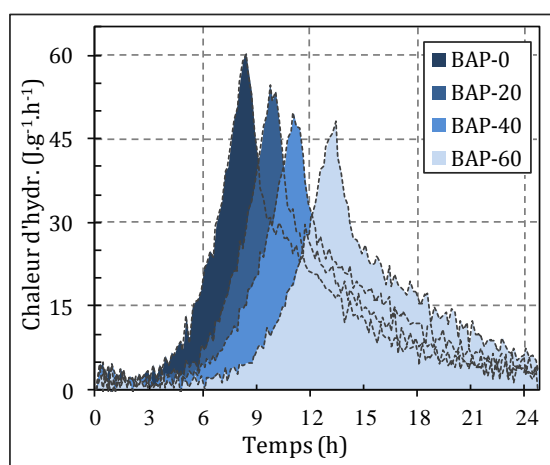


Figure 4-16 : Chaleur d'hydratation du ciment des bétons auto-plaçants

On constate que le pic exothermique des bétons auto-plaçants apparaît plus tard que dans le cas des bétons ordinaires. Ce retard est probablement dû à l'emploi d'un rapport e/c plus élevé pour les bétons ordinaires et à l'utilisation d'additions minérales et de super-plastifiant dans les bétons auto-plaçants (Jolicoeur et Simard, 1998 ; Nicolas, 2010). Par ailleurs, l'incorporation de coquilles concassées retarde l'hydratation du ciment dans les deux types de béton.

Le Tableau 4-8 contient les quantités de chaleur cumulées au cours des premières 24 h. Les bétons auto-plaçants émettent plus d'énergie que les bétons ordinaires. Ceci peut être dû à la présence de fines calcaires. Elles servent de sites préférentiels de nucléation au cours des réactions d'hydratation (Bonavetti et al., 2001 ; Diederich, 2010). L'incorporation de coquilles concassées dans le béton ordinaire diminue légèrement la quantité de chaleur produite pendant les premières 24 h. Leur incorporation dans le béton auto-plaçant réduit significativement la chaleur dégagée avec des retards plus importants dans ce type de béton.

Tableau 4-8 : Chaleur d'hydratation des bétons (24 h)

	BO-0	BO-40	BAP-0	BAP-20	BAP-40	BAP-60
Chaleur 24 h (J.g ⁻¹)	300	293	367	339	314	308

Les retards d'hydratation observés avec l'incorporation de coquilles concassées peuvent être provoqués par leur matière organique soluble. Celle-ci est composée de substances tensioactives avec une forte affinité pour la surface des grains de ciment et des hydrates (Jolicoeur et Simard, 1998). Leur adsorption à la surface des grains de ciment peut diminuer l'échange ionique avec la solution liquide et par conséquent interférer avec les étapes de nucléation et de croissance des hydrates (Figure 4-17) en allongeant la phase dormante (II).

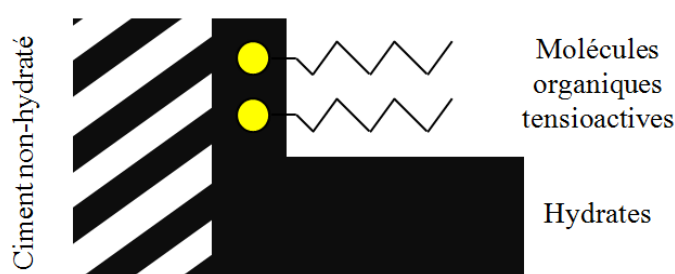


Figure 4-17 : Adsorption des molécules organiques sur le ciment et retard de prise

Les coquilles de pétoncle contiennent des acides polysaccharides et des polysaccharides sulfatés (Larvor, 1996 ; Dauphin, 2000 ; Barnaby, 2004). Govin (2004) et Peschard et al. (2004) ont rapporté des retards d'hydratation par des substances tensioactives à base de polysaccharides similaires à ceux observés dans ces travaux. Milestone (1976) classe l'influence sur le retard de prise selon l'ordre suivant : acides polysaccharides > polysaccharides > lignosulfonates.

4.3.2 Degré d'hydratation par analyse thermique

Le degré d'hydratation des bétons à un âge supérieur à 182 jours est représenté sur la Figure 4-18. On constate que le degré d'hydratation des bétons poreux est inférieur à celui des bétons compacts. Ceci peut être une conséquence de l'utilisation d'un rapport e_{eff}/c inférieur et faible (0,34 pour les cylindres et 0,42 pour les blocs) qui diminue la quantité d'eau disponible pour l'hydratation du ciment. Le degré d'hydratation des bétons compacts oscille entre 60 et 68 % sans montrer aucune tendance ni différence significative entre les bétons ordinaires et les bétons auto-plaçants. Les retards de prise observés dans le paragraphe précédent avec l'incorporation de coquilles concassées n'ont pas eu d'effet sur l'hydratation à long terme des bétons compacts. Cela peut être dû à une teneur en eau totale supérieure dans les formulations avec coquilles en raison de la correction effectuée sur la formulation pour compenser leur absorption d'eau.

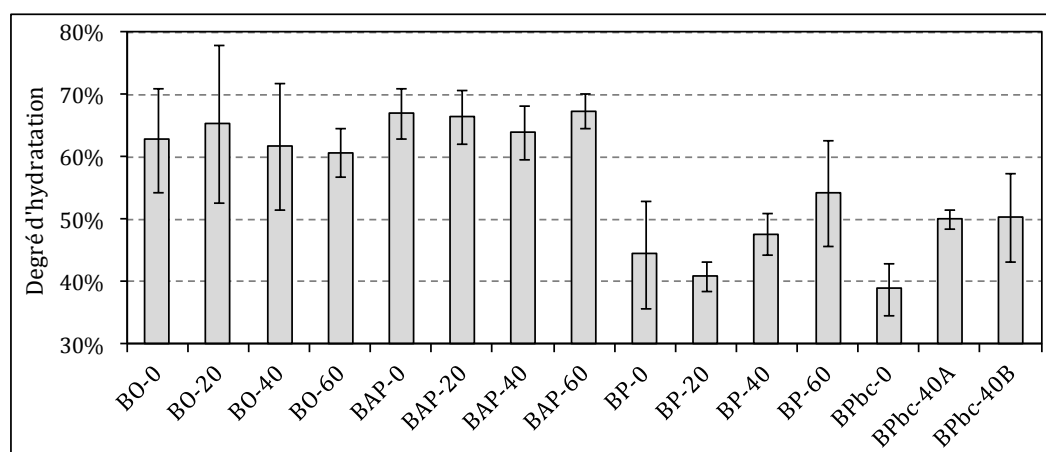


Figure 4-18 : Degré d'hydratation des bétons à 182 jours de cure

Le degré d'hydratation des bétons poreux varie entre 39 et 55 %. Pour les cylindres (BP), il varie entre 41 et 54 % en augmentant avec le taux de coquilles. Celui des blocs (BP_{bc}) est supérieur pour les deux formulations avec coquilles : tandis que le degré d'hydratation du BP_{bc}-0 est égal à 39±4 %, il est égal à 50 % pour les bétons avec coquilles. Le dosage en eau étant très juste dans les formulations sans coquilles, l'augmentation du rapport e_t/c avec l'incorporation de coquilles concassées entraîne une augmentation du degré d'hydratation.

La détermination du degré d'hydratation par l'essai de perte au feu constitue un essai rapide et simple. Afin de compléter ces résultats, on a réalisé des analyses thermogravimétriques sur quelques formulations de béton : le béton ordinaire BO-40 et les bétons poreux BP-40 et BP_{bc}-40A (Figure 4-19). La courbe du BAP-40 a une allure similaire à celle du BO-40.

Les principales modifications physico-chimiques des bétons sont les suivantes (LCPC, 2005) :

- le pic double (endothermique) à 105-130 °C est attribué au départ de l'eau des hydrates de type C-S-H et de l'ettringite ;

- la variation du flux de chaleur entre 200 et 450 °C est principalement due à la perte d'eau des pores d'hydrates ainsi qu'à la première étape de déshydratation et de décomposition du gel de tobermorite (Liu, 2006 ; Ye et al., 2007) ;
- entre 425 et 460 °C, la portlandite se décompose en chaux libre (déshydroxylation) ;
- entre 525 et 555 °C, le quartz α des granulats naturels se transforme en quartz β ;
- entre 650 et 850 °C, le CaCO_3 se décompose en libérant du dioxyde de carbone. Celui-ci est présent dans les coquilles de pétoncle, dans les additions calcaires du ciment (3 %) et peut se former lors de la carbonatation de la pâte cimentaire.

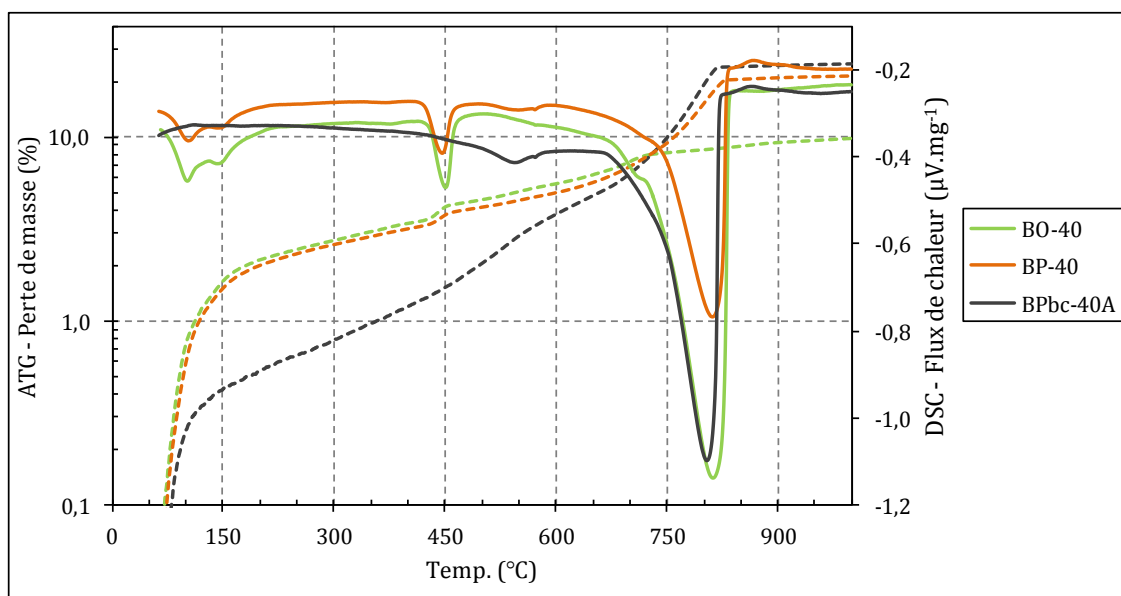


Figure 4-19 : Analyse ATG et DSC des bétons avec 40 % de coquilles concassées

Les courbes du béton ordinaire (BO-40) et des cylindres de béton poreux (BP-40) sont similaires. La différence réside sur le pic du quartz des granulats naturels qui n'est pas distingué sur celle du béton ordinaire. La courbe des blocs de béton poreux (BP_{bc}-40A) se distingue des deux autres : seul le pic du quartz et celui correspondant à la décarbonatation sont visibles. Les deux premiers pics à 105 et 130 °C et celui de la portlandite entre 425 et 460 °C n'apparaissent pas. Néanmoins, une perte de masse importante se produit entre 100 et 450 °C en lien avec à la déshydratation des phases C-S-H de la pâte cimentaire. Suite à cette observation, la détermination du degré d'hydratation des blocs de bétons poreux par la méthode de la perte au feu à 550 °C ne semble pas être la plus appropriée.

4.4 MICROSTRUCTURE

4.4.1 Diffraction de Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des bétons obtenus sont difficilement exploitables en raison de la diversité de leurs composants ; les pics sont nombreux et se superposent (Figure 4-20).

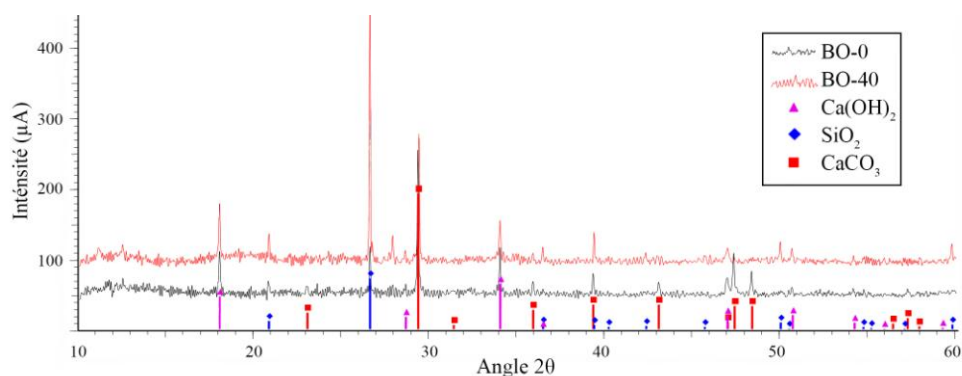


Figure 4-20 : DRX du BO-0 et BO-40

Les constituants majoritaires tels que le quartz (granulats naturels) et la calcite (coquilles) sont identifiés. La portlandite est repérée aussi mais le reste des minéraux est difficilement identifiable.

L'analyse semi-quantitative des trois types de béton (ordinaire, auto-plaçant et poreux) figure dans le Tableau 4-9. Il ne permet pas l'étude des phases hydratées du ciment car le seul hydrate identifié est la portlandite. Elle apparaît comme élément trace dans les bétons compacts (ordinaire et auto-plaçant) mais elle n'est pas observée dans les bétons poreux. Bien que la limite de détection de la diffraction par rayons X soit d'environ 3 à 5 % (Sawyer, et al. 2015), ce constat peut être occasionné par :

- les bétons poreux sont formulés avec moins de ciment que les bétons compacts ;
- le béton est un matériau hétérogène avec des composants de résistances différentes. Le broyage peut induire des granulométries variables au sein de l'échantillon. La pâte cimentaire est plus friable que les granulats et l'intensité des diffractogrammes est fonction de la taille des poudres. Les particules plus petites reflètent donc une intensité plus faible par rapport au reste de particules. Pour pouvoir étudier les phases hydratées il faudrait séparer la pâte cimentaire du squelette granulaire pour l'analyser séparément. Il est très difficile d'avoir un échantillon de pâte cimentaire de béton représentatif.

Tableau 4-9 : Analyse semi-quantitative par DRX des bétons (M : majeur ; m : mineur ; t : trace)

	BO 0	BO-40	BAP-0	BAP-40	BP-0	BP-40
Quartz	M	M	M	M	M	M
Albite	m	m	m	m	m	m
Orthoclase	m	-	m	-	m	-
Chlorite	m	m	m	-	-	-
Calcite	t	M	m	M	-	M
Portlandite	t	t	t	t	-	-

Les constituants des granulats sont mieux identifiés. Ceux des granulats naturels, i.e. le quartz, l'albite, l'orthoclase et la chlorite, sont identifiés dans toutes les formulations. La calcite est

trouvée comme élément majeur dans les formulations des bétons avec 40 % de coquilles concassées et dans le béton auto-plaçant sans coquilles en raison de ses fines calcaires.

4.4.2 Analyses QEMSCAN®

Les images tomographiques obtenues par la technique QEMSCAN® ont été traitées avec le logiciel Image-J afin de quantifier les proportions volumiques des phases identifiées.

Afin d'évaluer si cette méthode est adaptée, la Figure 4-21 compare dans un premier temps le pourcentage volumique des granulats selon le traitement des images QEMSCAN® avec la valeur moyenne théorique obtenue à partir de la composition réelle des bétons. Malgré l'écart important des résultats du traitement d'images, les résultats obtenus sont très proches de ceux attendus. Cet écart est élevé en raison de la taille de la surface unitaire analysée (8x8 mm).

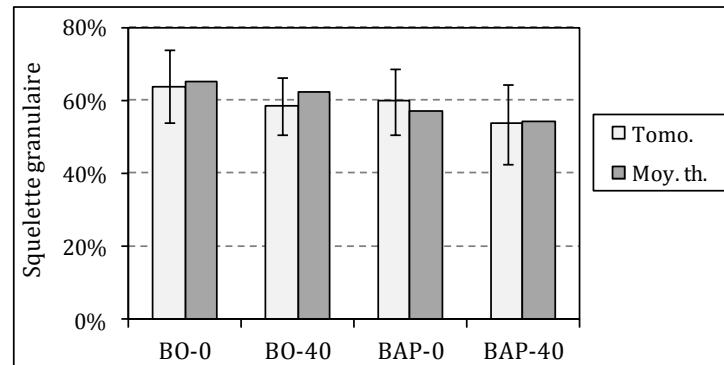


Figure 4-21 : Teneur en granulats des bétons compacts par l'analyse QEMSCAN® et théorique

La Figure 4-22 contient l'analyse effectuée sur la pâte cimentaire. Les premiers résultats présentés (CEM I) correspondent au ciment anhydre CEM I 52.5 N PM. Pour cette analyse (Figure 4-23), 1 g de ciment a été mélangé avec 1 g de graphite en poudre pour favoriser la dispersion des particules. Ensuite, ils ont été mélangés avec de la résine époxy à froid pour la préparation de l'échantillon d'analyse.

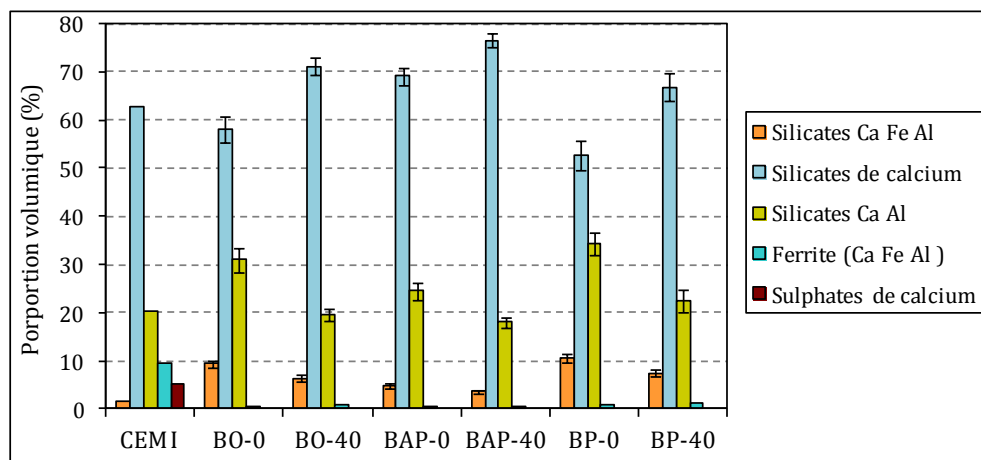


Figure 4-22 : Analyse QEMSCAN® de la pâte cimentaire

Le ciment anhydre contient 68,6 % de C_3S et 8,5 % de C_2S par rapport à la masse totale de clinker (fiche technique produit en Annexe 1). Ces deux silicates sont identifiés par l'analyse QEMSCAN® comme « Silicates de Ca ». L'hydratation de ceux-ci engendre la formation de portlandite et de C-S-H qui sont toujours identifiés par l'analyse QEMSCAN® comme silicates de calcium. Ceci empêche la détermination du degré d'hydratation du ciment par cette technique. L'obtention des proportions en C_3S et en C_2S inférieures peut être une conséquence de l'hydratation des aluminates de type C_3A et C_4AF lors des manipulations effectuées car ces composés sont très réactifs en présence d'humidité (Taylor, 1990) et les produits d'hydratation résultants (ettringite, monosulfate...) ont un volume significativement supérieur. Ceci entraîne une diminution des proportions volumiques du reste des constituants. Une autre source d'incertitude est la masse volumique des phases. La composition du ciment dans la fiche technique produit est massique tandis que les résultats de l'analyse QEMSCAN® sont volumiques.

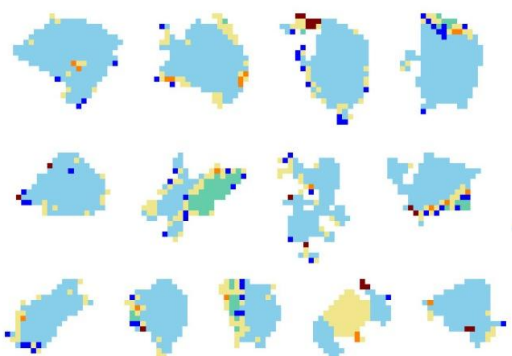


Figure 4-23 : Analyse QEMSCAN® des grains de ciment anhydre (U. Exeter)

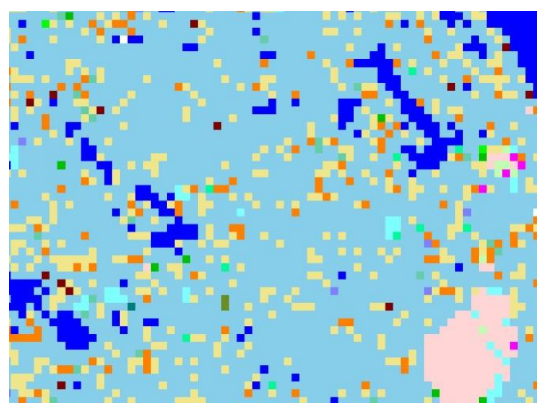


Figure 4-24 : Analyse QEMSCAN® de la pâte cimentaire du BO-40 (U. Exeter)

Les « Silicates Ca Al » correspondent à la phase C_3A du ciment anhydre ainsi qu'aux phases hydratées. Les « sulfates de calcium » correspondent au gypse du ciment. Celui-ci retarde la formation d'aluminate de calcium hydraté pour éviter la prise flash (Neville, 2000). La présence de gypse indique que les aluminates n'ont pas été complètement hydratés. Enfin, la « Ferrite (Ca Fe Al) » correspond à la phase C_4AF du ciment anhydre.

Dans les analyses QEMSCAN® des pâtes cimentaires des bétons étudiés (exemple dans la Figure 4-24), nous pouvons signaler que la proportion volumique « silicates de calcium » sur « silicates Ca Al » augmente avec l'incorporation des coquilles concassées pour les trois types de béton. Cela montre que l'incorporation de coquilles favorise le développement d'hydrates de type C-S-H et de la portlandite plutôt que la formation de phases aluminates hydratées. Ceci est cohérent avec les retards d'hydratation observés dans les bétons avec coquilles concassées. Les retards de prise retardent la formation d'ettringite ainsi que leur quantité. Au contraire, la formation de la portlandite et C-S-H ne paraissent pas être altérés.

4.4.3 Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations réalisées sur la pâte cimentaire des bétons compacts montrent des structures d'hydrates similaires. Celles-ci sont composées principalement des phases amorphes et semi-cristallines d'hydrates C-S-H ainsi que des cristaux de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les observations confirment que les aluminates hydratés sont très peu développées dans les pâtes cimentaires des bétons incorporant des coquilles concassées. La Figure 4-25 et la Figure 4-26 permettent de comparer les bétons ordinaires sans et avec 40 % de coquilles concassées. La Figure 4-27 montre l'intégration des fines calcaires dans la matrice cimentaire. Leur présence ne semble pas influencer la minéralogie des hydrates à proximité. La Figure 4-28 illustre le bon développement des hydrates dans le béton auto-plaçant avec 40 % de coquilles concassées.

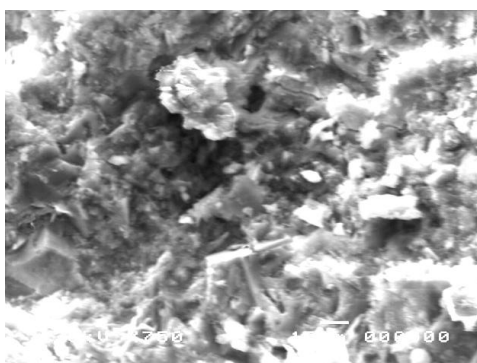


Figure 4-25 : Observation MEB des hydrates présents dans la pâte cimentaire du BO-0

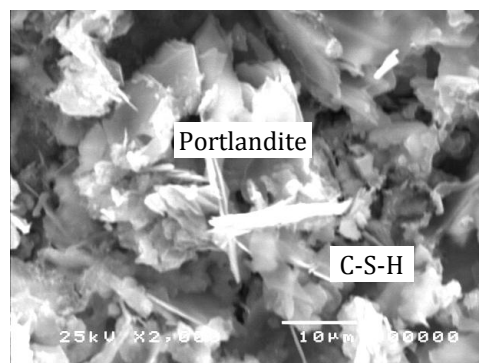


Figure 4-26 : Observation MEB des hydrates présents dans la pâte cimentaire du BO-40

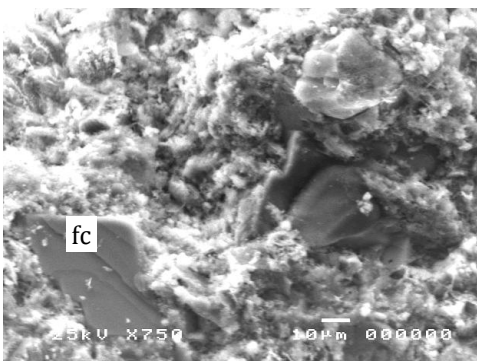


Figure 4-27 : Observation MEB de la formation des hydrates autour des fines calcaires « fc » dans BAP-0

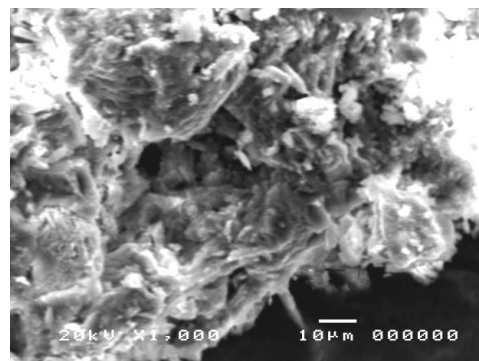


Figure 4-28 : Observation MEB des hydrates présents dans la pâte cimentaire du BAP-40

Dans les bétons poreux, des aiguilles d'ettringite sont observées dans la pâte cimentaire de la formulation sans coquilles (Figure 4-29). Ceci est en accord avec les analyses QEMSCAN®. Sur la Figure 4-30, on peut observer le développement de cristaux de portlandite dans les bulles d'air de la pâte cimentaire des formulations avec coquilles.

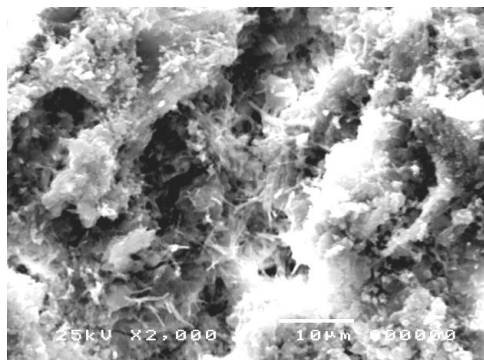


Figure 4-29 : Hydrates présents dans la pâte cimentaire du BP-0



Figure 4-30 : Présence de portlandite à l'intérieur des bulles d'air du BP-40

4.5 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les bétons formulés ont été testés respectivement en compression simple et en traction indirecte par fendage. L'essai de compression simple a été effectué sur les éprouvettes cylindriques et sur les blocs. Le module d'élasticité en compression ainsi que le fendage ont été déterminés sur les cylindres.

4.5.1 Résistance en compression simple

La résistance en compression simple est la propriété principale pour caractériser le béton. Elle est liée à la composition du béton. Dans les paragraphes suivants, les analyses des propriétés mécaniques sont comparées avec les compositions des bétons formulés.

4.5.1.1 Bétons compacts

L'incorporation de coquilles concassées dans les bétons compacts a modifié légèrement la composition des bétons en tenant compte de la quantité d'air occlus. De nombreux chercheurs se sont intéressés aux relations entre la composition et la résistance en compression simple des bétons compacts. L'un d'entre eux est Feret (1943), qui propose la relation suivante entre la résistance en compression simple et la composition de la pâte cimentaire :

$$R_c = k_f f_{mc} \left(\frac{V_c}{V_c + V_e + V_a} \right)^2 \quad (29)$$

où : R_c est la résistance en compression simple du béton à l'échance considérée ; k_f est un coefficient dont la valeur, dans le domaine des bétons courants, dépend principalement des granulats utilisés ; f_{mc} est la résistance normale du ciment à la même échance ; V_c , V_e , V_a sont les volumes respectifs de ciment, d'eau et d'air occlus rapportés au volume du béton.

D'après De Larrard (1999) et Ollivier et Vichot (2008), cette formule est valable pour des bétons courants ayant des rapports e/c compris dans un intervalle allant de 0,4 à 0,7 pour une large gamme de granulats de nature minéralogique et résistance mécanique variée.

La Figure 4-31 rapporte la résistance en compression simple à 28 jours des bétons élaborés selon la relation de Feret, à partir de la composition réelle, et la résistance expérimentale. Les résultats expérimentaux sont en accord avec la loi de Feret. La résistance en compression simple des bétons ordinaires formulés diminue de $35,1 \pm 0,6$ à $25,9 \pm 0,2$ MPa et celles des bétons auto-plaçants de $49,2 \pm 3,1$ à $33,4 \pm 1,6$ MPa.

Il faut savoir que la relation de Feret (1943) ne prend pas en compte le rôle des fines calcaires ni des adjuvants. Ceux-ci peuvent avoir certains effets sur les réactions d'hydratation et sur le développement de résistances mécaniques du béton (Neville, 2000). D'après les observations MEB (Figure 4-27), les fines calcaires ne modifient pas la microstructure de la pâte cimentaire hydratée. De plus, le squelette granulaire des bétons ordinaires et des bétons auto-plaçants préparés n'est pas constitué des mêmes granulats. La valeur du coefficient k_f utilisé est de 6,41 pour les bétons ordinaires et de 5,42 pour les bétons auto-plaçants. Pour ces derniers, V_c correspond au volume de ciment et de fines calcaires et f_{mc} prend en compte l'indice d'activité des fines calcaires.

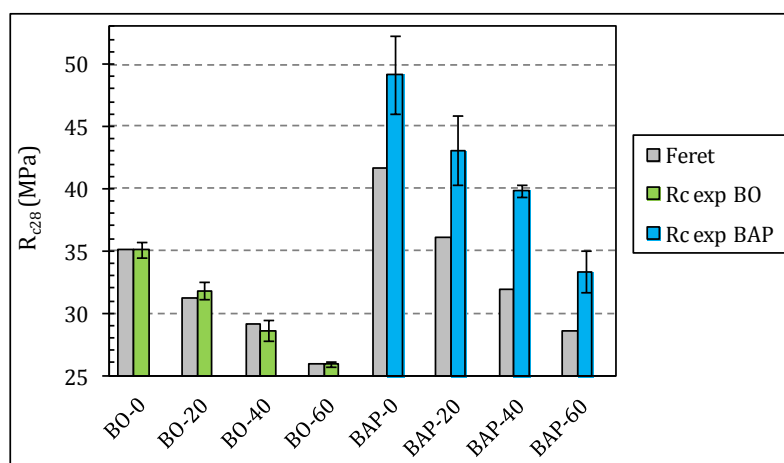


Figure 4-31 : Résistances en compression simple des bétons compacts à 28 jours (R_{c28})

La correspondance de la relation de Feret confirme que l'influence des granulats, et par conséquent des coquilles concassées, sur les propriétés mécaniques des bétons ne semble pas significative. L'épuisement de la résistance propre des coquilles ne devrait pas supposer une contrainte aux résistances maximales des bétons de résistance en compression inférieures à 60 MPa car la résistance des coquilles est supérieure (Yang et al., 2011).

Le volume d'air et d'eau totale sont les paramètres qui ont un effet sur la résistance finale du béton (Figure 4-32). Le volume d'air jouerait le même rôle que le volume d'eau au regard de la résistance. L'augmentation de 1 % d'air occlus dans les bétons ordinaires entraîne une réduction moyenne de la résistance en compression simple de 6,1 %. Cette diminution est égale à 4,7 % dans les bétons auto-plaçants.

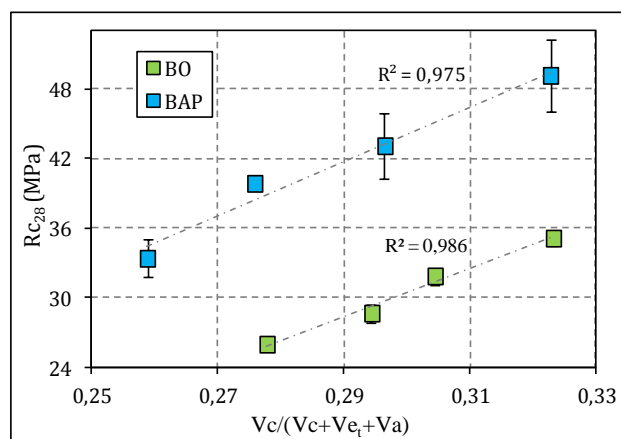


Figure 4-32 : Résistances en compression simple selon la composition de la pâte cimentaire

L'eau supplémentaire qui a été ajoutée pour saturer les coquilles concassées diminue la résistance des bétons. La correction du dosage en eau des bétons incorporant des coquilles concassées par leur coefficient d'absorption ne semble pas être le moyen le plus efficace pour compenser la perte d'ouvrabilité. En effet, malgré cette correction, l'incorporation de coquilles entraîne une perte de maniabilité des bétons formulés.

La résistance du béton dépend de la résistance spécifique de la pâte cimentaire et de la zone de transition entre la pâte et les granulats (de Larrard, 1999 ; Quiroga et Fowler, 2004). Pour évaluer l'adhérence de la pâte cimentaire sur les coquilles concassées des images au MEB ont été réalisées sur la zone interfacial de transition (ITZ) des bétons. L'épaisseur de l'ITZ varie entre 10 et 80 μm (Ramachandran et Beaudoin, 1999) et est principalement constituée de portlandite et de C-S-H.

Les observations réalisées mettent en évidence un bon ancrage des coquilles concassées dans la pâte cimentaire. L'ITZ n'a pas pu être caractérisée en raison de la résolution des images et du type d'échantillon analysé (non polis). Les hydrates trouvés à proximité des granulats naturels (Figure 4-33 et Figure 4-34) sont similaires à ceux des coquilles concassées (Figure 4-35 et Figure 4-36). Ceci a été aussi observé par Yang et al. (2005) et Robillard-Engelaère (2012). En revanche, contrairement à eux, on ne trouve pas d'ettringite ; on identifie majoritairement des C-S-H sur lesquels des cristaux de portlandite se sont développés.

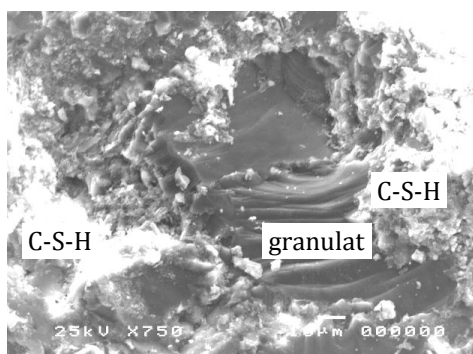


Figure 4-33 : Observation MEB des hydrates autour d'un granulat naturel dans BO-0

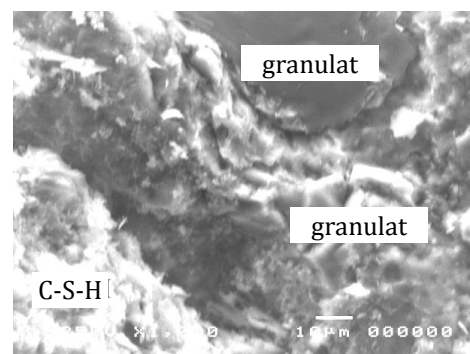


Figure 4-34 : Observation MEB des hydrates autour de granulats naturels dans BAP-0

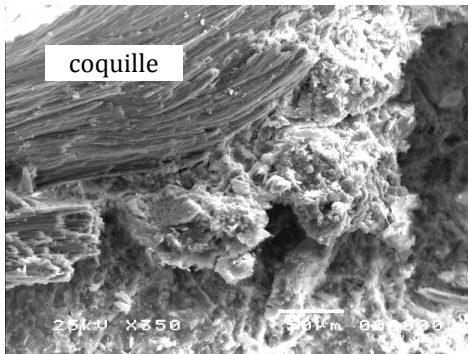


Figure 4-35 : Observation MEB des hydrates à la surface d'une coquille concassée dans BO-40

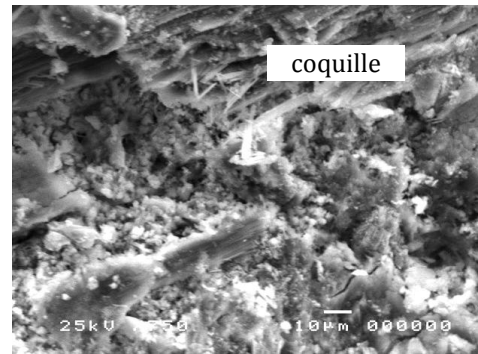


Figure 4-36 : Observation MEB des hydrates à la surface d'une coquille concassée dans BAP-40

Nous avons réalisé également des essais de compression sur des éprouvettes plus âgées pour vérifier l'évolution des résistances dans le temps. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 4-37 et sur la Figure 4-38 pour différents taux d'incorporation de coquilles concassées respectivement pour le béton ordinaire et pour le béton auto-plaçant.

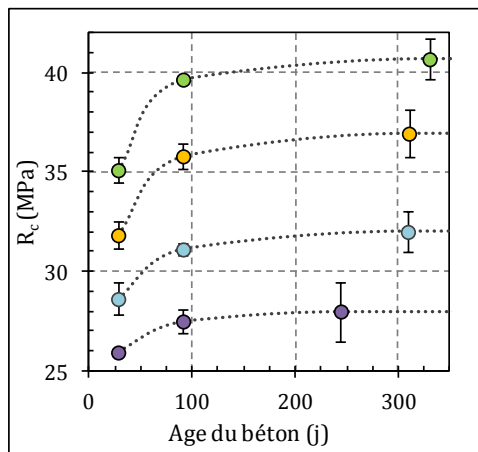


Figure 4-37 : Évolution de la résistance en compression des bétons ordinaires

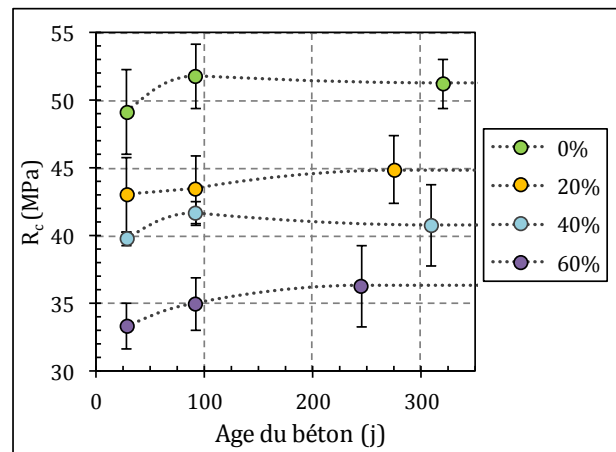


Figure 4-38 : Évolution de la résistance en compression des bétons auto-plaçants

Les résistances des bétons ordinaires augmentent significativement au-delà de 28 jours. L'augmentation est moins importante lorsque le taux d'incorporation de coquilles augmente. La résistance en compression du béton sans coquille augmente de 13 % entre 28 et 91 jours. L'augmentation pour le béton avec 60 % de coquilles concassées est seulement de 6 %. Pour les bétons auto-plaçants, l'augmentation de la résistance au-delà de 28 jours n'est pas significative. Leur résistance augmente d'environ 5 % entre 28 et 91 jours.

Les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires sont fortement liées à la porosité de leur pâte cimentaire (Ramachandran et Beaudoin, 1999). La compréhension de la composition réelle et du degré d'hydratation des bétons nous permet à ce stade de déterminer la composition de la pâte cimentaire hydratée des bétons (Figure 4-39).

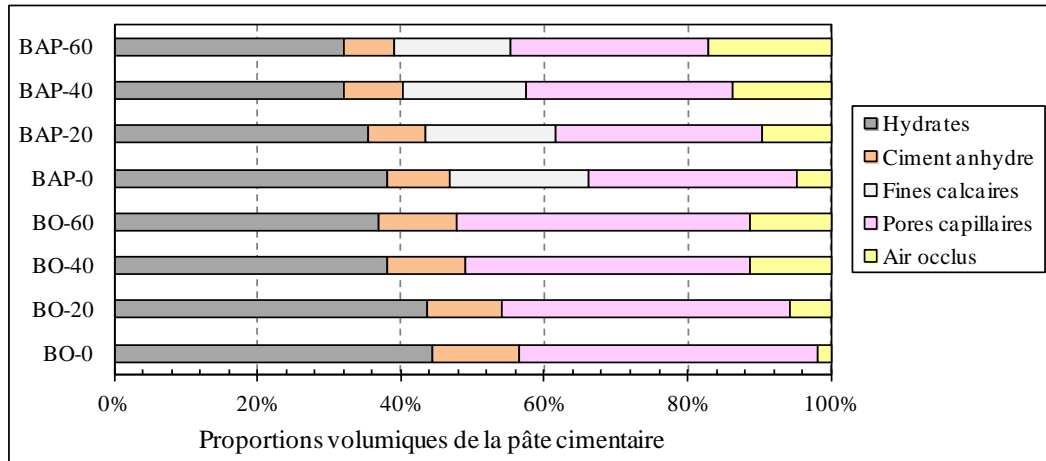


Figure 4-39 : Composition de la pâte cimentaire des bétons compacts

La composition de la pâte a été calculée en fonction du volume des produits d'hydratation (Neville, 2000). Le volume des hydrates a été déterminé par rapport au degré d'hydratation des bétons (paragraphe 4.3.2). La proportion de fines calcaires et d'air occlus est gardée constante et le volume des pores capillaires correspond à la quantité d'eau non consommée.

De la Figure 4-39, on observe que l'augmentation de la porosité des pâtes cimentaires (air occlus et pores capillaires) augmente principalement à cause de l'air occlus.

Afin d'évaluer l'effet de l'augmentation de la porosité de la pâte cimentaire des bétons sur leur résistance en compression, nous avons comparé la résistance en compression avec la porosité théorique calculée ci-dessus (Figure 4-40).

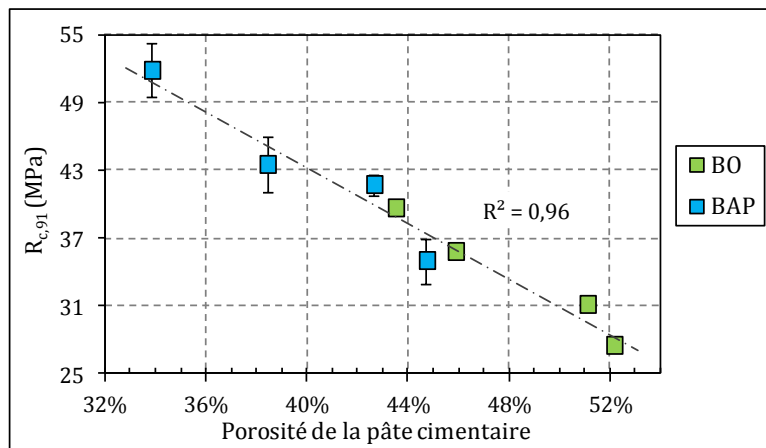


Figure 4-40 : Relation entre la résistance en compression et la porosité de la pâte cimentaire

Cette analyse montre une très bonne corrélation indépendamment du type de béton. Ces résultats confirment le caractère inerte des fines calcaires vis-à-vis des propriétés mécaniques dans le béton auto-plaçant. Néanmoins, elles ont pu constituer des sites de nucléation additionnels qui induit un degré d'hydratation supérieur du ciment.

4.5.1.2 Bétons poreux

La résistance en compression des bétons poreux des cylindres est présentée dans la Figure 4-41. La formulation incorporant 20 % de coquilles concassées est la plus résistante avec une résistance en compression à 28 jours égale à $23,0 \pm 2,8$ MPa. Ceci est cohérent avec les résultats de compacité granulaire : il existe un pic de compacité avec une teneur en coquilles concassées de 20 % de coquilles concassées. La résistance du béton poreux sans coquilles est égale à $17,6 \pm 1,7$ MPa. La compacité des squelettes granulaires des formulations avec 40 et 60 % de coquilles étant inférieure à celle du béton sans coquilles, la résistance en compression est donc inférieure : $14,0 \pm 2,6$ et $12,0 \pm 1,7$ MPa respectivement. La résistance a aussi été mesurée après 1 an de maturation. L'augmentation varie entre 6 et 14 % sans logique apparente vis-à-vis du taux d'incorporation de coquilles.

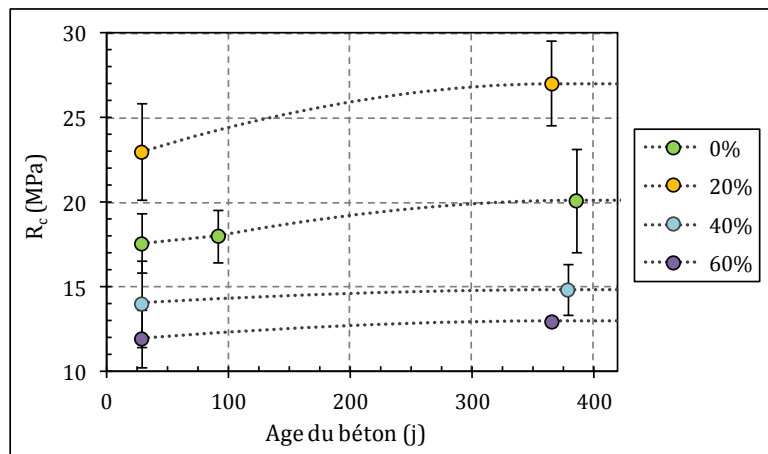


Figure 4-41 : Résistance en compression des bétons poreux (éprouvettes cylindriques)

La résistance en compression des blocs est représentée sur la Figure 4-42 en fonction de la masse volumique à l'état frais des bétons. Ce graphe contient les résistances des blocs étudiés (BP_{bc}-0, BP_{bc}-40A et BP_{bc}-40B) ainsi que celles d'autres formulations effectuées préalablement dont les teneurs en coquilles et en pâte cimentaire sont variables.

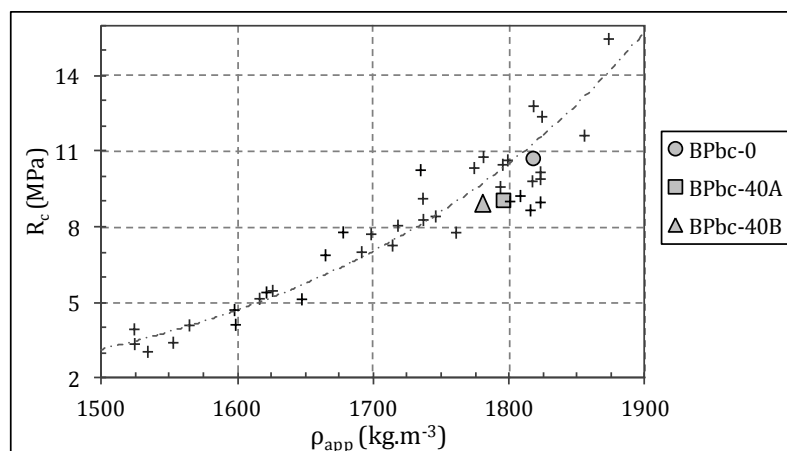


Figure 4-42 : Résistance en compression des bétons poreux (blocs)

Les propriétés mécaniques des blocs sont donc dépendantes de leur masse volumique et de la compacité de leur squelette granulaire. La résistance en compression est égale à $10,7 \pm 3,6$ MPa pour le bloc sans coquilles, $9,1 \pm 1,4$ pour BP_{bc}-40A et $8,9 \pm 1,7$ MPa pour BP_{bc}-40B. Les deux formulations avec coquilles ont des résistances similaires malgré le fait que leurs teneurs en ciment soient distinctes, de $261,7 \text{ kg.m}^{-3}$ pour BP_{bc}-40A et de $233,9 \text{ kg.m}^{-3}$ pour BP_{bc}-40B.

La Figure 4-43 récapitule les résultats pour les bétons poreux des éprouvettes cylindriques et des blocs étudiés. Elle contient aussi des résultats d'autres auteurs, y compris ceux obtenus pour des bétons poreux avec des coquilles de pétoncle par Nguyen (2014).

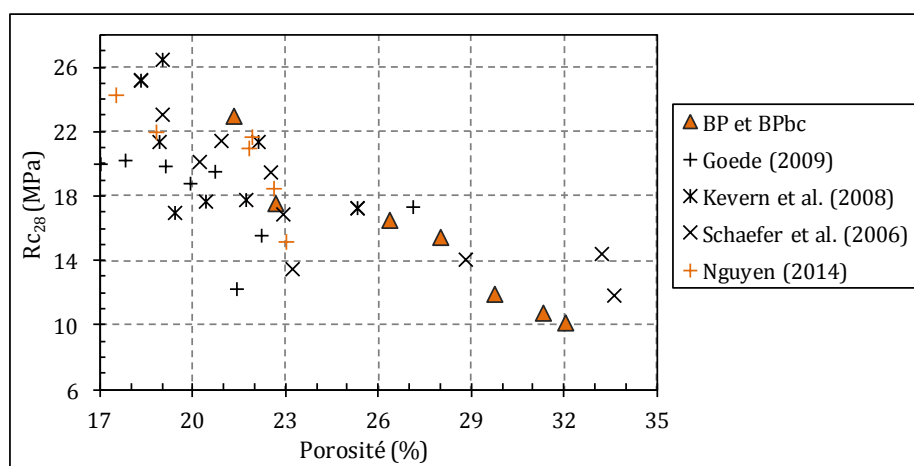


Figure 4-43 : Relation entre la résistance en compression et la porosité des bétons poreux

Ce graphique vérifie la relation la porosité/compacité et les propriétés mécaniques des bétons. Les coquilles concassées jouent juste un rôle modificateur de la compacité granulaire.

Comme il a été mis en évidence pour les bétons compacts, la formation des hydrates dans la pâte cimentaire à la surface des coquilles concassées ne présente pas de perturbations minéralogiques notoires. Des hydrates de type C-S-H ainsi que de la portlandite sont visibles sur la Figure 4-44 et sur la Figure 4-45. La pâte cimentaire hydratée des bétons poreux montre une quantité significativement supérieure de cristaux de portlandite par rapport aux bétons compacts.

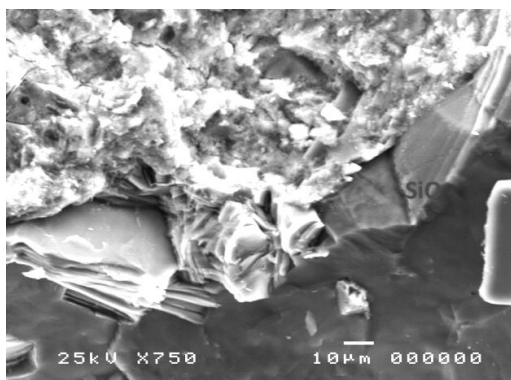


Figure 4-44 : Observation MEB des hydrates à l'interface d'un granulat naturel du BP-0

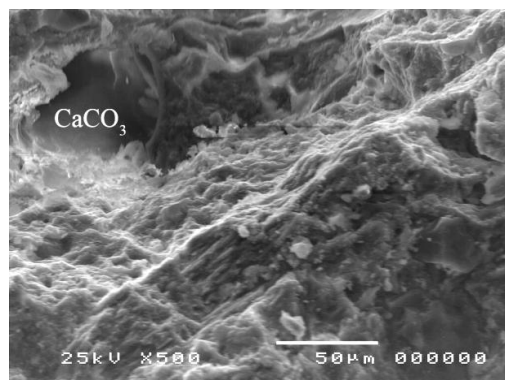


Figure 4-45 : Observation MEB des hydrates à l'interface d'une coquille concassée du BP-40

4.5.2 Module d'élasticité

La Figure 4-46 contient à titre d'exemple les courbes contrainte-déformation de chaque type de béton sans et avec 40 % de coquilles concassées lors de l'essai de compression. Celles-ci présentent un segment concave vers le haut au début du chargement qui est dû à la fermeture de petites fissures de retrait préexistantes dans le béton au moment du chargement (Neville, 2000). Ensuite, une partie linéaire apparaît en raison de l'application de la charge à une vitesse égale à 0,6 MPa.s⁻¹. Pour une vitesse plus faible, nous aurions eu une concavité vers le bas. Nous observons déjà que la déformabilité des bétons avec coquilles est supérieure à celle des bétons sans coquille.

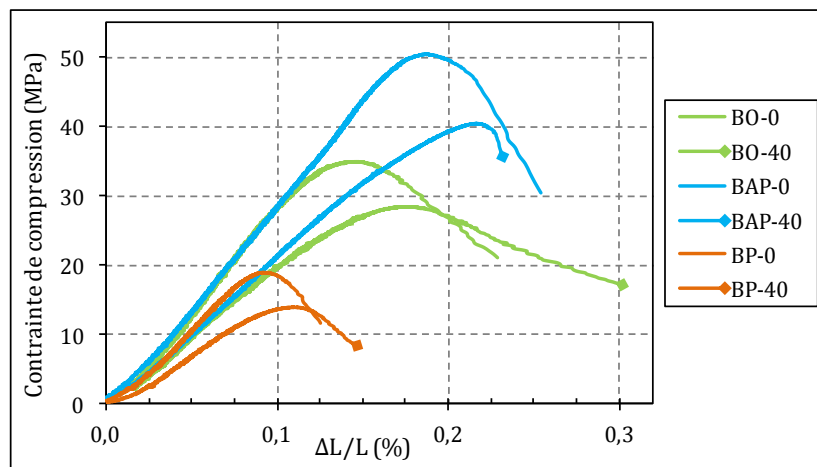


Figure 4-46 : Courbe contrainte-déformation en compression des bétons

Le module d'élasticité est calculé à partir de la pente de la zone linéaire mentionnée ci-dessus (Figure 4-47). En comparant les résultats du module d'élasticité avec la résistance en compression des bétons, nous observons que ceux-ci sont cohérents (Figure 4-48) : une augmentation de la résistance du béton conduit à une diminution de leur déformabilité.

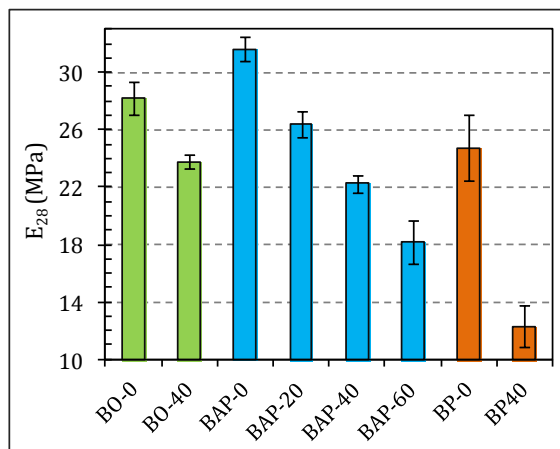


Figure 4-47 : Module d'élasticité des bétons à 28 jours (E_{28})

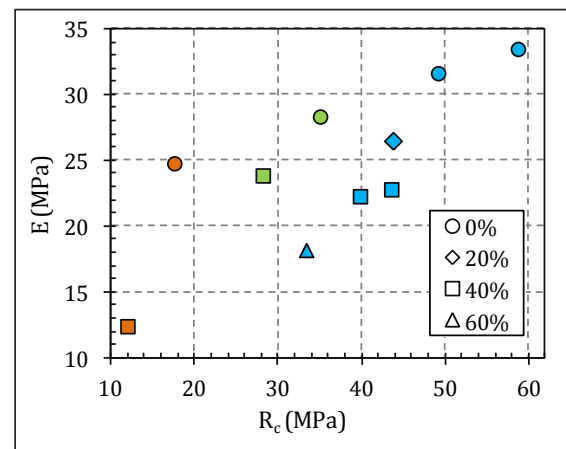


Figure 4-48 : Relation entre le module d'élasticité et la résistance en compression

Le module d'élasticité des bétons est généralement très sensible à la quantité et au type de granulat utilisé dans leurs formulations. Une teneur élevée en granulats diminue la quantité de pâte qui est plus déformable que ceux-ci. Par conséquent, une augmentation de la quantité de pâte cimentaire entraîne une diminution du module d'élasticité du béton. Les bétons auto-plaçants étudiés ont un dosage en fines plus élevé que les bétons ordinaires. Leur volume en pâte étant plus élevé, ils ont des modules d'élasticité inférieurs pour des résistances en compression équivalentes. Pour les bétons poreux, nous remarquons que la déformabilité est inférieure à celle des bétons compacts. Ceci peut être une conséquence du contact direct entre les granulats dans le béton. La pâte cimentaire joue uniquement un rôle d'entourage des vides inter-granulaires d'un squelette granulaire compacté. Cela confirme les relations entre la compacité du squelette granulaire (à la table à secousses par exemple) et la structure poreuse des bétons poreux.

En outre, les paramètres des granulats influencent aussi notablement la déformabilité des bétons tels que leur taille, leur texture, leur forme et leur microstructure. Afin d'analyser l'influence de la déformabilité des squelettes granulaires des bétons compacts, le modèle de Hashin (de Larrard, 1999) a été utilisé :

$$E = \frac{(1 + g)E_g + (1 - g)E_m}{(1 - g)E_g + (1 + g)E_m} E_m \quad (30)$$

où : g est le volume granulaire dans un volume de béton ; E_g , E_m et E sont respectivement les modules élastiques du granulat, de la matrice cimentaire et du matériau cimentaire. E_m a été obtenu par interpolation des données de de Larrard (1999) en prenant en compte l'air occlus et l'indice d'activité des fines calcaires (béton auto-plaçant). E_g a été obtenu linéairement par itération des modules d'élasticité des coquilles concassées afin d'approximer les résultats à ceux obtenus expérimentalement avec l'extensomètre.

La Figure 4-49 compare les résultats expérimentaux et modélisés du module d'élasticité. L'application de ce modèle, où la seule caractéristique intrinsèque des granulats prise en compte est leur déformabilité, conclut que le module d'élasticité propre des coquilles est 85 % inférieur (~12 GPa) à celui des granulats naturels (70-80 GPa). Ceci est en accord avec les essais de compression effectués par Taylor et Layman (1972) sur des fragments de coquilles de Pectinidés qui ont abouti à l'obtention d'un module d'élasticité de la coquille égal à 7,4 GPa.

Pour conclure, le module d'élasticité des bétons compacts diminue avec l'incorporation de coquilles concassées à cause de :

- la déformabilité des coquilles concassées : celles-ci sont plus déformables que les granulats naturels utilisés ;
- la concentration granulaire des bétons diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation de coquilles concassées ;
- l'air occlus augmente la porosité et par conséquent la déformabilité de la pâte.

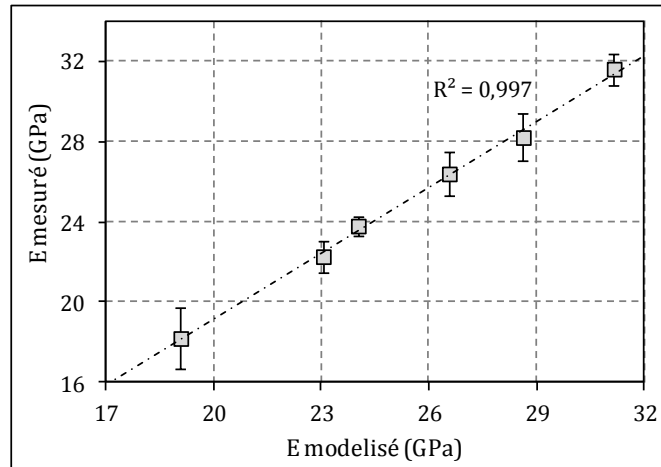


Figure 4-49 : Relation entre le module d'élasticité expérimental et modélisé à 28 jours des bétons compacts

Le module d'élasticité des bétons poreux diminue fortement avec l'incorporation des coquilles en raison de l'augmentation de la macroporosité. Celui du béton sans coquilles est égal à $24,8 \pm 2,4$ GPa et celui avec 40 % de coquilles concassées diminue à $12,3 \pm 1,5$ GPa.

4.5.3 Résistance en traction indirecte

La résistance en traction indirecte est, avec la résistance en compression, l'une des propriétés les plus importantes pour le calcul de structures en béton armé.

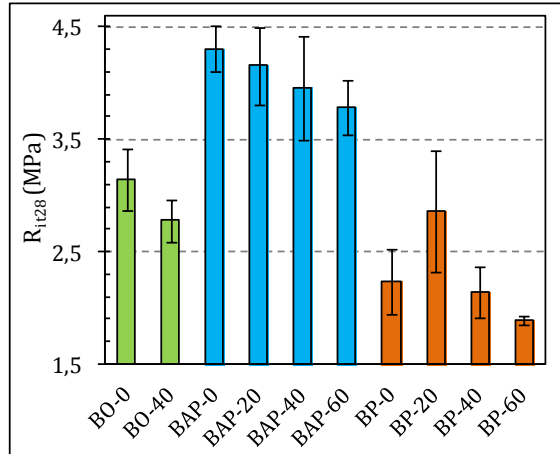


Figure 4-50 : Résistance en traction indirecte des bétons à 28 jours (R_{it28})

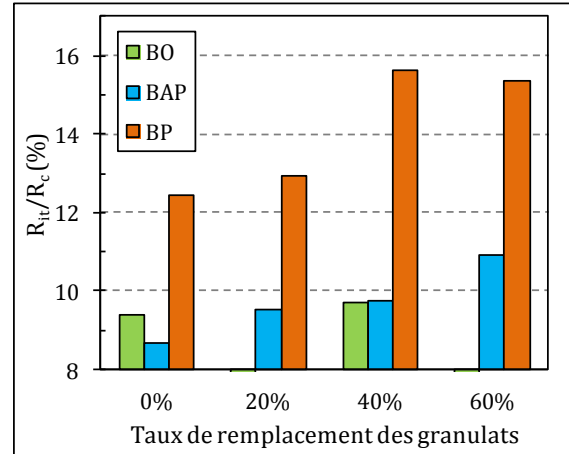


Figure 4-51 : Rapport R_{it}/R_c des bétons

Les résultats de résistance en traction indirecte à 28 jours R_{it28} des bétons étudiés sont récapitulés dans la Figure 4-50. Ceux-ci sont en cohérence avec les résistances en compression. En conséquence, dans la Figure 4-51, nous avons calculé le rapport entre ces deux propriétés mécaniques. Dans les bétons compacts (ordinaire et auto-plaçant), l'incorporation de coquilles concassées entraîne une diminution de la résistance en traction indirecte. Dans les bétons poreux, la résistance est liée à la compacité. Néanmoins, le rapport R_{it}/R_c augmente avec l'augmentation

du taux d'incorporation de coquilles concassées. Ceci est une conséquence de la forme des coquilles concassées (Mehta et Monteiro, 2006) et de la teneur en air occlus (Popovics, 1998).

4.6 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Dans cette partie, nous allons étudier la porosité accessible à l'eau et la perméabilité à l'eau des bétons. En effet, les propriétés mécaniques ont mis en évidence que la principale cause de la perte de résistances des bétons avec coquilles est l'augmentation de la quantité d'air occlus. En effet, cette augmentation entraîne une augmentation de la porosité totale. Bien qu'une porosité totale élevée tend à diminuer la durabilité des bétons vis-à-vis de la pénétration de substances agressives, Yang et al. (2010) et González et al. (2015) ont montré que les coquilles concassées diminuent la perméabilité des bétons par l'augmentation de la tortuosité des pores de la pâte cimentaire entre les particules de forme aplatie.

4.6.1 Porosité accessible à l'eau

La porosité du béton est une caractéristique très importante qui influence les propriétés de transfert et les propriétés mécaniques, surtout si les pores sont de grande taille et connectés (Miloud, 2005). La porosité comprend celle de la pâte cimentaire des bétons compacts. La porosité des bétons poreux est constituée d'une macroporosité autre que la porosité de la pâte cimentaire. La distinction de ces deux porosités est difficile dans ce type de béton et par conséquent, nous avons uniquement caractérisé la macroporosité (paragraphe 4.1.4).

La porosité accessible à l'eau (ϵ) a donc été déterminée uniquement pour les bétons ordinaires et auto-plaçants. Les mesures sont représentées dans la Figure 4-52 et la Figure 4-53, respectivement. La porosité accessible à l'eau des bétons compacts augmente avec l'augmentation du taux d'incorporation des coquilles concassées. Ceci peut être une conséquence de l'augmentation de la quantité d'air occlus et des dosages supérieurs en eau totale.

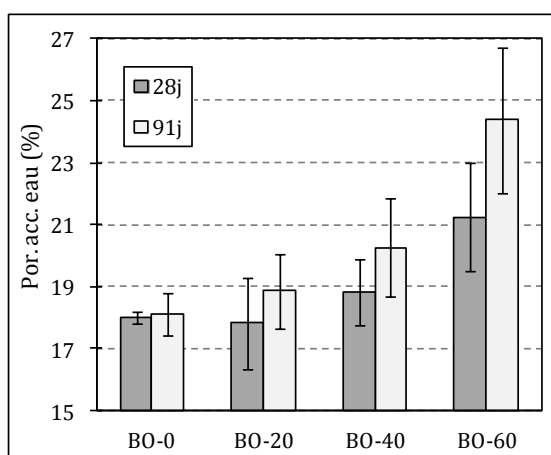


Figure 4-52 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) des bétons ordinaires (section centrale d'éprouvettes)

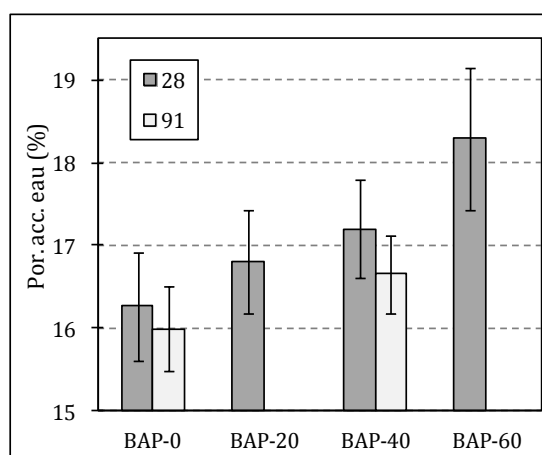


Figure 4-53 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) des bétons auto-plaçants

4.6.1.1 Béton ordinaire

Les formulations avec 0 et 20 % de coquilles ont une porosité à 28 jours similaire, de 18,0 et 17,8 % respectivement. Néanmoins, la porosité augmente à 19,2 et 21,4 % pour les formulations avec 40 et 60 % de coquilles respectivement. La porosité du BO-0 ne diminue pas significativement entre 28 et 91 jours. Les mesures effectuées sur les bétons incorporant des coquilles concassées à 91 jours sont même plus élevées qu'à 28 jours. Il peut être noté que plus le taux d'incorporation augmente, plus la différence s'accroît : +5,4, +7,5 et +11,5 % pour 20, 40 et 60 % de coquilles respectivement. L'augmentation des résistances entre 28 et 91 jours devrait s'accompagner d'une diminution de la porosité entre ces 2 échéances. Ceci a pu être engendré par :

- une saturation incomplète des échantillons de béton à l'échéance de 28 jours (Rucker-Gramm et Beddoe, 2010 ; Cuadrado-Rica et al., 2014). Néanmoins, le protocole d'essai utilisé à 91 jours a été le même ;
- une imperméabilité à l'eau des bulles d'air entraînées par les substances organiques solubles de coquilles concassées. Ceci a aussi été remarqué dans l'étude sur mortiers.

Quoiqu'il en soit, les résultats à 91 jours sont considérés comme plus représentatifs que ceux à 28 jours pour la comparaison avec le reste des essais de durabilité.

Comme chaque éprouvette cylindrique de béton a été coupée en trois tranches pour la mesure de la porosité, sa distribution verticale a été déterminée (Figure 4-54). La distribution de la porosité est linéaire et augmente de la tranche inférieure à la tranche supérieure des cylindres en raison du mode de compactage. En effet, l'efficacité de la vibration diminue en fonction de la distance par rapport au point d'application de cette vibration. De plus, les échantillons contenant des coquilles concassées ont une plus grande variation de la porosité tout au long de leur hauteur. L'augmentation de la viscosité des bétons avec l'incorporation des coquilles absorbe une quantité plus importante de l'énergie appliquée.

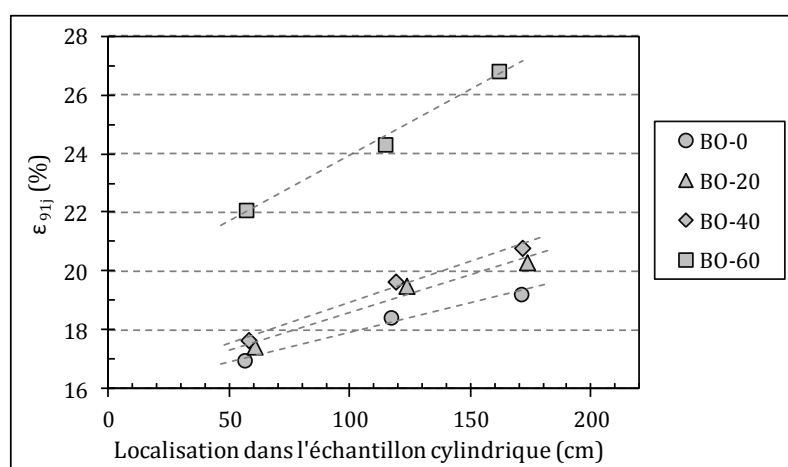


Figure 4-54 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) des bétons ordinaires selon la position dans l'éprouvette

4.6.1.2 Béton auto-plaçant

La porosité accessible à l'eau des bétons auto-plaçant est homogène dans les éprouvettes cylindriques. L'incorporation de coquilles concassées augmente la porosité, de $16,3 \pm 0,7\%$ pour BAP-0 jusqu'à $18,3 \pm 0,9\%$ pour BAP-60.

Les mesures effectuées sur ce type de béton montrent une diminution de la porosité accessible à l'eau de 2 à 3 % entre 28 et 9 jours. L'entraînement des bulles d'air imperméables à l'eau n'a pas été mis en évidence dans ce type de béton.

4.6.1.3 Porosité accessible à l'eau et masse volumique

La mesure de la porosité accessible à l'eau permet de déterminer la masse volumique apparente sèche des bétons (ρ_d). A partir du graphe de la Figure 4-55, on confirme que pour chaque type de béton compact il existe une relation entre ces deux propriétés, le béton ordinaire étant plus dense que le béton auto-plaçant en raison d'un dosage supérieur en granulats.

4.6.1.4 Porosité accessible à l'eau et propriétés mécaniques

Après avoir mis en relation la porosité théorique de la pâte cimentaire et la résistance en compression, la Figure 4-56 lie la porosité accessible à l'eau à la résistance en compression. La relation n'est pas linéaire mais garde une tendance logique entre les deux types de bétons, ordinaire et auto-plaçant.

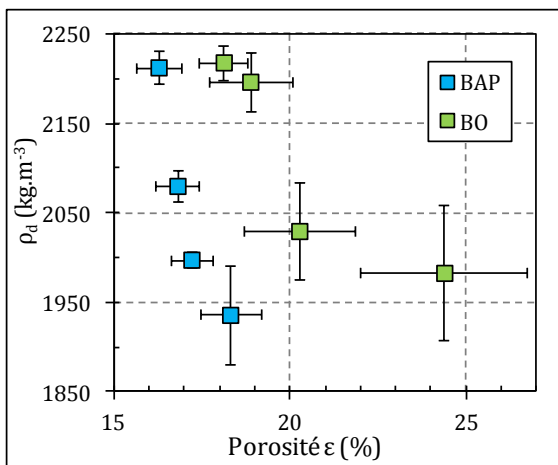


Figure 4-55 : Relation entre la porosité accessible à l'eau et la masse volumique apparente sèche

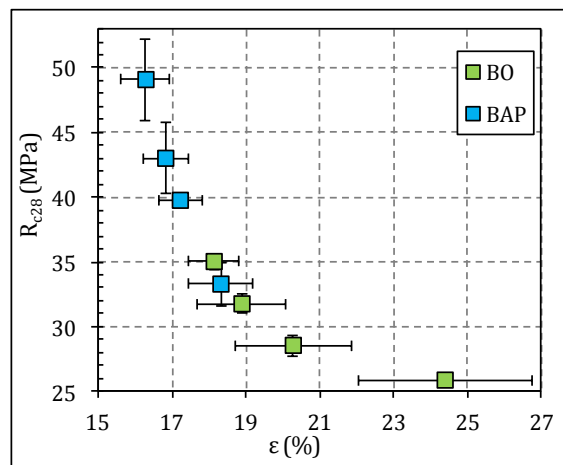


Figure 4-56 : Relation entre la porosité accessible à l'eau et la résistance en compression

4.6.2 Perméabilité à l'eau

Aujourd'hui, il n'existe aucune méthode reconnue pour caractériser la structure poreuse des bétons et la relier aux propriétés de durabilité. Cependant, plusieurs études expérimentales ont montré que la perméabilité du béton est une excellente mesure de la résistance à la pénétration des agents agressifs. Elle a été déterminée à partir de la mesure de la profondeur de pénétration

de l'eau sur une section située à 7 cm de la base des éprouvettes cylindriques. Le coefficient de perméabilité à l'eau des bétons compacts étudiés est indiqué sur la Figure 4-57.

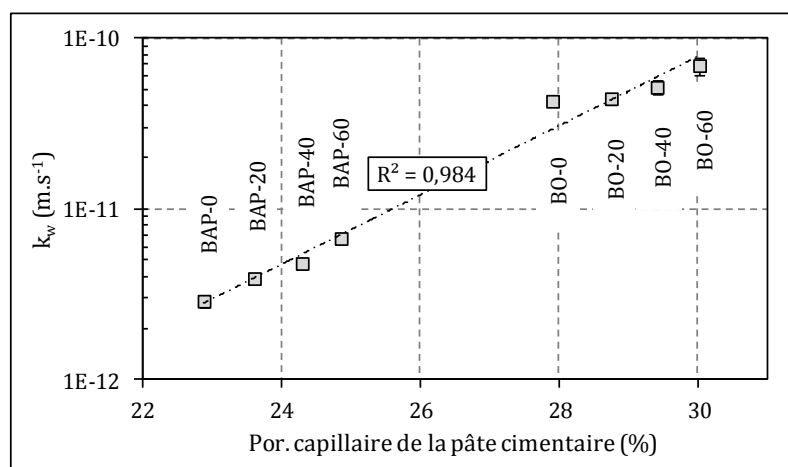


Figure 4-57 : Coefficient de perméabilité à l'eau (k_w) des bétons compacts en fonction de la porosité capillaire de leur pâte cimentaire

La perméabilité à l'eau des bétons ordinaires est supérieure à celle des bétons auto-plaçants. La pénétration d'eau lors de cet essai se produit principalement dans les pores capillaires. La quantité de pâte des bétons auto-plaçants est supérieure mais la porosité capillaire de leur pâte cimentaire est inférieure. L'incorporation de coquilles concassées ne fait qu'augmenter cette porosité en raison d'un dosage supérieur en eau totale. Ces résultats montrent une nouvelle fois que l'air occlus généré par l'incorporation de coquilles concassées n'est pas accessible à l'eau. C'est pour cela que Yang et al. (2010) et González et al. (2015) trouvent une amélioration de la perméabilité à l'eau des bétons avec l'incorporation de coquilles.

4.7 BILAN

L'incorporation de coquilles concassées dans le béton ordinaire et dans le béton auto-plaçant a engendré des teneurs imprévisibles en air occlus non négligeables (jusqu'à 9%). Ceci a un effet sur la composition réelle des bétons qui se répercute principalement sur ses propriétés mécaniques. La teneur en air est liée à la compacité du squelette granulaire et au dosage en pâte cimentaire. Les bulles d'air formées sont sphériques, probablement à cause de la diminution de la tension superficielle de la pâte cimentaire des bétons, conséquence du relargage de substances organiques solubles provenant des coquilles concassées.

L'incorporation de coquilles concassées dans le béton poreux modifie sa structure macroporeuse en fonction de la compacité du squelette granulaire et de la teneur en pâte cimentaire.

L'ouvrabilité des bétons compacts est notablement réduite avec l'incorporation de coquilles concassées. L'affaissement des bétons ordinaires est réduit à cause, par ordre d'importance, de la

diminution de la masse volumique, des propriétés tensioactives de la pâte cimentaire et de la géométrie des coquilles concassées (forme et taille).

L'incorporation de coquilles concassées entraîne des retards de prise du ciment qui augmentent avec le taux d'incorporation. Ces retards semblent être liés aux substances organiques solubles de coquilles concassées. Cependant, l'hydratation à long terme des bétons avec coquilles concassées peut être améliorée en raison de l'utilisation d'un rapport e_t/c supérieur.

Les analyses microstructurales effectuées sur les bétons avec coquilles concluent que l'incorporation des coquilles favorise le développement des hydrates de type C-S-H et de la portlandite plutôt que la formation des aluminates hydratées. De l'ettringite est uniquement retrouvée dans le béton poreux sans coquille.

L'air occlus est la principale cause de la perte de résistance des bétons avec coquilles concassées. Néanmoins, la correction du dosage en eau pour compenser l'absorption d'eau des coquilles concassées ne semble pas être le moyen le plus efficace pour compenser la perte d'ouvrabilité car l'augmentation du dosage en eau entraîne une diminution significative des propriétés mécaniques. Ceci peut être aussi la cause d'une augmentation plus faible des propriétés mécaniques au-delà de 28 jours avec l'incorporation de coquilles. Dans les bétons poreux, la résistance est fonction de leur macroporosité.

Le module d'élasticité des bétons diminue avec l'incorporation de coquilles concassées car la déformabilité de celles-ci est supérieure à celle des granulats naturels utilisés. Dans les bétons compacts, l'augmentation de la teneur en pâte diminue le module d'élasticité. Dans les bétons poreux, le module d'élasticité est supérieur car l'arrangement du squelette granulaire correspond à celui de l'essai de compacité : les granulats et coquilles concassées sont en contact direct.

Le rapport R_{it}/R_c des bétons augmente avec l'incorporation de coquilles concassées.

La porosité accessible à l'eau augmente avec l'incorporation de coquilles concassées en raison d'un dosage supérieur en eau totale et d'une augmentation de la teneur en air occlus. Néanmoins, les bulles d'air entraînées par les substances organiques solubles de coquilles sont moins perméables à l'eau.

5 COMPORTEMENT DES BÉTONS POUR RÉCIFS ARTIFICIELS

Un autre objectif de ces travaux de recherche est l'étude du comportement des bétons pour une utilisation en tant que récifs artificiels. L'immersion de matériaux cimentaires dans le milieu marin peut déclencher l'établissement et la fixation d'organismes ; on appelle cela « effet récif ». Cette colonisation qui peut avoir un effet sur la durabilité des matériaux cimentaires est rarement prise en considération (Mehta, 2005). En effet, certains auteurs ont souligné l'effet barrière face aux agents agressifs (Pickering, 1996) tandis que d'autres ont observé des dégradations physico-chimiques due à l'activité biologique des organismes colonisant des substrats cimentaires (Sánchez-Silva et Rosowsky, 2008 ; Jayakumar et Saravanane, 2012).

Les différents types et compositions des bétons précédemment étudiés ont servi à réaliser des expériences d'immersion en milieu marin et à élaborer un récif artificiel pilote. Dans ce chapitre, nous allons donc caractériser leur comportement à travers l'identification et la description des processus de colonisation, l'évolution de leur microstructure, leur durabilité vis-à-vis de la pénétration des ions Cl⁻ et des ions sulfates ainsi que l'évolution de leurs propriétés mécaniques en fonction des différentes conditions expérimentales d'immersion.

5.1 COLONISATION DES BÉTONS IMMERGÉS

Dans le cadre du projet RECIF, six expériences d'immersion dans la Manche (Claquin et al., 2015 ; Feunteun et Danetn, 2015 ; Foveau et al., 2015) ont été réalisées pour identifier les processus de colonisation ainsi que pour identifier les caractéristiques des substrats cimentaires de type béton permettant un meilleur développement biologique.

5.1.1 Sites d'immersion et bétons immergés

Sur les six expériences d'immersion réalisées, trois ont été effectuées dans des sites marins (conditions non contrôlées) et trois dans des mésocosmes (conditions contrôlées).

Les premières ont été réalisées par les unités de recherche M2C et BOREA (Unicaen) et par la Station de Biologie Marine de Dinard (CRESCO-MNHN) à différents emplacements en Normandie (2) et en Bretagne (1) (Tableau 5-1). Des blocs de béton poreux avec trois formulations différentes (BP_{bc}-0, BP_{bc}-40A et BP_{bc}-40B ; Tableau 5-2) ont été immergés avec pour objectifs :

- comparer la colonisation de plusieurs substrats de béton poreux de différentes compositions et porosités,
- inventorier la flore et la faune développées sur ces bétons.

Tableau 5-1 : Expériences en sites marins (conditions non contrôlées)

	ZI-L	ZS-B	ZS-S
Zone d'immersion	Intertidale, Luc-sur-Mer	Subtidale, Bernières-sur-Mer	Subtidale, Saint-Malo
Unité de Recherche	M2C	BOREA	CRESCO
Durée	mars-déc. 2014 (9 mois)	avril-août 2014 (4 mois)	juil. 2014-janv. 2015 (6 mois)
Profondeur	Zone de marnage	4-10 m	5 m

Les expériences en mésocosme (conditions contrôlées) ont été effectuées dans la Station Marine (SM) du CREC (Unicaen) avec l'eau de mer prélevée sur l'estran à Luc-sur-Mer. Trois types de bétons ont été étudiés (ordinaire, auto-plaçant et poreux) sans et avec 40 % de coquilles concassées (Tableau 5-2). Les expériences sont :

- SM-1 : des éprouvettes cylindriques Ø11x22 cm ont été immergées de juin 2014 à mars 2015 (9 mois) dans un bassin de 50 cm de profondeur contenant de l'eau de mer non traitée et renouvelée (Figure 5-1). Le bassin se situant à l'intérieur de la station marine, la lumière pénètre par une fenêtre située à l'extrémité du bassin ;

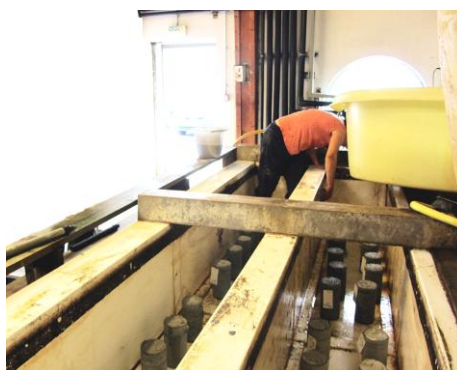


Figure 5-1 : Expérience SM-1

- SM-2 : des pavés ont été immergés dans des bacs avec de l'eau de mer filtrée et renouvelée. Ils ont été placés dans une serre permettant un ensoleillement naturel (Figure 5-2) ;
- SM-3 : des pavés ont été immergés dans des bacs avec de l'eau de mer filtrée et renouvelée avec un contrôle de la température et de la lumière (Figure 5-3).



Figure 5-2 : Expérience SM-2



Figure 5-3 : Expérience SM-3

Tableau 5-2 : Caractéristiques des bétons immergés

Expériences		Teneur en coquilles (%/kg.m ⁻³)	Teneur en ciment (kg.m ⁻³)	Macroporosité (%)
Conditions non contrôlées : ZI-L, ZS-B, ZS-S	BP _{bc} -0	0/0,0	249,5	22,2
	BP _{bc} -40A	40/575,7	261,7	23,6
	BP _{bc} -40B	40/584,8	233,9	24,7
Conditions contrôlées : SM-1 (cylindres), SM-2, SM-3 (pavés)	BP-0	0/0,0	286,4	18,6
	BP-40	40/623,2	271,0	20,8
	BO-0	0/0,0	361,3	0,7
	BO-40	40/635,3	375,5	4,8
	BAP-0	0/0,0	358,1	2,0
	BAP-40	40/539,6	351,8	4,5

5.1.2 Paramètres physico-chimiques et biologiques de l'eau de mer

Les paramètres environnementaux de l'eau de mer de Luc-sur-Mer sont analysés tout au long de l'année par le Service d'Observation du Milieu Littoral (SOMLIT, INSU-CNRS, Luc-sur-Mer). Les paramètres du site marin de Bernières-sur-Mer ont été mesurés pendant la période allant de janvier à juillet 2014 pour les comparer à ceux de Luc-sur-Mer (Claquin et al., 2015). Les paramètres du site marin de Saint-Malo n'ont pas été mesurés.

5.1.2.1 Luc-sur-Mer

L'analyse des mesures des paramètres physico-chimiques et biologiques de l'eau de mer sur le site de Luc-sur-Mer, présentées sur la Figure 5-4, montre (SOMLIT, 2015) :

- une augmentation de la température de la mer pendant le printemps jusqu'au mois d'août (température maximale égale à 20 °C) et une diminution pendant l'automne jusqu'à la fin de l'hiver (température minimale égale à 5,9 °C) (Figure 5-4.a) ;
- une teneur en sels minéraux dissous plutôt stable pendant la période d'étude de : $32,2 \pm 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ (Figure 5-4.b) ;
- un pH variant entre 7,8 et 8,3 avec une évolution temporelle similaire à sa température (Figure 5-4.c). La salinité étant quasi-constante, le pH semble fortement dépendant de la température (Gieskes, 1969) ;
- la présence de matières en suspension (MES) qui influencent le développement biologique : d'un côté elles diminuent la pénétration de la lumière dans l'eau mais d'un autre côté elles peuvent transporter des nutriments. La teneur en MES augmente à partir du mois d'août 2014 jusqu'à des valeurs supérieures à 45 g.L^{-1} (Figure 5-4.d) ;
- une concentration en oxygène dissous liée à la température de l'eau (Figure 5-4.e) : la diminution de la température augmente la solubilité de l'oxygène ;
- la chlorophylle est le pigment photosynthétique des végétaux marins et terrestres autotrophes (Lefebvre et al., 2012). La concentration en chlorophylle dans l'eau de mer est l'indicateur de biomasse des algues et du plancton le plus utilisé. Elle est liée à l'activité biologique et est souvent utilisée pour estimer la production primaire. Les organismes qui la contiennent se trouvent à la base de la chaîne alimentaire et par conséquent sa concentration permet d'estimer le flux d'énergie et de carbone vers les compartiments du réseau trophique supérieurs. On constate une augmentation de l'activité biologique pendant le printemps jusqu'à l'automne, conséquence probable d'un ensoleillement plus important et d'une moindre turbidité de la colonne d'eau (Figure 5-4.f).

5.1.2.2 Bernières-sur-Mer

L'analyse des résultats des paramètres physico-chimiques et biologiques de l'eau de mer sur le site de Luc-sur-Mer et sur le site de Bernières-sur-Mer, présentés sur la Figure 5-5, montre que la concentration en chlorophylle, en MES et la biomasse zooplanctonique (ensemble des animaux présents flottant passivement dans l'eau de mer) sont moins importantes et ont une variation moindre à Bernières-sur-Mer qu'à Luc-sur-Mer. A l'inverse, la concentration en ammonium (NH_4) est plus élevée sur le site de Bernières-sur-Mer. NH_4 est un sel non toxique à des concentrations

faibles provenant des eaux usées domestiques qui peut être utilisé par les organismes de type algue comme source d'azote (N).

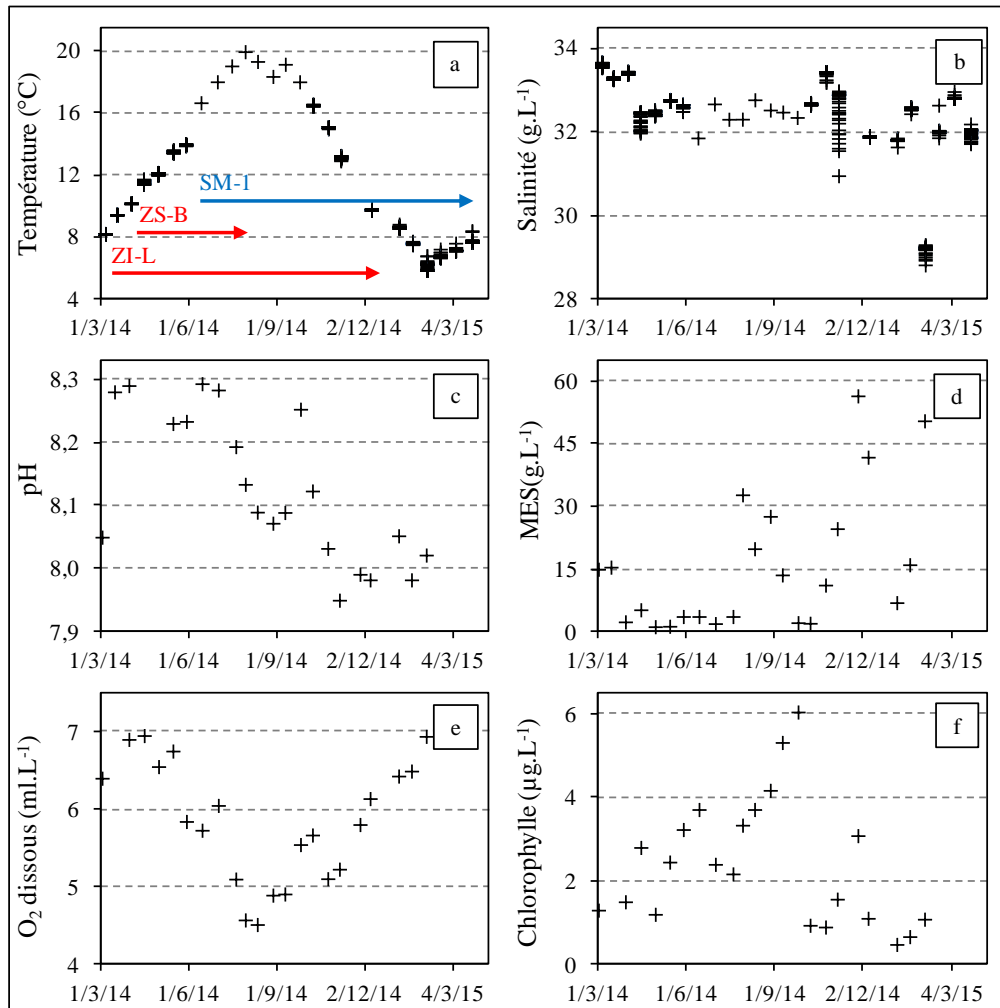


Figure 5-4 : Paramètres physico-chimiques et biologiques à Luc-sur-Mer (SOMLIT, 2015)

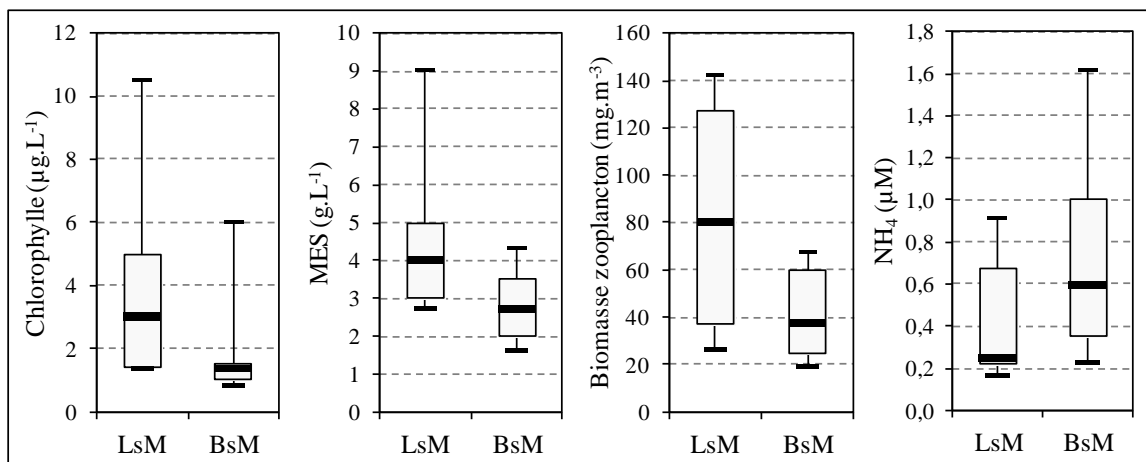


Figure 5-5 : Comparaison des paramètres physico-chimiques et biologiques de l'eau de mer de Luc-sur-Mer (LsM) et Bernières-sur-Mer (BsM) (Claquin et al., 2015)

5.1.3 Colonisation des bétons dans des sites marins (conditions non contrôlées)

5.1.3.1 Expérience en zone intertidale à Luc-sur-Mer, baie de Seine (ZI-L)

La colonisation des bétons immergés lors de cette expérience a été caractérisée par le suivi de la biodiversité d'espèces et par l'abondance. Celle-ci a été mesurée à travers le taux de recouvrement de la surface des bétons par les algues et par la densité faunique.

Les résultats montrent que la colonisation des bétons est présente dès le 2^{ème} mois d'immersion (Figure 5-6). A noter qu'en fonction de l'orientation des faces des blocs la colonisation varie. L'objectif du présent travail étant la détermination des propriétés générales des bétons, nous allons donc présenter les résultats moyens globaux correspondant à toutes les surfaces des blocs. Les organismes identifiés peuvent se classer en deux familles (Foveau et al., 2015) :

- organismes sessiles : c'est la flore et la faune fixées ou ancrées sur le béton. Ces organismes ont été identifiés et dénombrés par des inspections visuelles à l'aide d'un microscope optique après la récupération des blocs ;
 - les algues : les micro-algues, notamment des diatomées, sont les organismes qui développent le biofilm primaire sur les substrats immergés ; elles sont observées pendant les 2 premiers mois. Ensuite des macro-algues rouges, vertes et brunes se succèdent et se cumulent au cours du temps. La biodiversité algale à la fin de l'expérience était de 24 espèces (Figure 5-6). Le taux de recouvrement de la surface des blocs par les algues, déterminé par analyse d'images, augmente pendant les premières étapes de la colonisation (Figure 5-7) jusqu'à arriver au maximum pendant l'été (>90 %). Un tel taux de recouvrement de la surface des blocs semble limiter l'augmentation de la biodiversité pendant l'été ;
 - la faune : la biodiversité de la faune sessile augmente également avec le temps d'immersion jusqu'à 46 espèces à la fin de l'expérience (Figure 5-6). L'espèce pour laquelle le nombre d'individus est le plus important est le crustacé *Balanus crenatus* (14.367 ind.m⁻²) (Figure 5-8) qui coexiste avec d'autres espèces (<600 ind.m⁻²) telles que le mollusque *Mytilus edulis* (Figure 5-9), l'ascidie simple *Corella eumyota*, l'ascidie simple *Molgula*...
- organismes vagiles : ce sont des organismes placés près ou en contact avec le substrat mais capables de se déplacer. Ce cortège sessile a été identifié dans l'eau des bacs lors de la conservation des blocs en laboratoire (Foveau et al., 2015). Il est principalement composé d'annélides (40 %), d'arthropodes (39 %) et de mollusques (14 %).

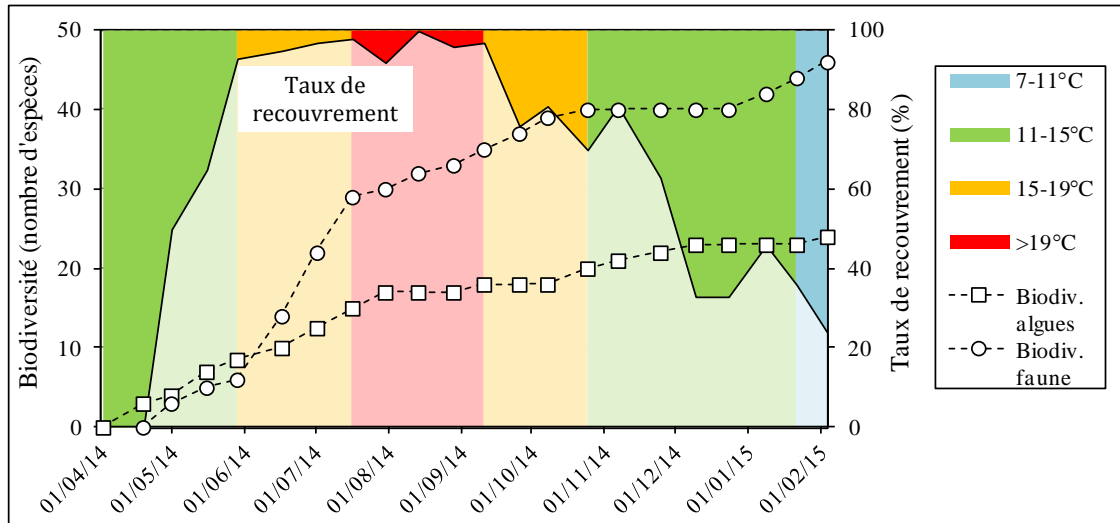


Figure 5-6 : Colonisation des blocs de l'expérience intertidale ZI-L (Foveau et al., 2015)

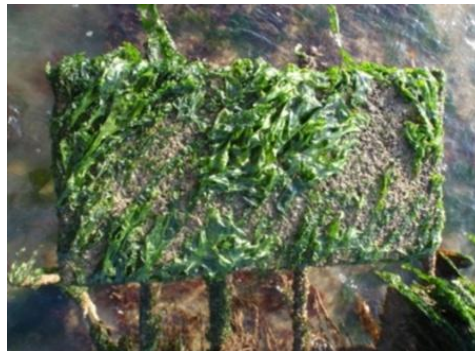


Figure 5-7 : Recouvrement de la surface des bétons par des algues (Foveau et al., 2015)

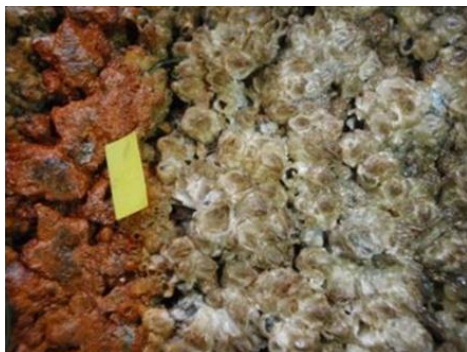


Figure 5-8 : Crustacé *Balanus crenatus* (Foveau et al., 2015)



Figure 5-9 : Mollusque *Mytilus edulis* (Foveau et al., 2015)

Les analyses statistiques (ANOVA et tests de Tukey) réalisées à l'aide du logiciel R sur les données collectées (Foveau et al., 2015) montrent que :

- il y a des différences significatives de la biodiversité algale et florale entre les différentes dates de relevés mais qui sont indépendantes de la formulation des bétons poreux,
- il y a des différences significatives en termes d'abondance entre les différentes dates de relevés mais qui sont indépendantes de la formulation des bétons poreux.

Cette expérience a mis en évidence que la colonisation est similaire pour les trois formulations des bétons poreux étudiés. L'incorporation de coquilles concassées dans le squelette granulaire de ce type de béton n'influence pas la biodiversité ni l'abondance des organismes marins en ce qui concerne, d'un côté la présence d'un nouveau granulat (coquilles marines) et de l'autre côté la modification de la porosité. Concernant l'utilisation de coquilles concassées dans des bétons pour récifs artificiels, Walker et al. (2002) ont conclu également que la nature des granulats n'a pas d'influence significative sur la bio-réceptivité des substrats cimentaires. D'autre part, le fait d'avoir testé des formulations avec différentes teneurs en ciment n'a pas eu non plus d'influence significative sur la bio-réceptivité des bétons étudiés.

5.1.3.2 Expérience en zone subtidale à Bernières-sur-Mer (ZS-B)

Dans cette expérience, un suivi par plongée sous-marine a été réalisé à l'échéance de 4 mois (Claquin et al., 2015). Il a été constaté un début de colonisation par des macro-algues rouges, vertes et brunes (Figure 5-10) et par un biofilm à la surface des bétons, composé majoritairement de micro-algues. La nature de la faune sessile observée est similaire à celle trouvée dans l'expérience intertidale précédente. Par ailleurs, l'observation in situ a permis d'identifier une large variété de faune vagile allant des crustacés (Figure 5-11) aux poissons (Claquin et al., 2015). Ce suivi étant qualitatif, aucune conclusion n'a pas pu être tirée en ce qui concerne les différences de bio-réceptivité entre les différentes formulations de bétons poreux.

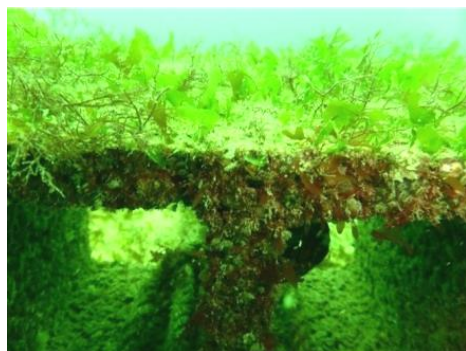


Figure 5-10 : Colonisation des bétons par des algues en ZS-B (Claquin et al., 2015)



Figure 5-11 : Crustacés habitant dans les creux des blocs en ZS-B (Claquin et al., 2015)

5.1.3.3 Expérience en zone subtidale à Saint-Malo (ZS-S)

Dans cette expérience, des suivis par plongée sous-marine ont été réalisés aux échéances de 2, 4 et 6 mois (Feunteun et Danetn, 2015). Il a été constaté une augmentation du taux de recouvrement de la surface des bétons par les algues et la faune avec le temps d'immersion : après 2 mois d'immersion, le taux de recouvrement était égal à 60 % ; à partir du 4^{ème} mois, les algues ont recouvert la totalité de la surface des bétons.

La biodiversité des bétons immergés a été évaluée à partir de l'identification d'espèces sur les photographies réalisées. La biodiversité totale augmente fortement pendant les 4 premiers mois

(Figure 5-12) et, au bout de 6 mois, 36 espèces différentes ont été identifiées. La biodiversité spécifique moyenne montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les formulations de bétons poreux immergés. La présence de coquilles concassées et la porosité des substrats cimentaires n'influencent pas leur bio-réceptivité.

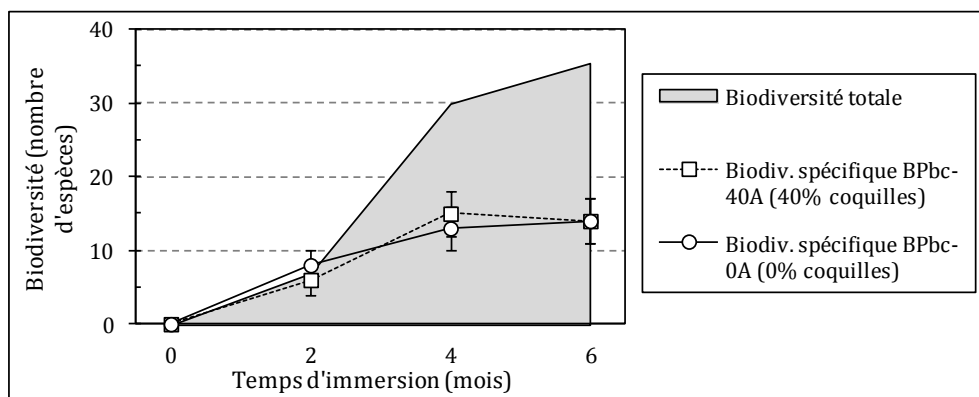


Figure 5-12 : Évolution temporelle de la richesse spécifique moyenne (Feunteun et Danetn, 2015)

5.1.4 Colonisation des bétons dans des mésocosmes (conditions contrôlées)

A la différence des expériences en sites marins (conditions non contrôlées), les expériences en mésocosmes ont été réalisées dans des milieux contrôlés dans lesquels on a pu faire varier des paramètres.

5.1.4.1 Expérience en mésocosme SM-1

Cette expérience d'une durée égale à 9 mois n'a pas permis de développement biologique ; les bétons n'ont pas été colonisés. Seules quelques diatomées ont pu être observées lors des derniers prélèvements (Figure 5-13). Différentes explications sont envisageables :

- le manque de lumière au-dessus du bassin dû au placement de bacs semi-translucides (Figure 5-1) et à la forte turbidité de l'eau de mer (non filtrée) ;
- la température de l'eau, trop froide pour le développement d'organismes : bien qu'au début de l'expérience la température ait été favorable à ce développement biologique, elle était inférieure à 13 °C pendant la deuxième moitié de l'expérience. Au début de l'expérience, la colonisation a pu être empêchée par une baisse à la surface des bétons.

5.1.4.2 Expérience en mésocosme SM-2

L'immersion des bétons dans ces mésocosmes a engendré leur colonisation par un biofilm marin primaire à leur surface. Celui-ci est composé de diatomées (micro-algues) et de cyanobactéries (Figure 5-14) (Claquin et al., 2015). Le développement des micro-algues et des bactéries au début de la colonisation sur un support est décrite comme étant un « biofilm transitoire » qui constitue la base des réseaux trophiques (Jesus et al., 2005). Ces biofilms préparent les substrats pour la

colonisation (Salaün, 2009). Le biofilm bactérien accélère le processus de minéralisation de la matière organique en transformant certains éléments comme l'azote et le phosphore en sels nutritifs à nouveau mobilisables (Salaün, 2009).



Figure 5-13 : Diatomée à la surface du béton auto-plaçant (U. Exeter)

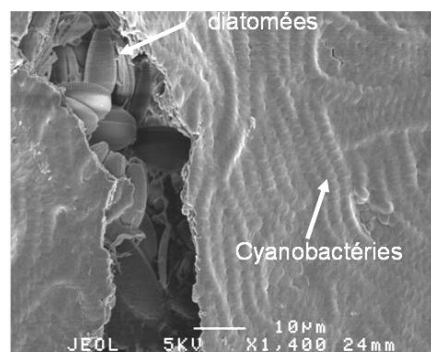


Figure 5-14 : Diatomées et cyanobactéries à la surface du béton poreux (Claquin et al., 2015)

La caractérisation de la formation du biofilm primaire a été réalisée par des mesures fluorimétriques des paramètres photosynthétiques (Annexe 5). En particulier, la mesure de la fluorescence de base (F0) constitue un indicateur de la biomasse (Claquin et al., 2015). La Figure 5-15 montre l'évolution de la biomasse chlorophyllienne F0 à la surface des bétons ordinaires et poreux. La biomasse apparaît entre les jours 4 et 7. Elle atteint un maximum après 20 jours pour l'ensemble des bétons puis elle décroît à partir du 30^{ème} jour. Cette diminution est associée à l'apparition des macro-algues ainsi qu'à la décoloration du biofilm. La température de l'eau, comprise entre 9 et 14 °C, ne semble pas avoir d'influence sur le développement biologique.

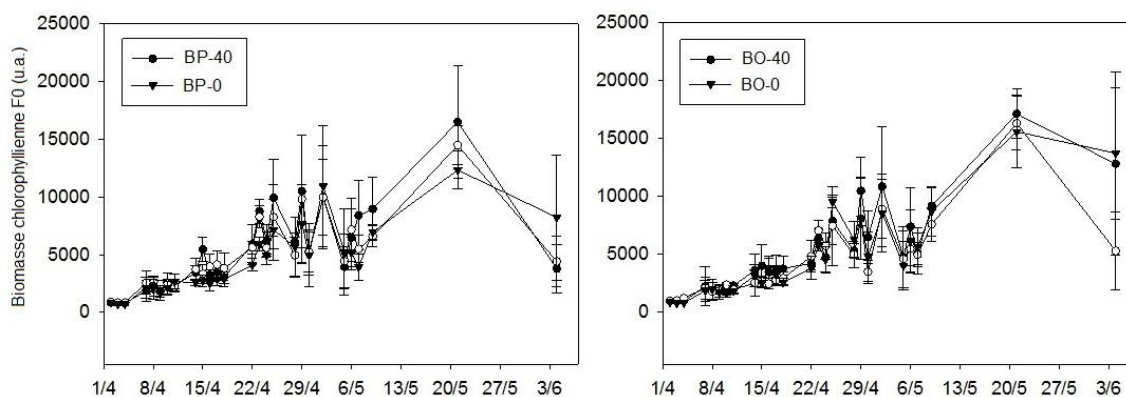


Figure 5-15 : Indice de la biomasse chlorophyllienne F0 (unités arbitraires) (Claquin et al., 2015)

Cette expérience a montré que la dynamique de formation des biofilms est globalement la même pour tous les types de bétons testés. Cependant, le béton poreux avec coquilles montre un niveau maximum de biomasse chlorophyllienne F0 significativement supérieur au béton poreux sans coquilles. Ce résultat peut être une conséquence de la méthode de mesure. La Figure 5-14 a montrée la présence des diatomées dans les anfractuosités de ce type de béton. Le béton poreux avec coquilles ayant une porosité supérieure au béton poreux sans coquilles, il peut comporter une quantité supérieure de biomasse.

5.1.4.3 Expériences en mésocosme SM-3

Pour ce type de mésocosme, deux expériences ont été réalisées pour étudier la colonisation des bétons par le biofilm marin. La première a permis d'étudier l'effet de la température de l'eau de mer et la deuxième a été effectuée à une température constante.

a. Effet de la variation de température

Des bétons ont été immergés pendant 3 mois avec une variation de la température allant de 12 à 23 °C. Les indices de biomasse chlorophyllienne F0 mesurés sur chaque type de pavé montrent que le biofilm se développe abondamment entre 18 et 23 °C et régresse pour une température inférieure à 15 °C (Figure 5-16).

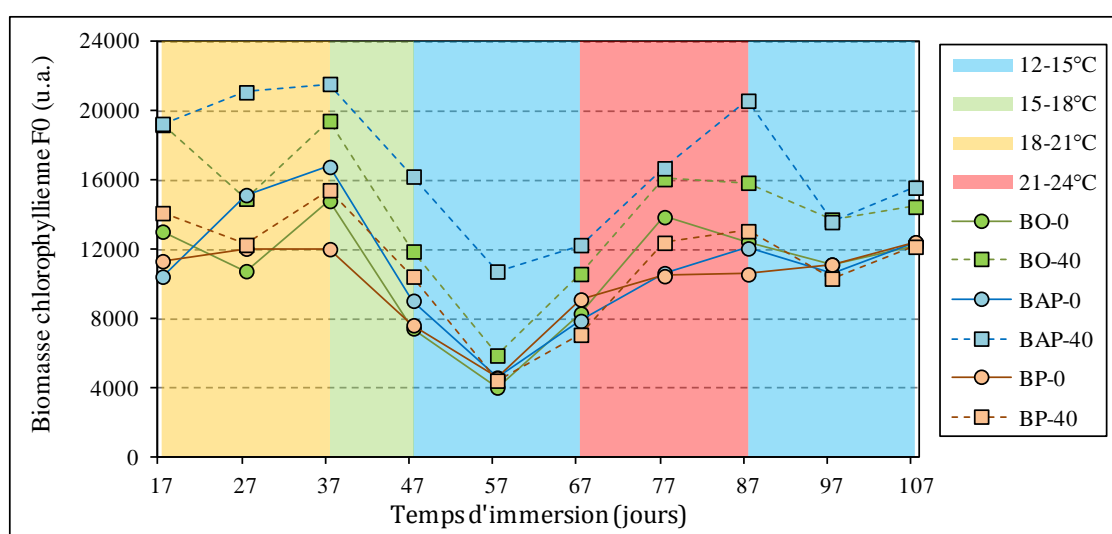


Figure 5-16 : Indice de la biomasse chlorophyllienne F0 (unités arbitraires) en fonction de la température de l'eau de mer filtrée (Claquin et al., 2015)

Le test non-paramétrique de Kruskal-Wallis effectué sur les données de la Figure 5-16 indique que la dynamique de colonisation (allure de la courbe) est significativement différente entre chaque type de béton (Claquin et al., 2015).

Pour comparer les mesures de biomasse, le test de comparaison multiple effectué montre que le béton auto-plaçant avec coquilles (BAP-40) présente une différence significative de biomasse chlorophyllienne F0 par rapport aux autres bétons. Le béton ordinaire avec coquilles (BO-40) montre le développement d'une biomasse similaire occasionnellement.

b. Colonisation à température constante (18°C) avec et sans érosion marine

Étant donné que la température de la Manche ne dépasse que rarement une température de 20 °C, un suivi de colonisation par le biofilm marin primaire a été réalisé à une température constante de 18 °C.

Le suivi de la biomasse chlorophyllienne (Figure 5-17) montre le même profil de colonisation pour tous les bétons. L'indice de biomasse est compris entre 0,9 et 1,5 x10⁴ u.a. pour les bétons

compacts et entre $0,9$ et $1,4 \times 10^4$ u.a. pour les bétons poreux. De plus, les formulations incorporant des coquilles montrent une augmentation de la biomasse chlorophyllienne initiale plus rapide au cours des 20 premiers jours d'immersion. A partir du 40^{ème} jour, le développement de la biomasse est similaire à la surface des bétons avec et sans coquilles.

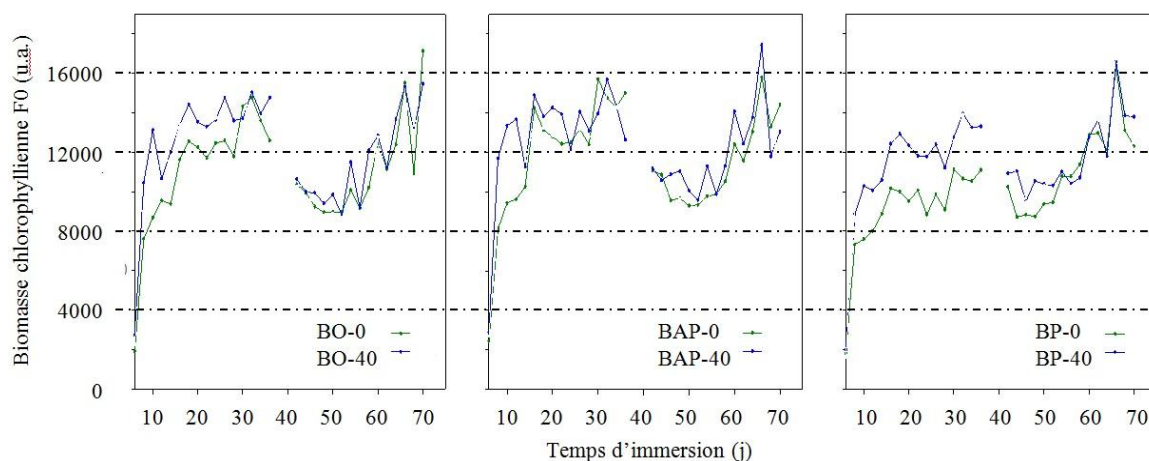


Figure 5-17 : Indice de la biomasse chlorophyllienne F_0 (unités arbitraires) dans l'eau filtrée à 18°C (Claquin et al., 2015)

Par ailleurs, la capacité photosynthétique des biofilms a été mesurée à partir des mesures de fluorescence (Annexe 5) (Claquin et al., 2015). La capacité photosynthétique maximale $rETR_{max}$ est similaire pour tous les bétons après 30 jours d'immersion (Figure 5-18). Après 60 jours d'immersion, les bétons poreux ont une capacité photosynthétique significativement supérieure à celle des bétons compacts.

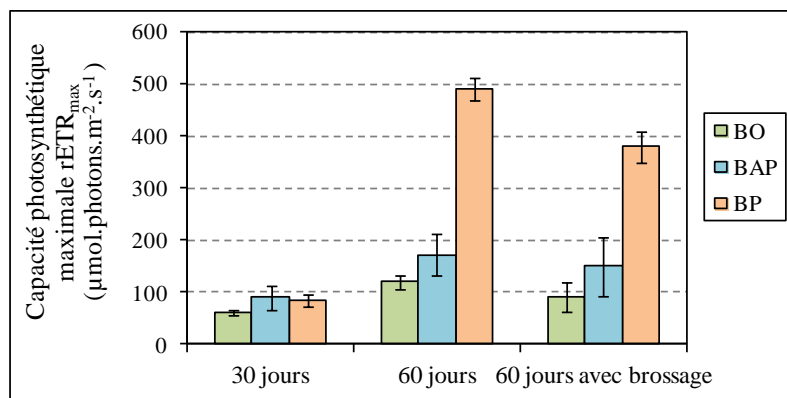


Figure 5-18 : Capacité photosynthétique maximale $rETR_{max}$ des bétons en SM-3 (Claquin et al., 2015)

En parallèle, des bétons ont été brossés pour simuler l'érosion marine des substrats immergés en conditions réelles. Les mesures de capacité photosynthétique des biofilms formés montrent une légère diminution par les trois types de béton (Figure 5-18).

5.1.5 Bilan des suivis de bio-réceptivité

Cette étude avait pour objectif de caractériser la bio-réceptivité des bétons. Pour cela, deux types de sites d'immersion ont été testés : des sites marins (conditions non contrôlées) et des mésocosmes (conditions contrôlées). Les expériences réalisées ont mis en évidence que les conditions d'essais, notamment la lumière et la température de l'eau, constituent des paramètres critiques pour le développement des organismes marins. Les expériences en mésocosmes ont permis d'étudier la première étape de colonisation des substrats : la formation du biofilm primaire (Figure 5-19.A). Les expériences dans les sites marins montrent une colonisation plus avancée avec la présence des macro-algues à temps équivalent (Figure 5-19.B). Avec une température de l'eau de mer de 16-20 °C, le conditionnement du substrat cimentaire des bétons par le biofilm marin, potentiellement associé à la diminution du pH en surface, peut avoir une durée comprise entre 1 et 2 mois. Ensuite il est possible d'observer le développement des macro-algues et de la faune sur la surface des matériaux immergés.

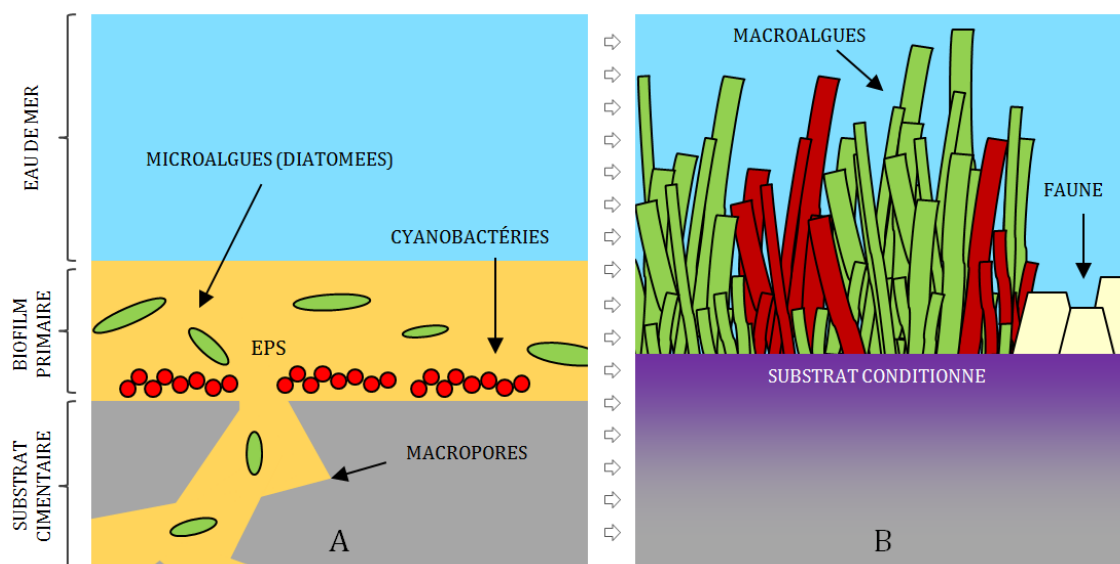


Figure 5-19 : Représentation schématique de la colonisation des bétons en milieu marin : A-Formation du biofilm primaire (micro-algues et cyanobactéries noyées dans une matrice extracellulaire composée de substances polymères EPS) et conditionnement de la surface ; B-Développement des macro-algues et de la faune (sans échelle)

La caractérisation du biofilm primaire a été réalisée par des mesures fluorimétriques permettant de quantifier la biomasse chlorophyllienne et sa capacité photosynthétique. La colonisation par des macro-algues et par la faune a été caractérisée par la biodiversité (identification d'espèces) et par l'abondance ou par le taux de recouvrement de la surface des bétons (quantification de la colonisation).

Dans des conditions d'essai favorables, le biofilm peut se former à la surface des bétons après quelques jours d'immersion. La biomasse chlorophyllienne de celui-ci augmente avec le temps jusqu'à se stabiliser ou diminuer en fonction de la prolifération des macro-algues. La capacité

chlorophyllienne continue à augmenter avec le temps d'immersion en raison du développement des macro-algues. Celles-ci, ainsi que la faune fixée, se développent jusqu'au recouvrement total de la surface des bétons immergés. Ceci est accompagné d'une augmentation de leur biodiversité.

Ces suivis n'ont pas mis en évidence de différence significative sur le processus de colonisation des trois types de bétons étudiés, avec ou sans coquilles. Cependant, les bétons poreux ont montré une capacité photosynthétique plus importante que celle des bétons compacts, notamment grâce au développement des micro-algues dans les macropores de ce type de béton.

5.2 ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DES BÉTONS

Les éprouvettes des trois types de bétons, avec et sans coquilles, immergées dans le mésocosme SM-1, ont été étudiées du point de vue de leur microstructure afin d'analyser les transformations produites dans ce milieu. Étant donné que ces bétons n'ont pas été fortement colonisés (paragraphe 5.1.4.1), les transformations sont principalement dues aux sels présents dans l'eau de mer.

5.2.1 Excroissances verticales

Les bétons poreux sans coquilles sont affectés par précipitation d'excroissances dès les premiers jours d'immersion (Figure 5-20). Leur croissance est verticale avec des tortuosités occasionnées probablement par les courants. L'intérieur de ces excroissances est creux (Figure 5-21) et leur extrémité est fermée. En revanche, les bétons poreux incorporant des coquilles ne présentent pas ce type de précipitation ; ils présentent juste un dépôt superficiel de sédiments marins fins.

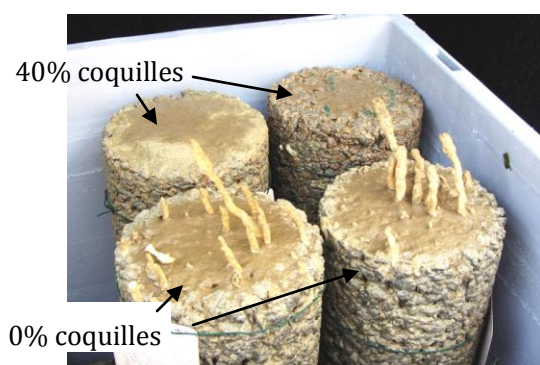


Figure 5-20 : Excroissances dans les bétons poreux sans coquilles

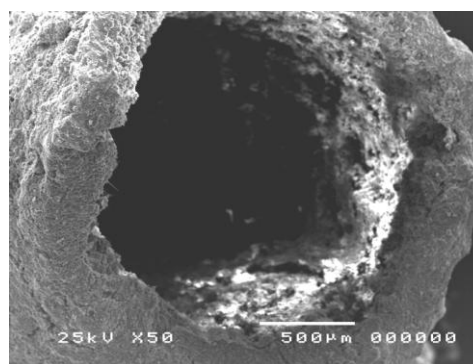


Figure 5-21 : Observation MEB de la section transversale des précipités (U. Exeter)

En collaboration avec l'Université d'Exeter, on a effectué des analyses microstructurales sur les bétons pour caractériser les excroissances et identifier la cause de leur absence avec l'incorporation de coquilles. Les résultats sont présentés ci-après.

5.2.1.1 Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX)

L'analyse semi-quantitative par DRX des excroissances révèle une composition de nature multiple. Plusieurs minéraux sont identifiés (Tableau 5-3) : l'aragonite/calcite est le composant majoritaire ; la brucite, l'alite et la muscovite ont été également identifiés :

- l'**aragonite** CaCO_3 est le minéral le plus stable dans l'environnement marin. Il se trouve à la surface des bétons sous forme de cristaux en forme d'aiguille (Mehta, 2005 ; Palin et al., 2015). La **calcite** CaCO_3 peut être aussi retrouvée sous forme de cristaux rhomboédriques mais la concentration d'ions Mg^{2+} de l'eau de mer favorise la précipitation de l'aragonite (Palin et al., 2015) ;
- la **brucite** $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forme par échange ionique de l'ion Ca^{2+} de la portlandite avec l'ion Mg^{2+} . Les minéraux de brucite se déposent souvent dans les pores de la pâte cimentaire des matériaux immergés, ainsi que dans une couche distincte au-dessous de la couche externe d'aragonite (Buenfeld et Newman, 1986) ;
- la présence d'**alite** (C_3S), de **muscovite** (mica), de **halite** (NaCl , eau de mer) et de **dolomite** (carbonate double Ca^{2+} , Mg^{2+}) est probablement une conséquence des particules de ciment anhydre et des granulats qui ont pu polluer les échantillons analysés.

Tableau 5-3 : Analyse semi-quantitative DRX des excroissances (M : majeur ; m : mineur ; t : trace)

Minéraux	
Aragonite/Calcite - CaCO_3	M
Brucite - $\text{Mg}(\text{OH})_2$	m
Alite - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)	m
Muscovite - $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	m
Halite - NaCl	t
Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	t

5.2.1.2 Caractérisation par imagerie MEB et analyses QEMSCAN®

Afin d'identifier la distribution et la morphologie des minéraux, des analyses QEMSCAN® et des observations au microscope MEB ont été réalisées (Figure 5-22 et Figure 5-23). Ces images montrent que la brucite se forme à l'intérieur et l'aragonite à l'extérieur des excroissances. Cette disposition est identifiée lors d'études précédentes (Buenfeld et Newman, 1986 ; De Weerd et al., 2015 ; Palin et al., 2015). La morphologie de la brucite est en forme de rosettes tandis que l'aragonite et la calcite ont des formes respectivement aciculaires et rhomboédriques. Entre la couche d'aragonite et celle de brucite, il peut exister une mince couche de dolomite.

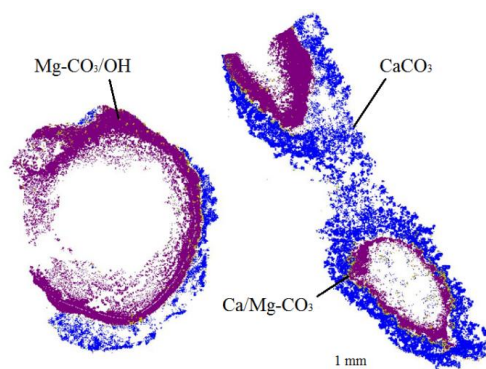


Figure 5-22 : Analyse QEMSCAN® sur la section transversale des excroissances (U. Exeter)

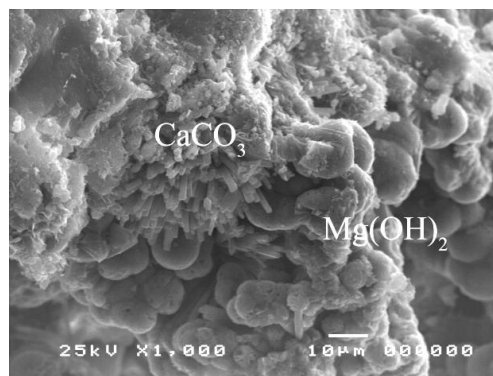


Figure 5-23 : Observation MEB des excroissances : aragonite (CaCO_3) et brucite (Mg(OH)_2) (U. Exeter)

5.2.1.3 Hypothèses sur l'inhibition de la précipitation des excroissances pour les bétons poreux avec coquilles concassées

Buenfeld et Newman (1986) ont confirmé que la matière organique inhibe la précipitation de CaCO_3 . Ceci peut expliquer l'absence des excroissances dans les bétons poreux incorporant des coquilles concassées. En effet, les molécules organiques se retrouvent dans la pâte cimentaire des bétons, s'adsorbent aux particules de CaCO_3 en suspension et empêchent ainsi leur nucléation (Suess, 1970). La précipitation de CaCO_3 est donc plus lente et l'aragonite peut être transportée par les courants lors de sa formation.

Les bétons poreux avec coquilles n'ont pas montré d'excroissance verticale mais on a constaté des dépôts d'aragonite à l'intérieur des macropores. Ceci sera analysé dans le paragraphe 5.2.2. Les macropores internes de ces bétons n'étant pas exposés aux courants du milieu environnant, une précipitation de l'aragonite dans ces macropores est rendue possible.

5.2.2 Précipitation à la surface des bétons

En plus des excroissances dans les bétons poreux sans coquilles, tous les types de béton avec et sans coquilles ont montré une couche minérale précipité à leur surface. Les analyses effectuées en collaboration avec l'Université d'Exeter ont permis l'étude des transformations des bétons lors de l'immersion.

5.2.2.1 Caractérisation par des analyses QEMSCAN®

Des analyses QEMSCAN® ont été réalisées sur deux sections (supérieure et inférieure) des éprouvettes cylindriques des trois types de béton après 11 et 22 semaines d'immersion.

Les analyses montrent la transformation de la pâte cimentaire de la surface exposée des bétons immergés (Figure 5-24). De l'extérieur (eau de mer) vers le cœur du béton sain, on retrouve :

- une couche externe de CaCO_3 : sur les bétons compacts elle est présente avec une épaisseur similaire sur toute l'éprouvette. Sur les bétons poreux, elle apparaît uniquement

dans la section supérieure des éprouvettes et l'épaisseur est significativement supérieure pour le béton sans coquilles ;

- une couche « dolomite-brucite-dolomite » : cette couche peut perdre la couche extérieure de dolomite si la couche de CaCO_3 n'est pas présente (Figure 5-24.b) ;
- une couche de « Silicates Ca Mg (Fe) » dont l'épaisseur augmente progressivement au cours du temps d'immersion.

Ces transformations sont similaires à celles observées par Buenfeld et Newman (1986) et par Palin et al. (2015). A noter également que l'épaisseur de toutes ces couches est supérieure pour le béton poreux sans coquilles. Dans les bétons compacts, aucune différence significative n'a été observée quant à la présence de coquilles concassées et au type de béton (ordinaire et auto-plaçant).

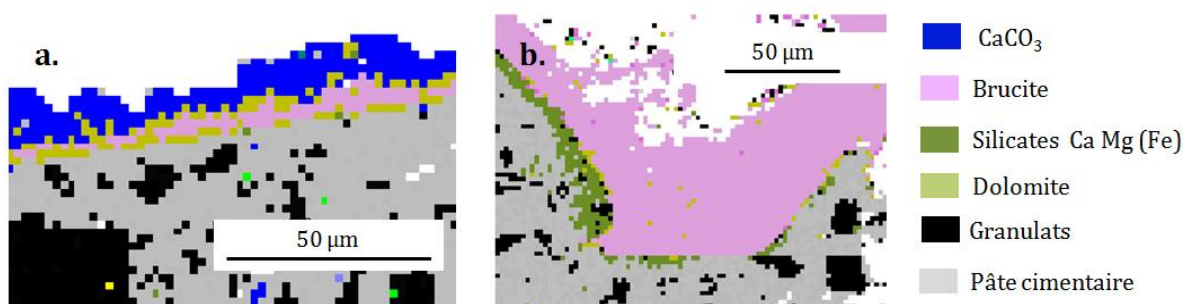


Figure 5-24 : Analyses QEMSCAN® du béton ordinaire (a) et du béton poreux (b) après immersion

L'épaisseur de la pâte cimentaire des bétons poreux autour des granulats et des coquilles concassées étant faible, elle subit d'importantes transformations. A proximité des granulats naturels (Figure 5-25.a), on retrouve des « Silicates Mg » en plus des « Silicates Ca Mg (Fe) ». A proximité des coquilles concassées (Figure 5-25.b), on retrouve une précipitation similaire à celle vue précédemment dans la pâte cimentaire. Les coquilles concassées semblent retarder la dégradation de la pâte cimentaire des bétons, les « Silicates Mg » correspondant probablement aux hydrates appelés M-S-H qui se forment après attaque des hydrates C-S-H par les sulfates présents dans l'eau de mer (Bonen et Cohen, 1992 ; De Weerd et al., 2015).

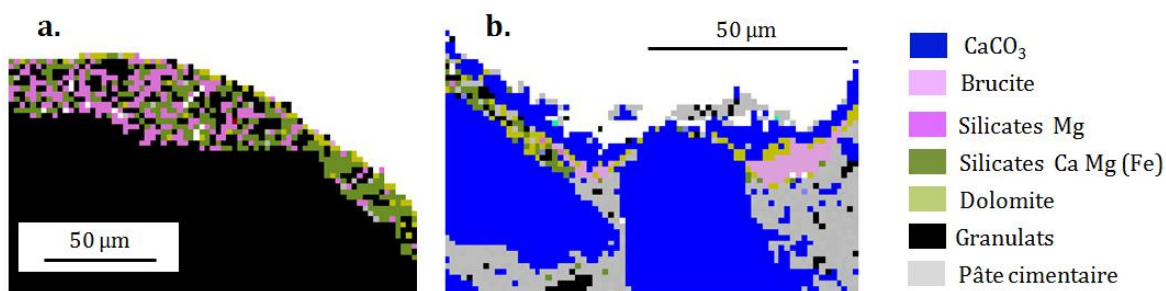


Figure 5-25 : Analyses QEMSCAN® du béton poreux immergé : granulat (a) et coquille (b)

5.2.2.2 Caractérisation par des observations MEB

Les observations réalisées avec le MEB sur les bétons immergés montrent que la couche externe de CaCO_3 est constituée principalement de longs cristaux d'aragonite en forme d'aiguille (Figure 5-26) avec une croissance perpendiculaire à la surface du béton. Cette couche est similaire à celle des excroissances des bétons poreux sans coquilles (Figure 5-21).

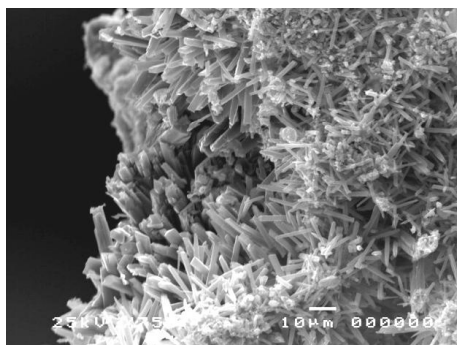


Figure 5-26 : Observation MEB des cristaux d'aragonite à l'extérieur du BO-40

5.2.3 Attaque des ions sulfates

La pénétration des sulfates dans les bétons peut également conduire à la précipitation de :

- la thaumasite (Figure 5-27) : elle n'est pas expansive mais elle perturbe la microstructure de la pâte cimentaire et réduit les propriétés mécaniques du béton (De Weerd et al., 2014 ; Maes et De Belie, 2014). Pendant plusieurs mois, lors de la période d'immersion, la température de l'eau était inférieure à 15 °C. Ceci favorise la formation de thaumasite dans les matériaux cimentaires (Sibbick et al., 2003) ;
- l'ettringite : nous n'avons pas constaté la formation d'ettringite dans les bétons élaborés ;
- des monosulfates de type AFm (Figure 5-28).

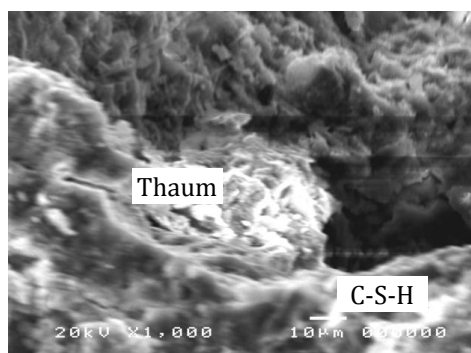


Figure 5-27 : Observation MEB de la thaumasite dans BP-0

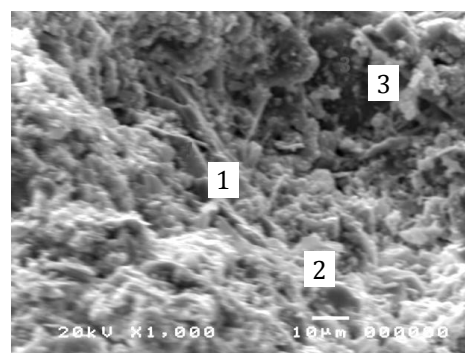


Figure 5-28 : Observation MEB de portlandite (1), de monosulfate AFm (2) et de C-S-H (3) dans BP-0

La précipitation des sulfates au sein des bétons a été confirmée lors des analyses QEMSCAN® :

- Dans les bétons poreux, les analyses montrent une pénétration très importante par le réseau poreux (Figure 5-29).
- Dans les bétons compacts, la pénétration se produit par la surface exposée des éprouvettes (Figure 5-30). On a constaté que la pénétration est significativement supérieure dans les bétons ordinaires ; celle dans les bétons avec coquilles concassées (0,5-1,0 cm) étant inférieure à celle dans le béton sans coquilles (1,0-1,5 cm). Ceci peut être dû à la nature imperméable des pores formés associés à la présence de substances organiques solubles des coquilles concassées.

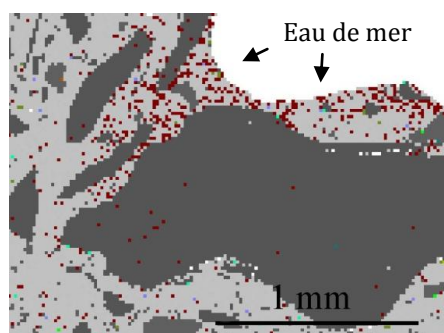


Figure 5-29 : Pénétration des sulfates dans la pâte cimentaire de BP-40 après 11 semaines d'immersion

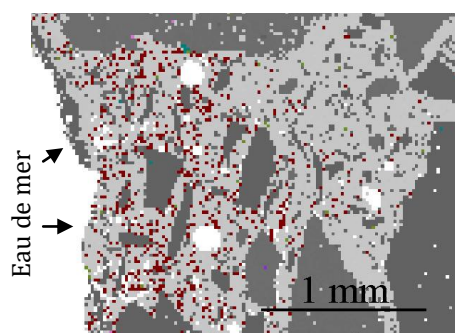


Figure 5-30 : Pénétration des sulfates dans la pâte cimentaire de BO-40 après 22 semaines d'immersion

5.2.4 Bilan et discussion

Ce suivi des transformations microstructurales des bétons a mis en évidence l'influence du type de béton et de la présence de coquilles sur la stabilité de ces matériaux dans l'environnement marin. D'une part, les bétons poreux sont affectés par des dégradations plus importantes que les bétons compacts. Ceci peut être une conséquence de leur macroporosité ainsi que d'une faible épaisseur de pâte cimentaire autour des granulats. D'autre part, l'incorporation de coquilles concassées diminue la profondeur de transformation des bétons par les agents agressifs de l'eau de mer. Ceci est probablement une conséquence du caractère imperméable des pores des bétons avec coquilles concassées. L'épaisseur de béton transformée dans le béton poreux avec coquilles est inférieure à celle transformée dans le béton sans coquilles tandis que sa macroporosité est supérieure et qu'il est recouvert d'une couche plus mince de CaCO_3 , les substances organiques solubles des coquilles ralentissant leur précipitation en favorisant leur dispersion dans le milieu marin.

La Figure 5-31 schématise la précipitation de minéraux à la surface des bétons immergés. La couche de brucite se forme lors de l'attaque de la portlandite par les sulfates de magnésium. Le CO_2 dissous entraîne la précipitation des aiguilles d'aragonite par réaction avec la portlandite. La présence des ions Mg^{2+} rend possible leur intégration à la structure cristalline pour former de la dolomite. Dans les macropores des bétons poreux, la circulation de l'eau de mer engendre les

excroissances verticales observées. Cependant, la présence des coquilles et de leurs substances organiques peuvent inhiber ces formations.

Suite à la consommation de la portlandite, les C-S-H sont transformés en M-S-H par l'intégration de l'ion Mg^{2+} . L'attaque par les sulfates engendre la formation du gypse soluble qui peut être relargué dans l'eau de mer ou cristallisé sous forme de thaumasite ou de monosulfate de type AFm.

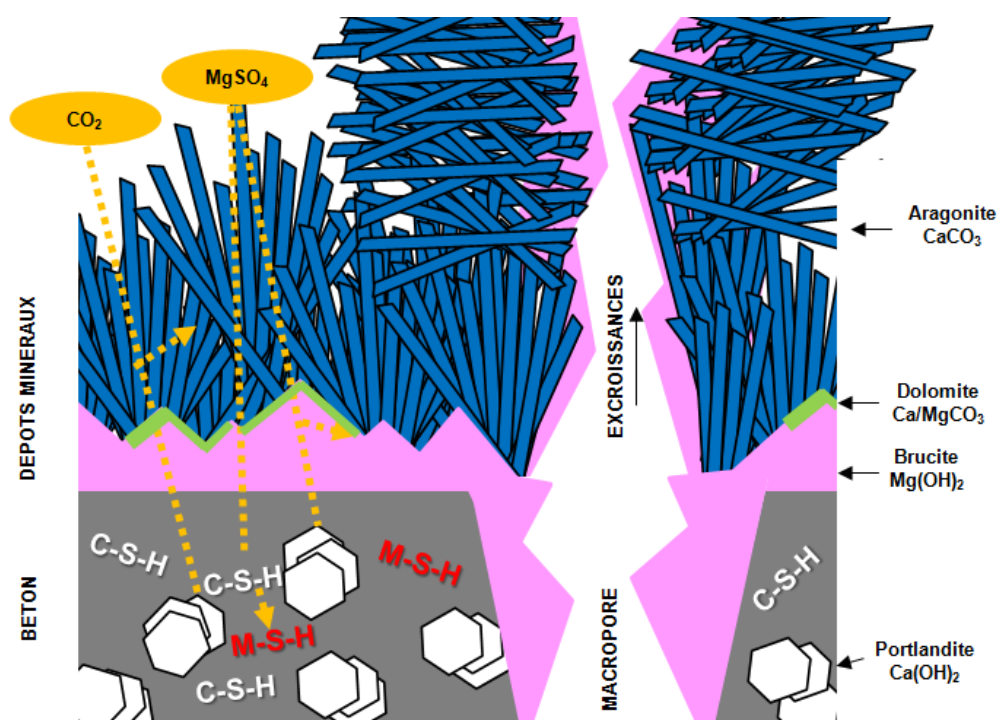


Figure 5-31 : Représentation schématique des précipitations minérales à la surface des bétons immergés dans l'eau de mer

5.3 PÉNÉTRATION DES IONS CHLORURES

Étant donnée que la durabilité des ouvrages en béton armé en milieu marin dépend en particulier de la pénétration des ions Cl^- (AFGC, 2004 ; CETMEF, 2008), nous allons premièrement présenter et évaluer le dispositif mis en place pour caractériser la perméabilité aux ions Cl^- des bétons compacts formulés (ordinaires et auto-plaçants). Deuxièmement, nous allons mesurer la profondeur de pénétration des ions Cl^- dans les éprouvettes des expériences marines réalisées.

5.3.1 Dispositif d'essai de migration des ions chlorures

La perméabilité de nos bétons compacts aux ions Cl^- a été caractérisée par le coefficient de diffusion effective des ions Cl^- obtenu par un essai de migration en régime permanent. Cet essai consiste à mesurer le flux d'ions Cl^- qui traverse un échantillon de béton par l'application d'un

gradient de concentration ionique et à une différence de potentiel électrique. Cet essai, très utilisé, a été développé au LMDC et son principe est bien connu (Annexe 6). Nous avons conçu un dispositif qui s'inspire de l'original avec certaines modifications apportées afin d'améliorer l'exactitude des mesures avec les moyens disponibles au laboratoire.

Pour l'essai, un disque de béton (\varnothing 11 cm et 30 mm d'épaisseur) est placé entre deux compartiments (Figure 5-32) contenant deux solutions : celle du côté amont est enrichie en ions Cl^- (0,5 M NaCl et 0,1 M NaOH) et celle du côté aval est sans Cl^- (0,1 M NaOH). Au moyen de deux électrodes (une dans chaque compartiment), une différence de potentiel de 12 V est appliquée de façon à obtenir un champ électrique égal à 4 V.cm^{-1} . Ceci entraîne la migration des ions Cl^- de la solution amont vers la solution aval à travers l'éprouvette de béton. La diffusion naturelle par le gradient de concentration est un phénomène beaucoup plus lent donc négligeable.

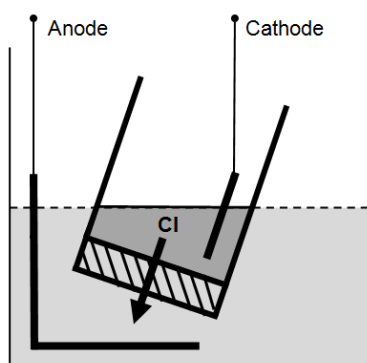


Figure 5-32 : Schéma de la cellule de migration (incliné pour relarguer les bulles de gaz)

5.3.1.1 Préparation des éprouvettes

Pour la préparation des disques, des cylindres $\varnothing 11 \times 22$ cm sont sciés en tranches d'épaisseur égale à 30 ± 1 mm tirés de leur partie centrale (Figure 5-33.a). Leur position est repérée dans les éprouvettes car la porosité des bétons ordinaires n'est pas constante sur toute leur hauteur.

Les disques sont séchés en surface pour être ensuite placés dans une chambre hermétique avec du gel de silice (Figure 5-33.b). A l'aide d'une pompe, le vide est fait et maintenu pendant 4 h. Ensuite, une solution de NaOH (0,1 M) a été introduite dans la chambre pour saturer les échantillons en maintenant le vide pendant 18 ± 2 h.

5.3.1.2 Compartiments amont et aval

Après saturation des échantillons, tous les éléments sont montés dans la cellule d'essai : les disques sont introduits à l'extrémité de tubes en caoutchouc semi-rigides qui sont serrés avec des colliers métalliques (Figure 5-33.c). Un test d'étanchéité rapide est effectué et un joint de silicone est appliqué.

L'intérieur des tubes sert de compartiments amont. Le compartiment aval est le bac extérieur commun aux trois cellules (Figure 5-33.d). Le choix de cette disposition est conditionné par la méthode de titrage des ions Cl^- (voir ci-après). Le volume de solution ajouté dans chaque compartiment amont est égal à 400 ± 15 ml afin d'avoir une diminution de la concentration en Cl^- détectable et précise par le titrage mais aussi que la variation du gradient de concentration entre les deux compartiments soit négligeable ($< 15\%$) : cela maintient une conductivité quasi-constante dans les solutions. Après une campagne d'essais (variables : volume du compartiment amont et durée du cycle), le compartiment aval a été fixé à $7,25 \pm 0,25$ L de solution $0,1$ M NaOH.

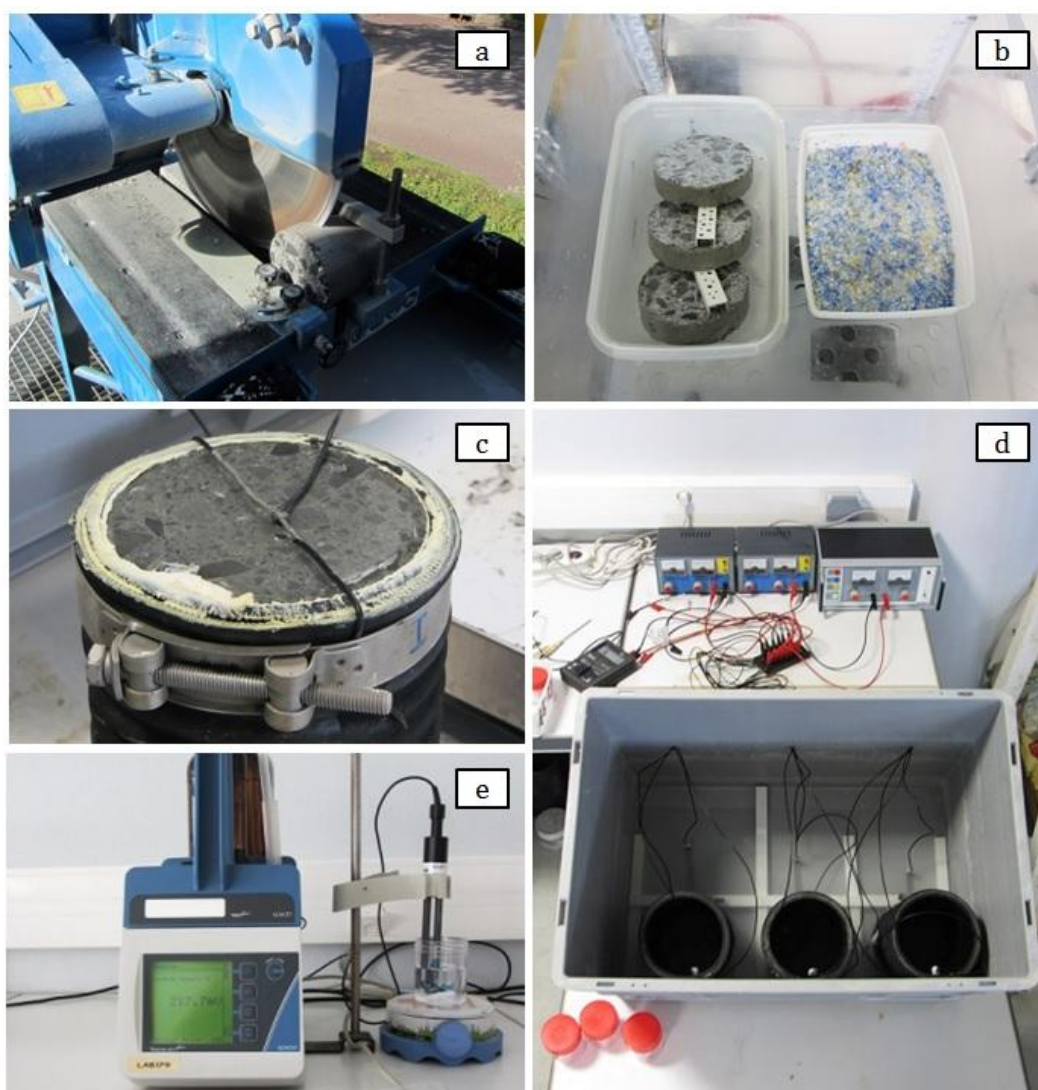


Figure 5-33 : Étapes pour l'essai de diffusion en régime permanent : a. obtention des disques ; b. saturation sous vide des disques ; c. vue inférieure d'une cellule ; d. dispositif de migration ; e. titrage des ions Cl^-

5.3.1.3 Électrodes de courant

Une large gamme de matériaux est utilisée en tant qu'électrodes dans les cellules de migration (Zhang et Ba, 2012). En fonction du type de métal, l'activité ionique, la résistivité électrique et la

résistance à la corrosion varient. L'acier inoxydable n'est pas conseillé à cause d'une corrosion accélérée dans le compartiment amont. L'aluminium n'est pas non plus utilisé car il réagit avec l'hydroxyde de sodium.

En raison de l'altération de tous les matériaux métalliques conducteurs, les électrodes choisies sont des barres en acier qui vont être renouvelées régulièrement. Ces électrodes ont été placées à une distance supérieure à 4 cm de la face des disques afin d'avoir un champ électrique uniforme. On a constaté que la corrosion des électrodes est réduite par :

- l'augmentation du volume de la solution en aval ;
- la réduction de la durée des cycles : la quantité d'ions Cl^- qui traversent le béton diminue ainsi que la résistivité électrique entre les électrodes.

5.3.1.4 Électrode de mesure du potentiel électrique

Dans un premier temps, on a utilisé les électrodes d'application du courant électrique pour mesurer aussi le potentiel électrique. Cependant, la détérioration des métaux influence le voltage appliqué et mesuré. Pour corriger ce problème, des électrodes indépendantes ont été disposées pour la mesure du potentiel en contact avec les faces des disques pour avoir une mesure plus répétable dans le temps et éviter la perte de voltage dans les solutions.

5.3.1.5 Lancement d'un cycle

L'électrode dans le compartiment amont est branchée au pôle négatif de l'alimentation de courant continu et celui de l'aval au pôle positif pour ensuite être branchée et ajustée à $\Delta V=12\text{ V}$. Le voltage est contrôlé avec un voltmètre. La cellule est fermée afin de diminuer l'évaporation des solutions. La température est contrôlée ; dans les conditions d'essai mentionnées elle ne dépasse pas $24\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{ext}}=20\text{ }^\circ\text{C}$). L'évaporation des solutions amont est contrôlée par des pesées.

Les cycles ont une durée égale à 15 h. A la fin de chaque cycle, trois prélèvements de 0,20 ml chacun sont effectués dans chaque compartiment amont à l'aide d'une micropipette automatique. Ces prélèvements sont dilués dans 45 ± 1 ml d'eau déminéralisée pour effectuer le titrage.

5.3.1.6 Renouvellement des solutions

En plus des avantages mentionnés auparavant, le renouvellement des solutions contribue à une solution ayant peu de précipités de corrosion (couleur marron) des électrodes.

5.3.1.7 Titrage des ions Cl^-

Le flux d'ions Cl^- est déterminé à partir de la quantité d'ions Cl^- quittant le compartiment amont jusqu'à ce que le flux soit constant (régime permanent).

La teneur en Cl⁻ des prélèvements dilués des solutions amont est mesurée à l'aide d'une électrode sélective aux ions Cl⁻ et d'un titrateur SCHOTT TitroLine Alpha Plus (Figure 5-33.e). La plage d'utilisation est comprise entre 5 et 100 ppm d'ion Cl⁻.

5.3.1.8 Calcul du coefficient de diffusion effectif

A partir des concentrations en Cl⁻ mesurées, la courbe de variation de la quantité de Cl⁻ cumulée quittant le compartiment amont est tracée en fonction du temps. La pente de la droite de régression permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif. Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} (m².s⁻¹) des ions Cl⁻ est déterminé à partir de la relation :

$$D_{eff} = \frac{J R T L}{Z F C_{Cl} \Delta E} \quad (31)$$

où : J est le flux d'ions Cl⁻ (mol.m⁻².s⁻¹) ; R est la constante des gaz parfaits égale à 8,3144 J.mol⁻¹.K⁻¹ ; T est la température (K) ; L est l'épaisseur de l'éprouvette (m) ; Z est la valence de l'ion Cl⁻ égale à 1 ; F est la constante de Faraday égale à 96.487 J.mol⁻¹.V⁻¹ ; C_{Cl} est la concentration en ions Cl⁻ dans le compartiment placé en amont de l'éprouvette (mol.m⁻³) ; ΔE est la différence de potentiel aux bornes de l'éprouvette (V).

5.3.2 Résultats du coefficient de diffusion des ions chlorure

Le coefficient de migration d'ions Cl⁻ des bétons ordinaires formulés (BO-0 à BO-60) varie entre 2 et 6.10⁻¹² m².s⁻¹ en fonction de la position du béton dans les éprouvettes confectionnées et du taux d'incorporation de coquilles concassées (Figure 5-34) :

- Le coefficient de diffusion des ions Cl⁻ des bétons augmente avec l'éloignement à partir de la base des éprouvettes (point d'application de la vibration). Cet effet a été constaté sur des bétons ordinaires compactés au moyen d'une aiguille vibrante par Touil (2009).
- L'incorporation de coquilles augmente le coefficient de diffusion, qui s'amplifie avec l'éloignement à partir de la base.

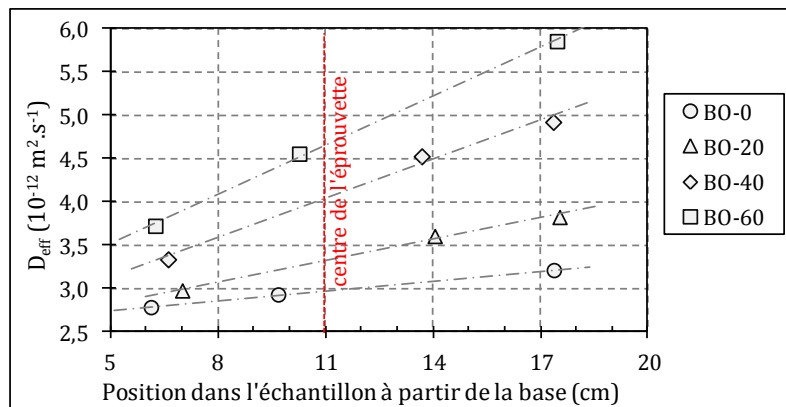


Figure 5-34 : Coefficient de diffusion effectif des bétons ordinaires

Le coefficient de diffusion des ions Cl^- mesuré sur les bétons auto-plaçants n'est pas répétable. Ce type de béton ayant un coefficient de diffusion inférieur (de l'ordre de 10 fois inférieur), le dispositif de titrage des ions Cl^- conduit à des écarts plus importants que les mesures effectuées (voir ci-après).

Les résultats obtenus sur les bétons ordinaires sont cohérents avec la porosité. En comparant le coefficient de diffusion des bétons, en position centrale des éprouvettes (Figure 5-35), aux valeurs de la littérature, ces bétons ont une faible résistance à la pénétration des ions Cl^- (AFGC, 2004). Le coefficient de diffusion des ions Cl^- dépend du rapport volumique « ciment / (ciment+eau+air) ».

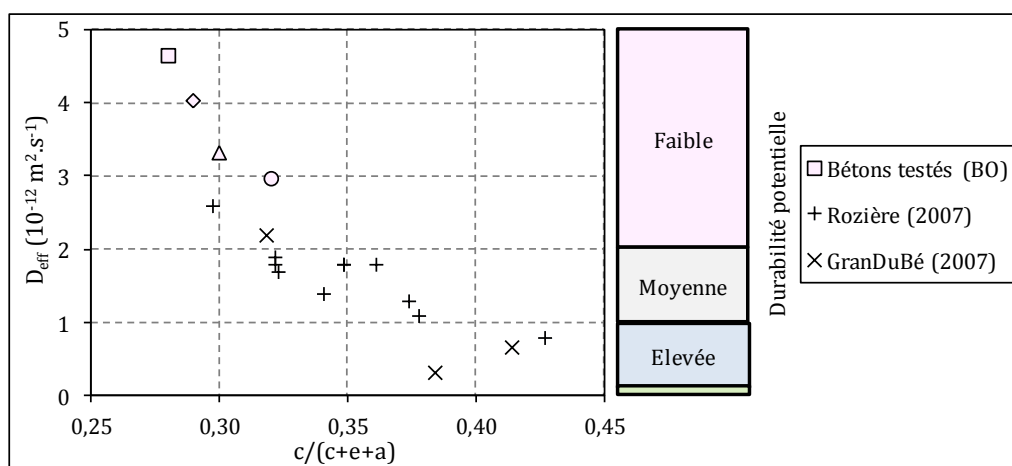


Figure 5-35 : Relation entre le coefficient de diffusion D_{eff} et le rapport volumique $c/(c+e+a)$

5.3.3 Corrélations avec les propriétés de transfert

Les mécanismes de transport de l'essai de perméabilité à l'eau et de celui de migration des ions Cl^- sont a priori très différents : dans le premier essai, l'eau pénètre grâce à un gradient de pression tandis que dans l'essai de migration c'est grâce au gradient de potentiel électrique. Assié (2004) a trouvé une forte corrélation entre l'absorption d'eau par capillarité des bétons et leur coefficient de diffusion d'ions Cl^- , essais qui sont régis aussi par deux mécanismes de transfert différents : la capillarité et le gradient de concentration des ions. Au contraire, les mesures de perméabilité à l'oxygène ne sont pas liées aux coefficients de diffusion.

Nous avons tenté de comparer les résultats de perméabilité à l'eau avec les coefficients de diffusion obtenus lors de l'essai de migration. La Figure 5-36 contient les résultats du coefficient de perméabilité à l'eau (K_p) des bétons ordinaires dans la section des éprouvettes où nous avons réalisé l'essai (à 7 cm de la base des cylindres $\varnothing 11 \times 22$ cm) et les valeurs du coefficient de diffusion des ions Cl^- correspondantes à cette position dans les éprouvettes. Nous observons que la migration des ions Cl^- dans un matériau cimentaire est en lien direct avec le coefficient de perméabilité à l'eau.

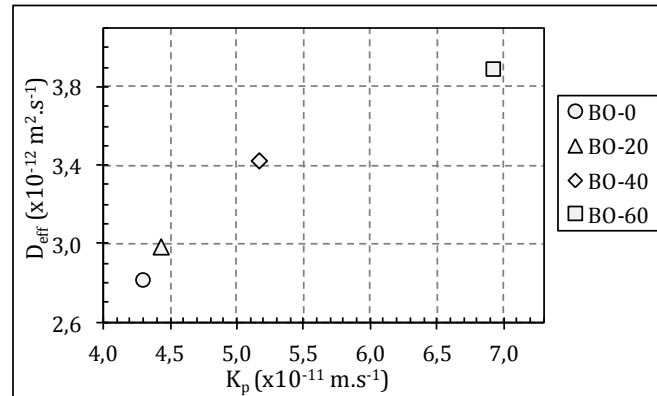


Figure 5-36 : Relation entre le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de perméabilité à l'eau

5.3.4 Critiques de la méthode d'essai

Bien que les coefficients de diffusion obtenus pour les formulations des bétons ordinaires soient cohérents, la méthode d'essai n'est pas suffisamment précise pour tester les bétons auto-plaçants formulés. La quantité d'ions Cl^- quittant le compartiment amont des bétons ordinaires en régime permanent est assez linéaire et permet la détermination d'un flux d'ions relativement stable entre chaque cycle (Figure 5-37). Cependant, pour le béton auto-plaçant sans coquilles (BAP-0) la quantité d'ions Cl^- traversant les échantillons est inférieure aux écarts de mesure. Ceci empêche la détermination d'un flux d'ions et par conséquent l'obtention du coefficient de diffusion.

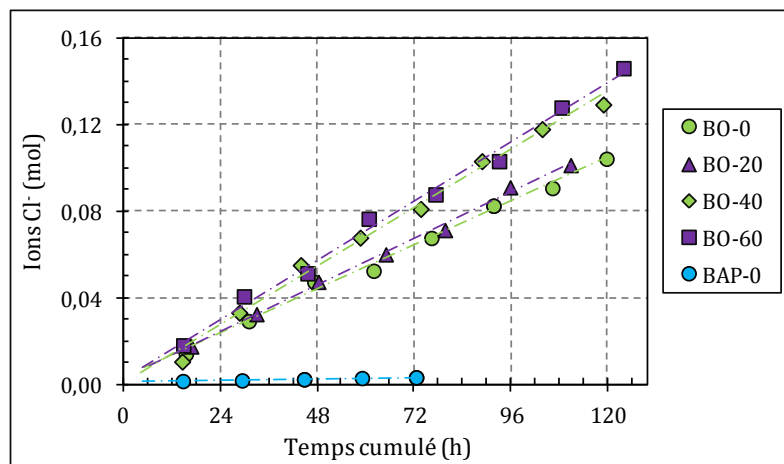


Figure 5-37 : Ions chlorures traversant les bétons lors de l'essai de migration

La méthode de mesure n'est donc valable que pour des bétons avec des coefficients de diffusion supérieurs à $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Les erreurs proviennent principalement du titrage de Cl^- . A titre informatif, la Figure 5-38 montre la distribution de fréquences des mesures en Cl^- effectuées sur les solutions des compartiments amont au début de chaque cycle. Ces solutions sont préparées par lots de 5 L avec une concentration réelle égale à 17,7 ppm Cl^- . Par contre, les mesures effectuées par titrage oscillent entre 17,0 et 19,5 ppm Cl^- .

Pour pouvoir mesurer le coefficient de diffusion des bétons auto-plaçants, les solutions d'amélioration sont :

- d'utiliser une méthode de titrage des ions Cl^- plus précise ;
- d'augmenter la durée de chaque cycle pour augmenter la quantité d'ions Cl^- qui traversent le béton. Cette solution n'est pas envisageable car chaque éprouvette va requérir une durée d'essai supérieure à 1 mois.

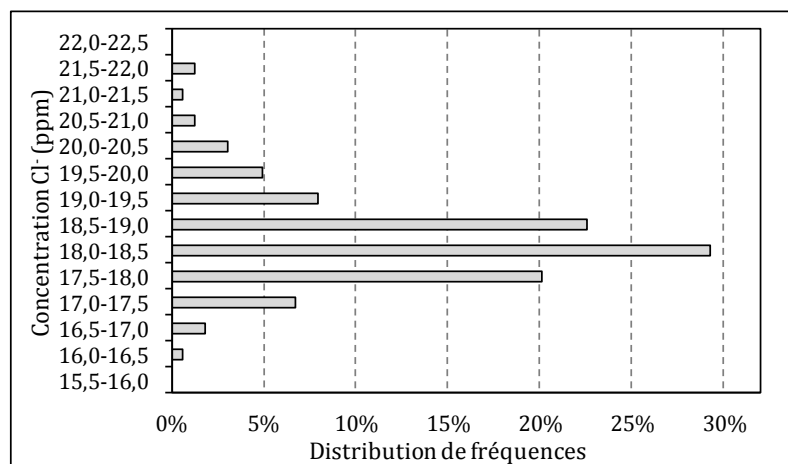


Figure 5-38 : Distribution des fréquences de la mesure de la concentration en Cl^- de la solution amont

5.3.5 Analyses complémentaires

A la fin des essais de migration d'ions Cl^- , nous avons remarqué la formation de précipités minéraux à la surface des échantillons, côté amont (Figure 5-39). Comme les solutions amont et aval sont saturées en ions OH^- , la lixiviation des hydrates est minimisée. Ces précipités pourraient être une conséquence de la formation de chloroaluminates de calcium à partir de l'aluminat tricalcique C_3A du ciment. Bien que la teneur en C_3A et en C_4AF soit faible pour le ciment utilisé, les observations réalisées sur les bétons immergés ont mis en évidence la présence de cristaux de chloroaluminate de calcium.

Afin d'investiguer la nature et les conséquences de ces minéraux sur le béton, une analyse de la porosité par intrusion de mercure a été effectuée. Celle-ci a été réalisée avec un porosimètre Micromeritics AutoPore IV 9500. L'angle de contact et la tension superficielle du mercure ont été supposés être égaux à 140° et $0,485 \text{ N.m}^{-1}$ respectivement.

La Figure 5-40 compare la distribution de la porosité du béton ordinaire sans coquilles avant et après l'essai de migration d'ions Cl^- . Nous observons une diminution de la porosité totale égale à 1,1 % suite à l'essai de migration. Ceci peut être engendré par la précipitation de chloroaluminates de calcium dans le réseau poreux.

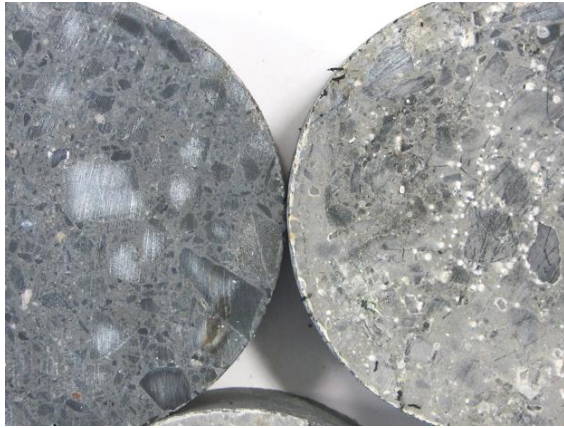


Figure 5-39 : Éprouvette de béton avant (gauche) et après (droite) l'essai de migration

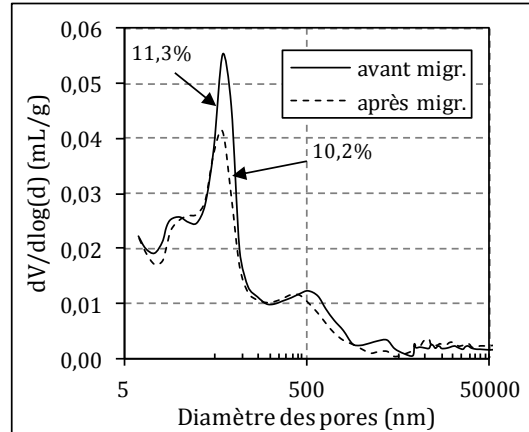


Figure 5-40 : Porosité par intrusion de mercure du BO-0 avant et après migration

5.3.6 Profondeur de pénétration des chlorures des bétons immergés

Le béton immergé en mer est soumis à d'autres facteurs qui influencent la pénétration d'ions Cl^- . L'essai accéléré de migration ne peut caractériser que la pénétration d'ions Cl^- en conditions contrôlées (Kim et al., 2013). La mesure du front de pénétration d'ions Cl^- est un moyen efficace pour analyser le mouvement d'ions Cl^- dans des conditions d'exposition plus complexes.

Nous avons mesuré la pénétration d'ions Cl^- dans les bétons compacts (BO et BAP) immergés dans l'expérience en mésocosme SM-1 par colorimétrie (Annexe 7). Aucune différence colorimétrique n'a été observée sur les bétons poreux. La pâte cimentaire de ce type de béton est très exposée au milieu environnant (Figure 5-41). Dans les bétons compacts, grâce à la compacité élevée du squelette granulaire, les ions Cl^- ont une trajectoire tortueuse à parcourir, qui ralentit la pénétration des ions Cl^- (Figure 5-42).

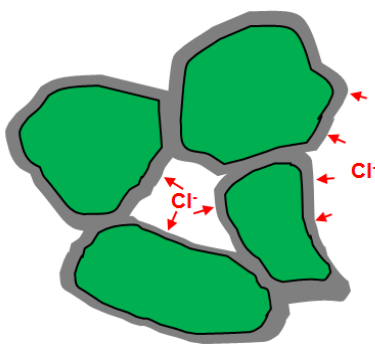


Figure 5-41 : Fronts d'attaque des ions Cl^- sur le béton poreux

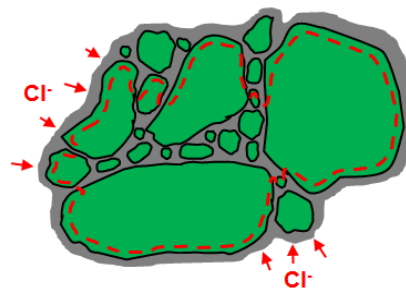


Figure 5-42 : Fronts d'attaque des ions Cl^- sur les bétons compacts

Pour la détermination du front de pénétration des ions Cl^- , les éprouvettes de béton ont été coupées par fendage avant d'appliquer le réactif, une solution à 0,1 M de nitrate d'argent AgNO_3 , par vaporisation (Figure 5-43). Après séchage à l'air, si des ions Cl^- sont présents dans la phase interstitielle de la pâte cimentaire deux zones de couleur différente apparaissent (Figure 5-44) :

- une zone avec des chlorures libres (solubles dans l'eau) de couleur gris clair (précipité blanc de chlorure d'argent AgCl),
- une zone sans chlorures libres de couleur brune.



Figure 5-43 : Vaporisation du réactif pour la détermination du profil de pénétration des ions Cl⁻



Figure 5-44 : Apparition de deux zones après pulvérisation et séchage du réactif

Les éprouvettes testées ont été photographiées et analysées avec le logiciel Image-J afin de déterminer la profondeur de pénétration des ions Cl⁻ (Figure 5-45).

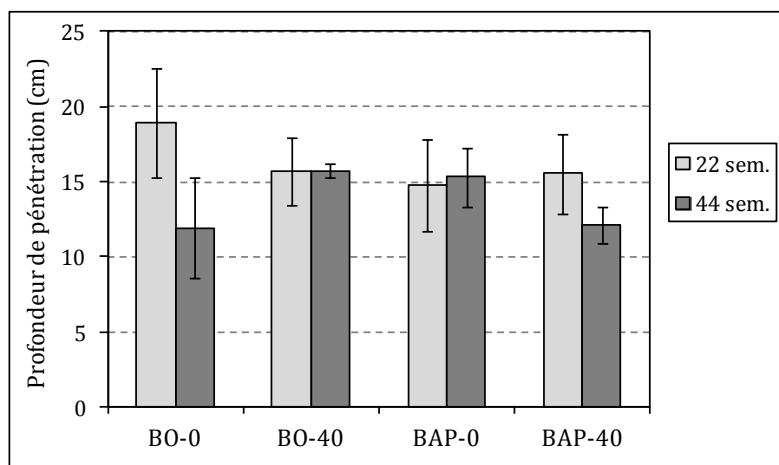


Figure 5-45 : Profondeur de pénétration des ions Cl⁻ dans les bétons compacts immergés

La profondeur de pénétration des ions Cl⁻ dans les bétons compacts (BO et BAP) varie entre 15 et 19 mm après 22 semaines d'immersion et entre 12 et 16 mm après 44 semaines d'immersion. On constate que la profondeur de pénétration des ions Cl⁻ n'augmente pas après la 22^{ème} semaine d'immersion. Entre 22 et 44 semaines, la profondeur de pénétration semble même pouvoir diminuer.

Ceci peut être une conséquence de la pénétration des ions Cl⁻ dans les bétons pendant les premières semaines d'immersion. Ensuite, la précipitation de brucite dans leur réseau poreux et l'effet barrière de la couche d'aragonite développée à l'extérieur des bétons immergés freine la pénétration des chlorures (Bermúdez-Odriozola, 2007 ; Ollivier et Vichot, 2008). La diminution de

la pénétration après 22 semaines peut être due à la combinaison des ions Cl^- libres de la solution interstitielle avec les phases hydratées de la pâte cimentaire.

Sur la Figure 5-46, nous constatons la présence de chloroaluminate de calcium (sel de Friedel) qui se forme par la réaction des chlorures libres avec l'aluminat tricalcique C_3A et les aluminates hydratés (ettringite et monosulfate principalement). La formation de chloroaluminate de calcium n'est pas nuisible en elle-même (Ramachandran et Beaudoin, 1999) mais elle peut consommer une partie des aluminates non hydratés C_3A et des aluminates hydratés qui ne sont alors plus disponibles pour la formation d'ettringite. D'autre part, la fixation des chlorures permet de réduire leur concentration dans la solution interstitielle du béton. La faible teneur en C_3A du ciment utilisé, égale à 6,1 %, peut expliquer l'absence d'ettringite dans les bétons immergés. L'analyse QUESMCAN montre l'augmentation des phases « Silicates Ca Al » sur la face exposée des bétons (Figure 5-47), phase à laquelle pourrait s'apparenter les chloroaluminates de calcium.

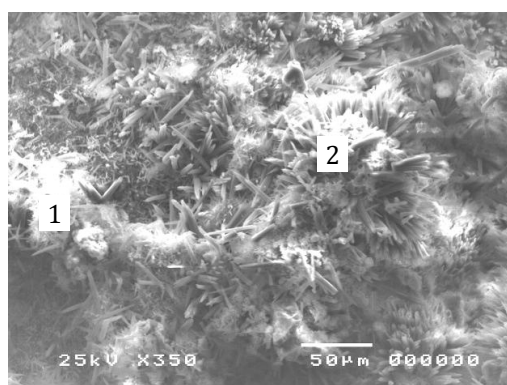


Figure 5-46 : Cristaux rhomboédriques de calcite, de M-S-H (1) et de chloroaluminate de calcium (2) dans le BP-0

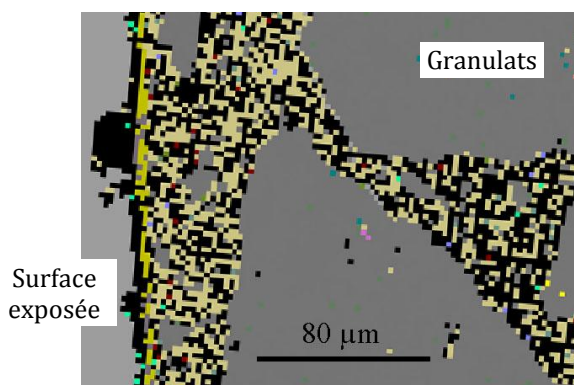


Figure 5-47 : Augmentation de la proportion volumique de "Silicates Ca Al" (en jaune) à la surface des bétons compacts

La concentration en ions Cl^- signalée dans la littérature pour le changement de couleur varie entre 0,1 et 1,69 % (masse des ions Cl^- libres par rapport à la masse de liant) en raison de nombreux facteurs (Otsuki et al., 1993 ; Baroghel-Bouny et al., 2007a et b ; Aoki et al., 2010 ; He et al., 2012 ; Kim et al., 2013 ; Meck, 2013) :

- la procédure d'échantillonnage et la méthode de mesure des ions Cl^- ,
- l'alcalinité du béton,
- le volume de réactif pulvérisé et la concentration de la solution AgNO_3 ,
- le volume de la solution interstitielle...

Atsuki et al. (1993) et Kim et al. (2013) ont indiqué que la concentration en ions Cl^- provoquant le changement de couleur du béton est indépendante du rapport e/c et de l'existence de granulats dans le béton. Néanmoins, Aoki et al. (2010) ont trouvé une dépendance du rapport e/c des bétons et du rapport sable-gravier.

Pour toutes ces raisons, ainsi que la méconnaissance de l'isotherme d'interaction ions Cl^- -béton, la comparaison du coefficient de diffusion effectif des ions Cl^- avec la profondeur de pénétration observée est peu judicieuse.

5.4 PROPRIÉTÉS DES BÉTONS IMMERGÉS

Cette partie analyse premièrement l'évolution des propriétés mécaniques des bétons immergés de l'expérience en mésocosme SM-1 et de l'expérience en site marin ZI-L (conditions non contrôlées) au cours du temps. Ensuite, des analyses thermiques sont présentées pour identifier les causes influençant les propriétés mécaniques de ces bétons immergés.

5.4.1 Propriétés mécaniques

5.4.1.1 Bétons compacts : ordinaire et auto-plaçant

L'augmentation des propriétés mécaniques des bétons ordinaires formulés, conservés en laboratoire ($\text{HR} > 95\%$), au cours du temps, est plus importante pour les bétons incorporant des coquilles concassées (paragraphe 4.5.1.1).

Les bétons ordinaires immergés montrent une augmentation de la résistance en compression avec le temps moins importante par rapport à la cure en laboratoire (Figure 5-48). Le béton ordinaire sans coquilles, BO-0, atteint des résistances significativement inférieures. Le béton ordinaire avec coquilles, BO-40, atteint une résistance similaire à celle obtenue en laboratoire.

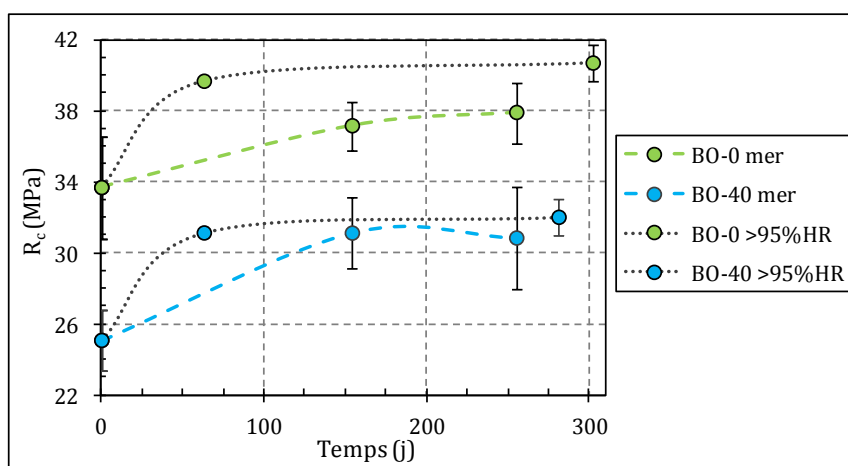


Figure 5-48 : Résistance en compression des bétons ordinaires immergés (expérience SM-1)

Ces résultats sont cohérents avec les analyses QEMSCAN : l'attaque par les sulfates est supérieure dans le béton sans coquilles. La consommation de portlandite et la formation des M-S-H sur une épaisseur supérieure a pu réduire fortement les propriétés mécaniques du BO-0. Les composés M-S-H sont connus pour réduire fortement les propriétés mécaniques des bétons (Bonen et Cohen, 1992 ; Mehta, 2005 ; De Weerd et al., 2015).

Pour les bétons auto-plaçants immergés, la zone de transformation des phases hydratées et la profondeur de pénétration des sulfates est plus fine que celle des bétons ordinaires. En conséquence, les performances mécaniques de ces bétons immergés sont similaires voire supérieures aux performances mécaniques des bétons auto-plaçants stockés au laboratoire (Figure 5-49). Le béton auto-plaçant avec 40 % de coquilles concassées atteint des résistances significativement supérieures (+8 % à 22 semaines) dans l'eau de mer.

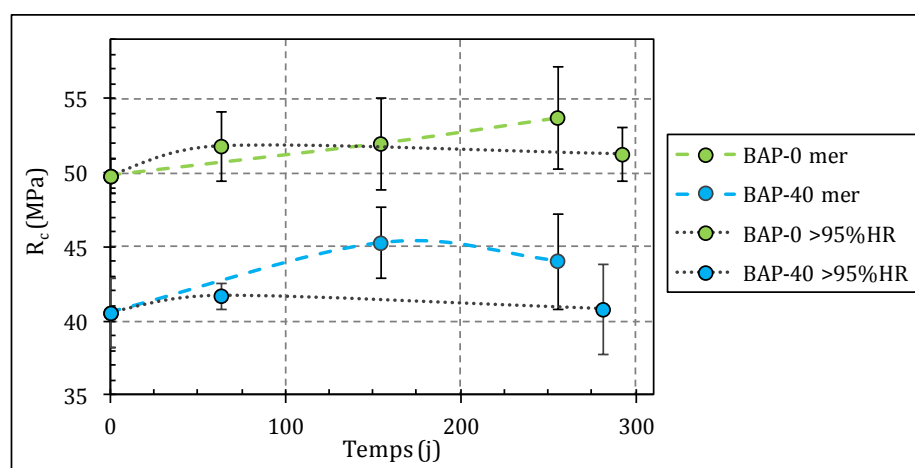


Figure 5-49 : Résistances en compression des bétons auto-plaçants immergés (expérience SM-1)

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Seleem et al. (2010). Ces auteurs observent une diminution du développement des propriétés mécaniques des bétons compacts à partir du 6^{ème} mois d'immersion dans une eau de mer synthétique. La nature imperméable des pores entraînés par les substances organiques solubles des coquilles semblent améliorer la durabilité des bétons compacts en milieu marin.

5.4.1.2 Bétons poreux

Les bétons poreux sans et avec coquilles de l'expérience en mésocosme SM-1 montrent une baisse des propriétés mécaniques pendant les premières 22 semaines d'immersion qui se stabilisent pour des âges plus élevés (Figure 5-50).

Les propriétés mécaniques du béton poreux dépendent fortement de ses propriétés physiques. On a constaté précédemment que l'incorporation de coquilles concassées ne nuit pas de façon directe à la résistance des bétons poreux. Dans la Figure 5-51, nous remarquons que les propriétés mécaniques des blocs immergés (tout temps d'immersion confondus) suivent une tendance similaire à celle des blocs conservés en laboratoire. Néanmoins cette tendance est décalée vers des résistances inférieures pour des masses volumiques équivalentes. Ceci pourrait être engendré par :

- une lixiviation de la pâte cimentaire : la perte de phases hydratées entraîne une diminution des résistances ;

- une augmentation de la matière biologique déposée sur les blocs : le dépôt de matière organique par les espèces qui colonisent le substrat conduit à une augmentation de la masse sans apport, a priori, de résistances.

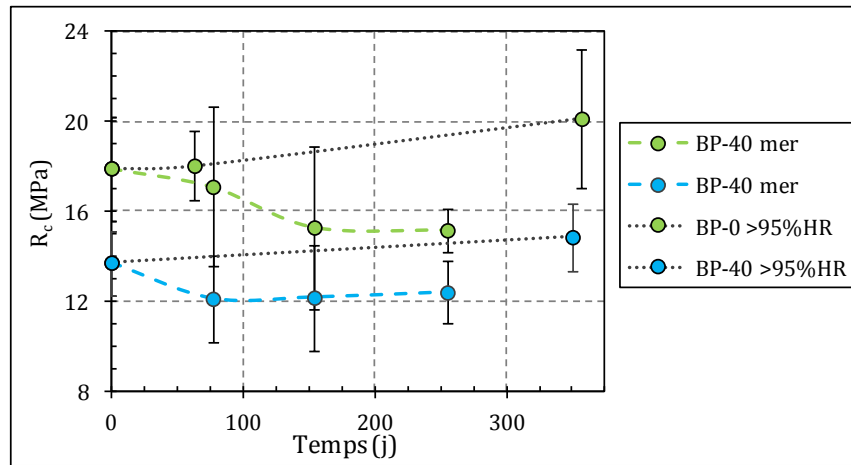


Figure 5-50 : Résistances en compression des bétons poreux immergés (expérience SM-1)

La Figure 5-52 présente les variations de la masse volumique et de la résistance en compression mesurée aux échéances étudiées par rapport à celles des blocs sans immersion.

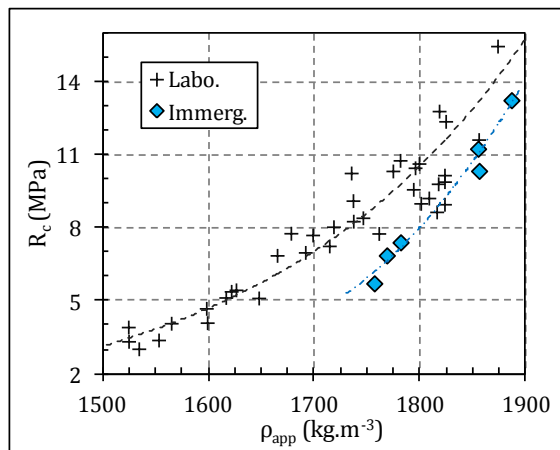


Figure 5-51 : Résistance en compression vs masse volumique des blocs immergés (expérience SL) et conservés en laboratoire

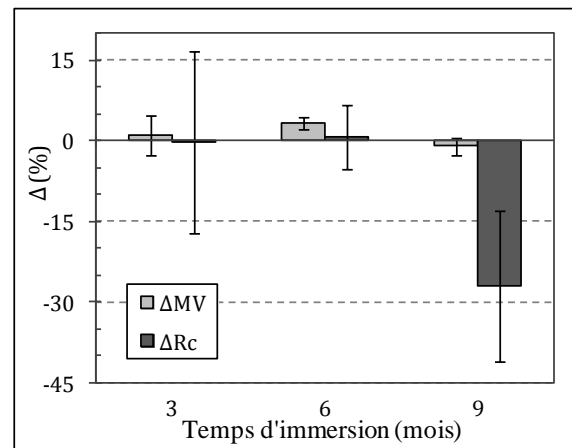


Figure 5-52 : Variation de la masse volumique et de la résistance en compression des blocs immergés (expérience SL)

Nous observons que :

- la résistance en compression est liée à la masse volumique : si la masse volumique augmente la résistance augmente et vice-versa ;
- la masse volumique des blocs augmente pendant les 6 premiers mois d'immersion pour ensuite diminuer : ceci peut être dû à une augmentation de la colonisation des blocs par les algues entre 3 et 6 mois ; le taux de recouvrement est maximal à 6 mois. Ceci entraîne une protection face aux agents agressifs du milieu marin et permet de limiter la lixiviation des hydrates. La perte de la biomasse engendre une légère diminution de la masse

volumique des blocs et une perte importante des résistances (-26 %) liée à l'attaque des hydrates réexposés aux agents agressifs.

5.4.2 Analyse thermique

Les précédents bétons immergés ont été analysés par l'essai de perte au feu à une température de calcination égale à 550 °C et par des analyses thermogravimétriques. L'objectif de ces mesures est l'analyse des causes ayant pu entraîner ces variations de la masse volumique et des performances mécaniques des bétons.

L'échantillonnage a été effectué sur les 10 premiers mm à partir de la surface exposée.

5.4.2.1 Perte au feu des bétons immergés

Entre 105 et 550 °C, la perte de masse des bétons correspond aux composés hydratés de la pâte cimentaire ainsi qu'aux composés transformés. Nous avons donc rapporté la perte au feu à la teneur en ciment de chaque formulation.

La perte au feu des bétons compacts (BO et BAP) et des bétons poreux (BP) augmente avec le temps d'immersion (Figure 5-53 et Figure 5-54).

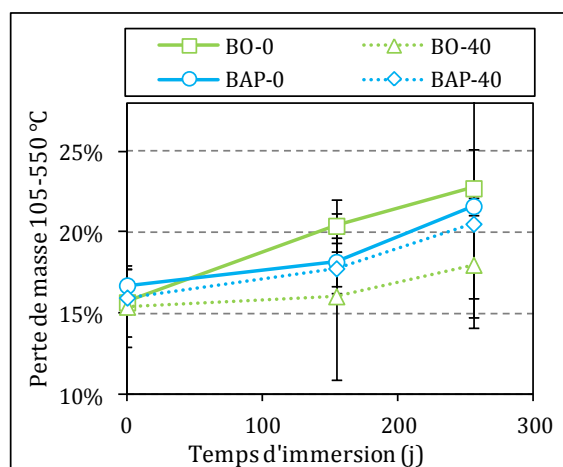


Figure 5-53 : Perte au feu des bétons compacts immergés rapportée à la teneur en ciment

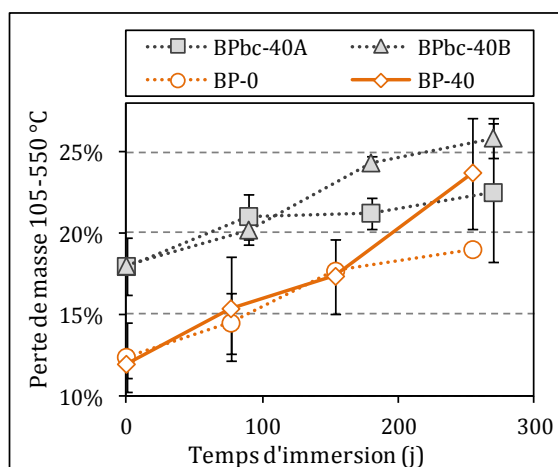


Figure 5-54 : Perte au feu des bétons poreux immergés rapportée à la teneur en ciment

On ne trouve pas de différence significative entre les bétons compacts à l'exception de la formulation BO-0, qui montre une augmentation de la perte au feu plus importante que les autres bétons. La perte au feu des bétons poreux est supérieure à celle des bétons compacts. Celle des bétons immergés en intertidale (expérience ZI-L ; BP_{bc}) ont une augmentation de la perte moins importante que celle des bétons immergés en subtidal (expérience SM-1 ; BP).

L'augmentation de la perte au feu pourrait être induite par une augmentation du degré d'hydratation du ciment. Pour les bétons compacts, le degré d'hydratation au moment de

l'immersion était inférieur à 70 %. Cependant, ceci n'est pas possible sur les bétons poreux car cela signifierait que le degré d'hydratation du ciment est supérieur à 100 %.

Les bétons immergés ont développé des résistances mécaniques inférieures à ceux conservés à HR > 95 %. Si l'immersion en mer favorise l'hydratation du ciment, l'attaque par les agents agressifs semble être dominante.

5.4.2.2 Analyses ATG-DSC des bétons immergés

Afin de vérifier quels sont les composants responsables de l'augmentation de la perte au feu des bétons, des analyses ATG-DSC ont été effectuées.

Nous présentons les analyses des bétons avec 40 % de coquilles concassées de l'expérience en mésocosme SM-1 dans la Figure 5-55. Les bétons compacts présentent des courbes d'allure similaire mais celle du béton ordinaire est plus marquée que celle du béton auto-plaçant :

- La brucite précipitée à la surface des bétons est identifiée par un pic endothermique entre 360 et 410 °C.
- Le pic produit entre 500 et 550 °C peut être attribué aux M-S-H (Jin et Al-Tabbaa, 2013).
- La présence de carbonates autres que ceux des coquilles concassées (calcite) est mise en évidence par un pic endothermique entre 750 et 820 °C plus large. Ceux-ci proviennent de la précipitation de CaCO_3 à l'extérieur des bétons (aragonite) ainsi que d'une possible carbonatation (De Weerd et al., 2015).

Tandis que les analyses des bétons compacts présentent de légères différences, celle du béton poreux affiche :

- le double pic à 105-130 °C disparaît dans le béton poreux après l'immersion. Cette disposition peut être une conséquence de la décalcification des phases hydratées C_3A et de l'incorporation des ions Mg^{2+} dans les C-S-H (De Weerd et al., 2014) ;
- le pic de brucite est très marqué dans le béton poreux, conséquence de la forte lixiviation subie par ce type de béton ;
- la portlandite est attaquée par les sulfates et le CO_2 dissous.

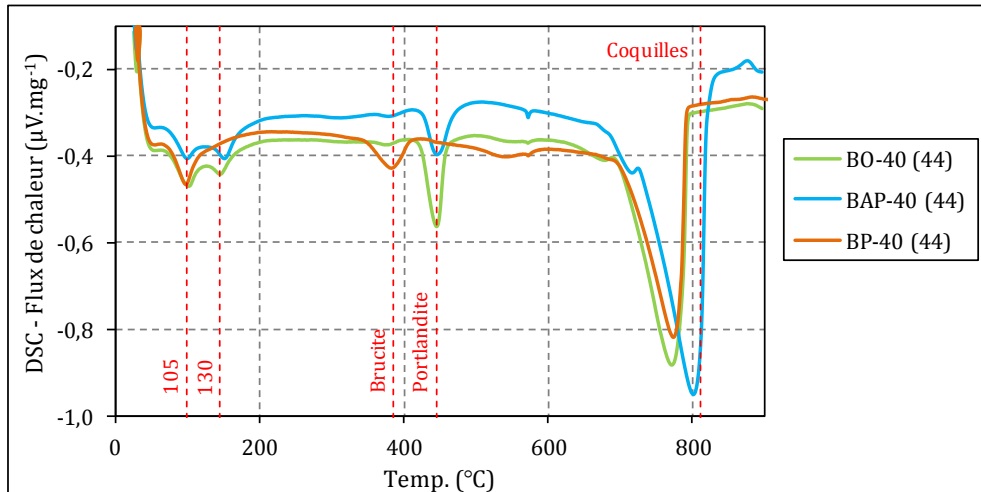


Figure 5-55 : Analyse DSC des bétons immergés avec 40 % de coquilles concassées (expérience SM-1)

Le béton poreux étant le plus détérioré pendant l'expérience, on a comparé les courbes DTG au cours du temps dans la Figure 5-56. Après 11 semaines d'immersion, le principal mécanisme chimique est la précipitation des CaCO_3 à la surface du béton. Entre 11 et 44 semaines, de la brucite est produite à partir de la consommation de la portlandite jusqu'à son épuisement.

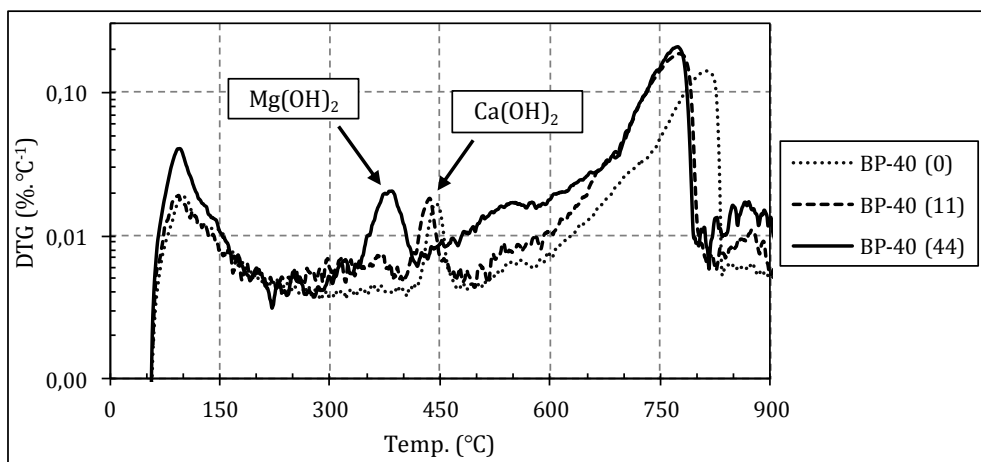


Figure 5-56 : Analyse DTG du BP-40 immergé (expérience SM-1)

En conséquence, la perte de masse mesurée à 550 °C des bétons immergés correspond à la quantité d'eau liée aux hydrates ainsi qu'à la présence de brucite à la surface des bétons. Ceci explique la forte augmentation de la perte au feu du BO-0 et des bétons poreux ; ces bétons sont les plus endommagés par l'eau de mer.

La Figure 5-57 montre les analyses ATG-DSC des blocs immergés. Les transformations principales des blocs se sont produites pendant les 3 premiers mois d'exposition à l'eau de mer. Sur cette période, nous pouvons identifier deux événements majeurs :

- la précipitation de brucite (pic endothermique entre 360 et 410 °C),
- la précipitation de CaCO_3 (élargissement du pic endothermique entre 700 et 825 °C).

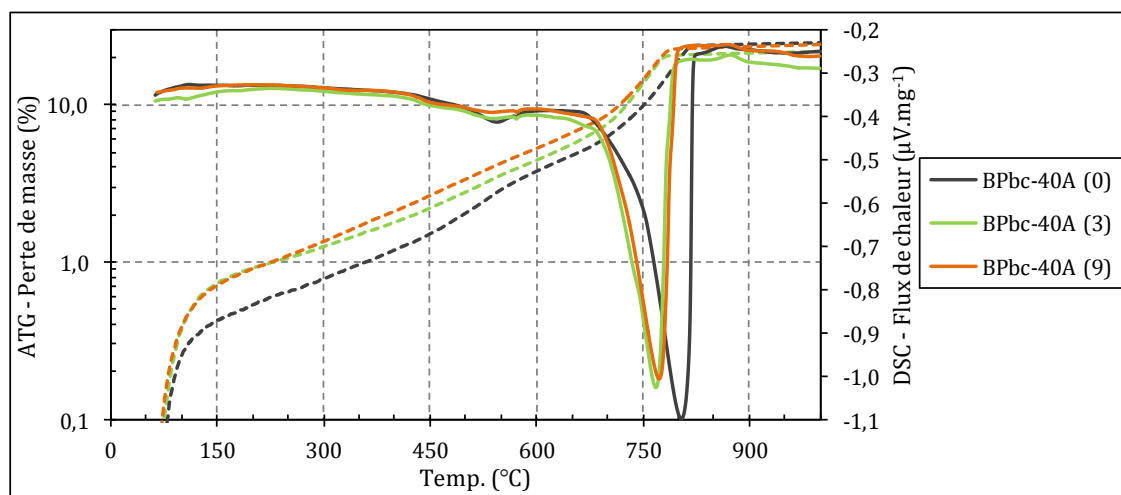


Figure 5-57 : Analyse ATG-DSC des blocs BP_{bc}-40A (expérience ZI-L)

Comme la formation de brucite et du CaCO_3 requiert la présence de l'ion Ca^{2+} , la précipitation de brucite consomme les hydrates C-S-H. Les C-S-H sont identifiés par une perte de masse entre 200 et 450 °C. La portlandite n'est pas identifiée au cours des analyses thermiques des blocs. Ceci peut être dû à la carbonatation de la pâte cimentaire suite au séchage à l'air des bétons et aussi au faible rapport e/c qui a été utilisé. Nguyen (2014) a également trouvé des teneurs en portlandite très faibles dans les bétons poreux.

On retrouve aussi un élargissement du pic endothermique 105-130 °C potentiellement lié à la présence de matière organique déposée pendant l'immersion.

5.5 BILAN : COMPORTEMENT DES BÉTONS POUR RÉCIFS ARTIFICIELS

La réalisation d'expériences avec des conditions environnementales marines différentes a permis d'identifier les mécanismes d'interaction d'un milieu vivant avec les matériaux cimentaires.

5.5.1 Bio-réceptivité des matériaux cimentaires

L'exposition du béton en milieu marin favorise l'établissement d'espèces biologiques marines. Le béton peut donc constituer un substrat adéquat pour le développement de nouveaux habitats. L'utilisation de coquilles concassées comme matériau granulaire dans le béton n'influence pas la bio-réceptivité de ce matériau. L'utilisation de matériaux rugueux conduit à une activité biologique supérieure en raison d'une capacité de fixation supérieure.

La colonisation des bétons est dépendante des conditions environnementales externes. On constate un fort développement biologique sur les bétons des expériences menées en sites marins, notamment lors de l'expérience en zone intertidale, où la chaîne trophique s'est développée jusqu'aux macro-algues. La lumière et la turbidité de l'eau ainsi que la température sont les paramètres qui favorisent la colonisation des bétons immergés. Les éprouvettes des

expériences en mésocosme arrivent au premier stade de colonisation : la formation du biofilm primaire. La température de l'eau étant très froide (inférieure à 13 °C) pendant plus de la moitié du temps d'expérience, nous avons remarqué que le développement de la biodiversité est réduit. Dans les expériences in situ, nous remarquons un effet seuil de la colonisation par les algues lorsque les organismes recouvrent la totalité de la surface des bétons.

5.5.2 Durabilité des bétons avec coquilles immergés

L'endommagement des bétons en milieu marin dépend de plusieurs facteurs : le type de béton, l'incorporation de coquilles concassées ainsi que le recouvrement par des organismes.

Le recouvrement de la surface des bétons poreux par des algues réduit l'endommagement dû aux agents agressifs du milieu marin. La perte de cette protection organique par des événements aléatoires ou par la saisonnalité redémarre l'attaque des sels présents dans l'eau de mer sur les hydrates du béton. Les bétons poreux immergés en permanence (non-colonisés) montrent une réduction de résistance mécanique allant de 15 jusqu'à 25 % au cours de leurs 3 premiers mois d'immersion. Ceci est une conséquence de la lixiviation des hydrates de leur pâte cimentaire. L'attaque par le sulfate de magnésium entraîne la précipitation de brucite lors de la réaction avec la portlandite. La portlandite est aussi attaquée par le CO₂ pour précipiter de l'aragonite. Ces deux réactions provoquent la formation d'excroissances à la surface supérieure des bétons sans coquilles. Les bétons incorporant des coquilles inhibent la précipitation de stalagmites, leur teneur en matière organique ralentissant leur formation et les ions Ca²⁺ pouvant alors être transportés par les courants. La formation d'une couche double brucite-aragonite autour du béton empêche la lixiviation ultérieure des hydrates. Comme la constitution de celle-ci est plus lente dans les bétons avec coquilles, l'endommagement de ceux-ci est plus important.

L'attaque par le sulfate de magnésium de la surface des bétons compacts est plus forte dans les bétons sans coquilles et les résistances mécaniques le confirment. Tandis que la résistance des bétons compacts avec coquilles immergés tend à être similaire voire supérieure à celle des éprouvettes conservées en laboratoire, la résistance des bétons compacts sans coquilles peut être réduite. La pénétration des sulfates entraîne la dissolution partielle de la portlandite pour former une couche de brucite-aragonite à la surface des bétons. La constitution de cette couche diminue la pénétration des ions Cl⁻ dans les bétons compacts. Bien que l'essai de migration de chlorures ait mis en évidence une perméabilité aux ions Cl⁻ supérieure avec l'incorporation de coquilles concassées, la profondeur de pénétration des ions Cl⁻ dans l'expérience est similaire entre les bétons testés. De surcroît, la teneur en ions Cl⁻ libres dans la solution interstitielle des bétons diminue avec le temps en raison de l'incorporation de ces ions dans la pâte cimentaire des bétons (formation de chlororaluminates de calcium).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de recherche ont été effectués pour développer et étudier différents bétons à base de coquilles de mollusques comme matériaux de construction pour des structures visant à améliorer la biodiversité marine : en particulier les récifs artificiels et de façon plus générale les ouvrages maritimes.

La Manche est aujourd'hui l'un des écosystèmes le plus impacté par les activités maritimes. L'extension et l'agrandissement des ports ainsi que les projets de parcs éoliens sur les côtes normandes ne font qu'augmenter la pression sur cet environnement marin. Le développement de ces installations entraîne un indéniable effet récif qui favorise la création de nouveaux habitats. D'autre part, la gestion des déchets est devenue l'un des principaux défis des sociétés modernes ; leur valorisation est devenue une alternative incontestable. La production annuelle de coquilles en France est supérieure à 230.000 tonnes, la Normandie et la Bretagne étant les principales régions productrices. Les coproduits coquilliers marins peuvent donc constituer une ressource locale à valoriser pour la production de nouveaux matériaux à usages multiples en milieu marin : structurels et biologiques.

Les recherches précédentes sur l'incorporation de coproduits coquilliers marins dans les matériaux cimentaires ont montré la faisabilité de cette voie de valorisation. Cependant, les connaissances vis-à-vis des perturbations constatées nécessitent d'être approfondies. En outre, l'effet de la colonisation est un aspect essentiel pour le développement des matériaux de construction durables avec un effet récif. C'est pourquoi plusieurs actions ont été menées dans le cadre de cette thèse :

- formulation de trois types de béton (ordinaire, auto-plaçant et poreux) incorporant des coquilles de mollusques concassées en remplacement des granulats naturels à des taux massiques égaux à 20, 40 et 60 %,
- caractérisation des propriétés des bétons élaborés,
- étude du comportement des bétons élaborés en milieu marin en tant que récifs artificiels.

Les **coproduits coquilliers** utilisés dans ces recherches proviennent du concassage de coquilles de pétoncle sous deux classes granulaires : 0/2 et 0/5 mm. Les essais de caractérisation révèlent :

- une composition de la coquille à base de calcite ;
- une teneur en chlorures égale à 0,07 % ;
- une teneur en matière organique égale à 1,4 % : elle est partiellement soluble dans l'eau mais son relargage semble être favorisé dans le milieu basique de la pâte cimentaire pendant le gâchage des matériaux cimentaires. Ceci peut être dû à la présence de polysaccharides sulfatés de nature acide dans les coquilles (Dauphin, 2000) ;
- un coefficient d'absorption d'eau qui augmente de 2,2 à 5,5 % avec le degré de concassage ;
- une compacité inférieure aux granulats naturels utilisés, de granulométrie équivalente, celle de la classe granulaire 0/2 mm étant supérieure à celle de la classe 0/5 mm ;
- le degré de concassage optimal de coquilles de mollusques paraît être lié à leur épaisseur. Celle des coquilles de pétoncle utilisées varie entre 1 et 4 mm. Les concassés de taille supérieure à 4 mm ont une forme aplatie tandis que ceux de taille inférieure à 2 mm sont majoritairement aciculaires.

La modélisation de la **compacité granulaire** avec le logiciel René-LCPC permet d'optimiser le squelette granulaire de bétons compacts et de bétons poreux d'une façon efficace. Ce modèle surestime légèrement la compacité des mélanges de granulats naturels et sous-estime celle de mélanges incorporant des coquilles concassées. L'étude de compacité visant à déterminer les proportions du squelette granulaire des bétons ont mis en évidence plusieurs aspects :

- l'incorporation de 20 % de coquilles concassées dans un squelette granulaire peut améliorer sa compacité : les squelettes granulaires du béton auto-plaçant et du béton poreux élaborés ont une compacité maximale à ce taux ;
- l'utilisation de taux d'incorporation des coquilles concassées supérieurs à 40 % entraîne une augmentation significative de la porosité inter-granulaire.

Pour la **formulation de bétons poreux**, l'augmentation de la porosité inter-granulaire du squelette granulaire n'est pas gênante a priori car ce paramètre, avec le dosage en pâte cimentaire, déterminent leur macroporosité, paramètre caractérisant ce type de béton. Les

compacités des squelettes granulaires des bétons poreux formulés varient entre 59,7 et 63,7 % et les macroporosités des bétons varient entre 16,3 et 23,7 %.

La **formulation de bétons compacts** requiert une quantité de pâte cimentaire supérieure à la porosité inter-granulaire de leur squelette granulaire afin d'être compacts et ouvrables. Le principal critère d'optimisation de ces types de béton est la minimisation de celle-ci afin de réduire le dosage en pâte cimentaire requise. Les compacités des squelettes granulaires des bétons ordinaires formulés varient entre 66,8 et 70,9 % avec l'emploi des granulats naturels allant de 0 à 20 mm et des coquilles concassées de granulométrie 0/5 mm. Pour la composition des bétons auto-plaçants la taille maximale du squelette granulaire est égale à 10 mm. Ceci a engendré une forte diminution de la compacité. De plus, ce type de béton nécessite un dosage en pâte cimentaire bien supérieur à la porosité inter-granulaire du squelette granulaire. Pour éviter des dosages en ciment et en additions minérales déraisonnables, du sable roulé de classe granulaire 0/2 mm a été ajouté (15 %) ainsi qu'une autre classe granulaire de coquilles concassées, allant de 0 à 2 mm, pour améliorer la compacité. Les compacités granulaires des bétons auto-plaçants formulés varient entre 67,9 et 71,4 %.

L'incorporation de coquilles concassées dans les mortiers de ciment et les bétons compacts a révélé des teneurs en **air occlus** non négligeables. Dans les mortiers de ciment préparés, la teneur en air augmente entre 5 et 6 % indépendamment du taux d'incorporation de coquilles concassées. Dans les bétons ordinaires et auto-plaçants élaborés, la teneur en air occlus augmente graduellement avec le taux d'incorporation de coquilles concassées jusqu'à 5 et 9 %, respectivement pour les formulations avec 60 % de coquilles concassées. Dans les bétons poreux élaborés, on observe la présence de bulles d'air dans la pâte cimentaire. L'augmentation de la quantité d'air occlus dans les bétons compacts élaborés conduit à une diminution de leur masse volumique. Ceux-ci peuvent être classés comme bétons légers ($< 2.200 \text{ kg.m}^{-3}$) avec un taux d'incorporation de coquilles concassées supérieur ou égal à 40 %. Deux causes semblent être associées :

- La stabilisation de l'air occlus : les substances organiques paraissent réduire fortement la tension superficielle de la pâte cimentaire. Les bulles d'air formées lors du malaxage sont alors très stables. Ceci est confirmé par leur forme sphérique.
- L'entraînement de bulles d'air est accru par la forme des coquilles concassées lors du malaxage. Ces concassés ont une forme aplatie et aciculaire qui favorise la formation de bulles d'air et leur répartition dans les matériaux cimentaires.

L'incorporation de coquilles concassées dans les bétons formulés influence l'**hydratation du ciment**. Les substances tensioactives de la matière organique soluble des coquilles semblent avoir une forte affinité pour la surface des grains de ciment et des hydrates. Leur adsorption à la surface de ceux-ci diminue l'échange ionique avec la pâte cimentaire fraîche et par conséquent elle

interfère avec la nucléation et la croissance des hydrates. Des retards d'hydratation importants ont été observés dans les bétons élaborés ; ceux observés dans les bétons auto-plaçants étant plus prononcés. En revanche, le degré d'hydratation à long terme des bétons avec coquilles est similaire, voire supérieur à celui des bétons sans coquilles. Ceci peut être une conséquence d'une teneur en eau totale supérieure des formulations incorporant des coquilles concassées pour compenser leur absorption d'eau. Le degré d'hydratation des bétons ordinaires et auto-plaçants élaborés varie entre 60 et 70 % tandis que celui des bétons poreux varie entre 40 et 55 % en raison de l'utilisation d'un dosage inférieur en eau. Sur ce type de béton, on constate une augmentation du degré d'hydratation avec le taux d'incorporation de coquilles concassées. Ceci est une conséquence d'un dosage en eau totale trop faible pour les bétons sans coquilles : les rapports e_t/c respectifs des cylindres et des blocs des formulations sans coquilles sont égaux à 0,39 et 0,48 tandis que ceux des formulations avec 40 % de coquilles concassées sont égaux à 0,45 et 0,56.

L'augmentation de la tension superficielle de la pâte cimentaire liée à la présence de substances organiques solubles, la diminution de la masse volumique des bétons associée à une augmentation de la quantité d'air occlus et la géométrie des coquilles concassées (forme et taille) provoque une diminution de l'**ouvrabilité** de bétons compacts élaborés :

- L'affaissement de bétons ordinaires élaborés diminue de 11 à 6 cm.
- Le diamètre d'étalement des bétons auto-plaçants diminue de 80 à 51 cm, leur coefficient de blocage varie entre 60 et 100 % et leur indice de ségrégation est inférieur à 7 %.

Les **propriétés mécaniques** des mortiers de ciment et des bétons compacts élaborés diminuent en fonction de leur teneur en air occlus et du rapport e_t/c utilisé. Les propriétés mécaniques des bétons poreux élaborés dépendent de leur macroporosité. Le rapport R_{it}/R_c augmente avec l'incorporation de coquilles concassées, allant de 9 à 11 % pour les bétons compacts et de 12,5 à 15 % pour les bétons poreux. La résistance en compression simple à 28 jours diminue de 35,1 à 25,9 MPa pour les bétons ordinaires et de 49,2 à 33,4 MPa pour les bétons auto-plaçants. En fonction de leur macroporosité, la résistance en compression simple à 28 jours des éprouvettes cylindriques de bétons poreux varie entre 12,3 et 23,0 MPa et celle des blocs de béton poreux entre 8,9 et 10,7 MPa.

Les **pores** des matériaux cimentaires engendrés par l'incorporation de coquilles concassées semblent avoir un caractère **moins perméable**. Ceci a été mis en évidence par les mesures de porosité accessible à l'eau, de perméabilité à l'eau et de diffusion des ions chlorures :

- L'augmentation de la porosité accessible à l'eau ne reflète pas l'augmentation de la quantité d'air occlus.
- La perméabilité à l'eau semble être liée à la porosité capillaire des bétons.

- Le coefficient de diffusion des ions chlorure est lié à la perméabilité à l'eau.

Le lavage des coquilles concassées à ébullition permet de diminuer le caractère imperméable des pores entraînés. La cause de l'imperméabilité de ces pores est donc potentiellement une conséquence de la présence de substances organiques solubles provenant des coquilles concassées.

La **porosité accessible à l'eau**, la **perméabilité à l'eau** ainsi que le **coefficient de migration d'ions chlorures** des bétons compacts élaborés augmente avec le taux d'incorporation de coquilles causé principalement par l'emploi d'un rapport e_t/c supérieur pour compenser l'absorption d'eau de concassés de coquilles.

Lors de la mise en place d'un **dispositif de migration** et de la mesure du coefficient effectif d'ions chlorures des bétons, on a constaté que :

- la durée des cycles et les volumes de solutions en amont et en aval sont les paramètres les plus importants pour le bon déroulement de cet essai,
- la précision du titrage d'ions chlorures par électrodes sélectives n'est pas suffisante.

Le suivi de la **colonisation** des bétons formulés en tant que récifs artificiels a mis en évidence que les trois types de béton incorporant des coquilles concassées constituent des substrats adéquats pour le développement des organismes marins. La colonisation des bétons inclut des algues allant des diatomées aux macro-algues ainsi que de la faune (sessile et vagile). La colonisation des bétons étant dépendante des conditions environnementales externes telles que la lumière et la turbidité de l'eau ainsi que la température, les possibles différences de colonisation entre les différents bétons immergés n'ont pas été identifiées à l'exception du béton à surface rugueuse.

Le suivi du **comportement** des bétons en tant que récifs artificiels a mis en évidence que :

- le type de béton a une répercussion sur le degré de transformation subit en fonction de leur porosité. Les bétons poreux ayant une macroporosité significative, leur pâte cimentaire subit des transformations plus importantes que les bétons compacts. Le béton ordinaire formulé est plus transformé que le béton auto-plaçant qui présente une porosité inférieure ;
- l'incorporation de coquilles concassées peut diminuer l'action des agents agressifs du milieu marin en raison du caractère imperméable des pores engendrés par les substances organiques solubles des coquilles concassées mais peut également empêcher la formation d'une couche externe d'aragonite qui protégerait le béton ;
- la colonisation peut diminuer l'action des agents agressifs du milieu marin par le recouvrement de la surface des bétons.

Cette thèse constitue un pas supplémentaire pour la conception de bétons durables et multifonctionnels. La connaissance des différents domaines scientifiques est nécessaire de nos jours pour répondre aux nouveaux cahiers des charges. Les résultats et analyses effectuées confirment le potentiel de valorisation des coquilles dans le squelette granulaire des bétons. De plus, la durabilité de ces matériaux composites liée aux phénomènes de colonisation en milieu marin a constitué une première approche avec beaucoup de questions relatives à l'influence de la colonisation sur la durabilité de ces matériaux cimentaires. La liste ci-dessous permet de mettre en lumière une série de propositions pour des futures recherches qui serviront comme complément et amélioration aux apports déjà réalisés lors de ce travail :

- Optimisation du concassage et du criblage des coquilles : détermination de la taille maximale de concassés permettant de maximiser leur compacité.
- Étude approfondie de l'entraînement d'air des matériaux cimentaires incorporant des coquilles concassées : détermination des propriétés tensioactives et rhéologiques.
- Recherche de méthodes pour contrôler et diminuer la quantité d'air occlus : utilisation d'adjuvants entraîneurs d'air, d'agents pour neutraliser la polarité des substances, etc.
- Recherche de liants durables pour le développement des bétons avec coproduits coquilliers : incorporation d'additions minérales ou utilisation de ciments géopolymères.
- Étude de l'impact environnemental et économique de l'incorporation de coproduits coquilliers dans le béton.
- Recherche de méthodes d'essai pour accélérer les transformations des bétons en milieu marin sans pour autant modifier la nature et la hiérarchie des phénomènes de dégradation liés aux sels présents et à l'activité biologique des organismes.
- Recherche ou adaptation des techniques de mesure de la colonisation des substrats.
- Étude des phénomènes d'auto-guérison des matériaux cimentaires en milieu marin.

Toutes ces perspectives confirment le potentiel de valorisation des coproduits coquilliers pour l'élaboration de matériaux performants, durables et pouvant améliorer les écosystèmes marins.

RÉFÉRENCES

Abdus-Samad, S., 2013. *The effect of the composition of concrete on biodiversity and ecology on benthic organisms.* New York : Urban Assembly New York Harbor School.

ACI, 2010. *Report on pervious concrete.* Michigan : American Concrete Institute.

Acosta, A., Cabrera, R.D. et Medina, A., 2007. Influencia de la forma y la textura de los agregados gruesos en las propiedades del hormigón. *1^{er} Congreso Nacional de Ingeniería Civil.* Asunción, Paraguay, 1-3 Novembre 2007.

Adewuyi, A.P. et Adegoke, T., 2008. Exploratory study of periwinkle shells as coarse aggregates in concrete works. *Journal of Applied Sciences Research*, 4(12), pp.1678-1681.

AFGC, 2004. *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages.* Paris : Association Française de Génie Civil.

AFGC, 2008. *Recommandations pour l'emploi des Bétons Auto-Plaçants.* Paris : Association Française de Génie Civil.

Andersen, J.C., Rollinson, G.K., Snook, B., Herrington, R. et Fairhurst, R.J., 2009. Use of QEMSCAN[®] for the characterization of Ni-rich and Ni-poor goethite in laterite ores. *Minerals Engineering*, 22(13), pp.1119-1129.

Anderson, M.J. et Underwood, A.J., 1994. Effects of substratum on the recruitment and development of an intertidal estuarine fouling assemblage. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 184, pp.217-236.

Aoki, Y., 2009. *Development of pervious concrete.* M. Sc. Université de Sydney.

Aoki, Y., Shimano, K. et Suzuki, M., 2010. Chloride ion concentration on the discoloration boundary produced by spraying AgNO₃ solution. *35th Conference on Our World in Concrete & Structure.* Singapore, 25-27 Août 2010.

Archer, M., Watson, R. et Denton, J.W., 2001. *Fish waste production in the United Kingdom: The quantities produced and opportunities for better utilization.* U.K. : The Sea Fish Industry Authority.

Arliquie, G. et Hornain, H. eds., 2007. *GranDuBé : Grandeurs associées à la durabilité des bétons.* Paris : Presses de l'ENPC.

Arsenault, J., 1999. *Étude des mécanismes de transport des ions chlore dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration.* Ph. D. Université Laval et I.N.S.A. Toulouse.

Assié, S., 2004. *Durabilité des bétons auto-plaçants.* Ph. D. Université Laval et I.N.S.A. Toulouse.

Banfill, P.F.G., 2006. Rheology of fresh cement and concrete. *Rheology reviews*, pp.64-130.

Barats, A., 2006. *Micro analyse quantitative des éléments traces dans la calcite de la coquille Saint Jacques par Ablation Laser ICP-MS : une archive journalière de la biogéochimie des environnements côtiers tempérés.* Ph. D. Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Barbin, V., Schen, E., Roux, M., Decrouez, D. et Ramseyer, K., 1991. Stries de croissance révélées par cathodoluminescence dans la coquille de pecten maximus (L.) récent de la rade de Brest. *Geobios*, 24(1), pp.65-70.

Barnaby, C., 2004. *An investigation into the reuse of organic waste produced by the New Zealand Mussel Industry.* M. Sc. Université d'Auckland.

Baroghel-Bouny, V., Belin, P., Maultzsch, M. et Henry, D., 2007a. AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part I : Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions. *Materials & Structures*, 40, pp.759-781.

Baroghel-Bouny, V., Belin, P., Maultzsch, M. et Henry, D., 2007b. AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part II : Non-steady-state migration tests and chloride diffusion coefficients. *Materials & Structures*, 40, pp.783-799.

Bartos, P.J.M. et Grauers, M., 1999. Self-compacting concrete. *Concrete*, 33(4), pp.9-13.

Bastidas-Arteaga, E., Sanchez-Silva, M., Chateauneuf, A. et Ribas, M., 2008. Coupled reliability model of biodeterioration, chloride ingress and cracking for reinforced concrete structures. *Structural Safety*, 30, pp.110-129.

Ben-Aïm, R. et Le Goff, P., 1967. Effet de paroi dans les empilements désordonnés de sphères et application à la porosité de mélanges binaires. *Powder Technology*, 1, pp.281-290.

Bermúdez-Odrizola, M.A., 2007. *Corrosión de las armaduras del hormigón armado en ambiente marino : Zona de carrera de mareas y zona sumergida.* Ph. D. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Madrid.

Bonavetti, V., Rahhal, V.F. et Irassar, E.F., 2001. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement & Concrete Research*, 31, pp.853-859.

Bonen, D. et Cohen, M.D., 1992. Magnesium sulfate attack on Portland cement paste - I. Microstructural analysis. *Cement & Concrete Research*, 22, pp.169-180.

Boulay, C., Torrenti, J.M., Andre, J.L. et Saintilan, R., 2010. Quasi-adiabatic calorimetry for concretes : Influential factors. *BLPC*, 278, pp.19-36.

- Boutouil, M., Cuadrado, H. et Le Boulanger, S., 2015.** RECIF project : Reuse of marine byproduct in artificial reefs. *RECIF Conference on artificial reefs : from materials to ecosystem*. ESITC Caen, France, 27-29 Janvier 2015.
- Brouwers, H.J.H. et Radix, H.J., 2005.** Self-Compacting concrete : Theoretical and experimental study. *Cement & Concrete Research*, 35, pp.2116-2136.
- Buenfeld, N.R. et Newman, J.B., 1986.** The development and stability of surface layers. *Cement & Concrete Research*, 16, pp.721-732.
- Carro-López, D., González-Fontebo, B., Martínez, C., Martínez-Abella, F., Seara-Paz, S. et Rodríguez, R., 2015.** Design and properties of mortar with seashells fine aggregates, *1st International Conference on Bio-based Building Materials*. Clermont-Ferrand, France, 22-24 June 2015. France : RILEM Publications S.A.R.L..
- Cépralmar, Région Languedoc-Roussillon, 2015.** *Guide pratique d'aide à l'élaboration, l'exploitation et la gestion des récifs artificiels en Languedoc-Roussillon*.
- CETMEF, 2008.** *Guide d'utilisation du béton en site maritime*. Saint-Brieuc : Centre d'Études Techniques Maritimes et Fluviales.
- Charbonnel, E., 2005.** Les récifs artificiels comme outils de gestion des ressources littorales : Éléments de synthèse et de réflexion. *Séminaire international d'échanges d'expériences*. Nantes, 15-16 juin 2004.
- Chia, K.S. et Zhang, M.H., 2007.** Workability of air-entrained lightweight concrete from rheology perspective. *Magazine of Concrete Research*, 59(5), pp.367-375.
- Choi, Y.W., Kim, Y.J., Shin, H.C. et Moon, H.Y., 2006.** An experimental research on the fluidity and mechanical proprieties of high-strength lightweight self-compacting concrete. *Cement & Concrete Research*, 36(9), pp.1595-1602.
- Claquin, P., Lestarquit, M., Leroy, F., Rusig, A.M., Mussio, I., Napoléon, C. et Orvain, F., 2015.** *Rapport technique : Suivis environnementaux : Colonisation des matériaux en mésocosmes et in situ*. Projet RECIF.
- Cuadrado-Rica, H., 2013.** *Rapport bibliographique : Récifs artificiels*. Projet RECIF. Epron : ESITC Caen.
- Cuadrado-Rica, H., Sebaibi, N., Boutouil, M. et Boudart, B., 2014.** Properties of ordinary concretes incorporating crushed queen scallop shells. *Materials & Structures*, DOI: 10.1617/s11527-015-0613-7.
- Currey, J.D., 1976.** Further studies on the mechanical properties of mollusc shell material. *Journal of Zoology*, 180(4), pp.445-453.
- Cwalina, B., 2008.** Biodeterioration of concrete. *Architecture Civil Engineering Environment (ACEE)*, 4, pp.133-140.
- Dalmon, J., 1935.** Note sur la biologie du pétoncle. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes*, 8 (3), pp.268-281.
- Dantas, T.N.C., Dantas-Neto, A.A. et Moura, E.F., 2001.** Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 32(2-4), pp.145-149.

- Dauphin, Y., 2000.** Comparison of the soluble organic matrices of healthy and diseased shells of *Pinctada margaritifera* and *Pecten maximus*. *Journal of Invertebrate Pathology*, 76, pp.49-55.
- de Larrard, F., 1999.** *Concrete mixture proportioning : A scientific approach*. Londres : E & FN SPON.
- De Muynck, W., Maury-Ramirez, A., De Belie, N., Verstraete, W., 2009.** Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, pp.679-689.
- D’Orazio, M., Cursio, G., Graziani, L., Aquilanti, L., Osimani, A., Clementi, F., Yéprémian, C., Lariccia, V. et Amoroso, S., 2014.** Effects of water absorption and surface roughness on the bioreceptivity of ETICS compared to clay bricks. *Building & Environment*, 77, pp.20-28.
- De Paula, S.V. et Silveira, M., 2009.** Studies on molluscan shells: Contributions from microscopic and analytical methods. *Micron*, 40, pp.669-690.
- De Weerdt, K., Justnes, H. et Geiker, M.R., 2014.** Changes in the phase assemblage of concrete exposed to seawater. *Cement & Concrete Composites*, 47, pp.53-63.
- De Weerdt, K., Justnes, H. et Geiker, M.R., 2015.** The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. *Cement & Concrete Composites*, 55, pp.215-222.
- Deby, F., 2009.** *Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin*. Ph. D. Université Toulouse III – Paul Sabatier.
- Devauchelle, N., Cuif, J.P., Larvor, H. et Larzul, P., 1994.** Structural and biochemical characteristics in adult scallop shells. *9th International Pectinid Workshop*. Manaimo, BC, Canada, 22-27 Avril 1993.
- Dewar, J.D. et Anderson, R., 1992.** *Manual of ready-mixed concrete*, U.K. : Blackie Academic and Professional.
- Dewar, J.D., 1999.** *Computer modelling of concrete mixtures*. Londres : E & FN Spon.
- Diederich, P., 2010.** *Contribution à l’étude de l’influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement auto-plaçant du béton*. Ph. D. Université de Toulouse.
- Dreux, G. et Festa, J., 1998.** *Nouveau guide du béton et de ses constituants*. Paris : Eyrolles.
- Du, L. et Folliard, K.J., 2005.** Mechanisms of air entrainment in concrete. *Cement & Concrete Research*, 35, pp.1463-1471.
- Dubosc, A., Escadeillas, G. et Blanc, P.J., 2001.** Characterization of biological stains on external concrete walls and influence of concrete as underlying material. *Cement & Concrete Research*, 31, pp.1613-1617.
- Ebensperger, L. et Torrent, R., 2010.** Medición “in situ” de la permeabilidad al aire del hormigón: status quo. *Revista Ingeniería de Construcción*, 25(3), pp.371-382.
- EFNARC, 2005.** *The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, production and use*. BIBM, CEMUREAU, EFCA, EFNARC, ERMCO.

- El Barrak, M., Mouret, M., Bascoul, A. et Clastres, P., 2005.** Étude de l'interaction pâte-granulats à l'état frais en vue d'une méthodologie de formulation des bétons auto-plaçants. *Colloque Méditerranéen sur les Matériaux*, CMEDIMAT. Oran, Algérie, 6-7 Décembre 2005.
- Etuk, B.R., Etuk, I.F. et Asuquo, L.O., 2012.** Feasibility of using sea shells ash as admixtures for concrete. *Journal of Environmental Science & Engineering*, A1, pp.121-127.
- Falade, F., 1995.** An investigation of periwinkle shells as coarse aggregate in concrete. *Building & Environment*, 30(4), pp.573-577.
- Farre, B. et Dauphin, Y., 2009.** Lipids from the nacreous and prismatic layers of two Pteriomorpha Mollusc shells. *Comparative Biochemistry & Physiology, Part B*, 152, pp.103-109.
- Feret, R., 1943.** *Résistances à la compression, à la traction, à la flexion et au cisaillement*. France : Impr. Arrault.
- Ferraris, C.F. et de Larrard, F., 1998.** *Testing and modelling of fresh concrete rheology*. Maryland : NIST.
- Feunteun, E. et Danetn, V., 2015.** *Rapport technique : Suivis environnementaux : Colonisation des matériaux en mésocosmes et in situ*. Projet RECIF.
- Fitzgerald, A., 2007.** *Shell waste in aggregates (B54)*. U.K. : Sea Fish Industry Authority.
- Fleischli, F.D., Dietiker, M., Borgia, C. et Spolenak, R., 2008.** The influence of internal length scales on mechanical properties in natural nanocomposites : A comparative study on inner layers of seashells. *Acta Biomaterialia*, 4, pp.1694-1706.
- Fletcher, R.L., 1988.** Brief review of the role of marine algae in biodeterioration. *International Biodeterioration*, 24, pp.141-152.
- Foveau, A., Dauvin, J.C., Schlund, E. et Bachelet, Q., 2015.** *Rapport technique : Suivis environnementaux : Colonisation des matériaux en mésocosmes et in situ*. Projet RECIF.
- Fuller, W.B. et Thompson, S.E., 1907.** The laws of proportioning concrete. *Journal of Transportation Engineering-ASCE*, 59, pp.67-143.
- Funk, J.E. et Dinger, D.R., 1994.** *Predictive process control of crowded particulate suspension applied to ceramic manufacturing*. New York : Kluwer Academic Press.
- García-Martínez, L.A., 2007.** *Navegación de precisión para fondeo y localización de arrecifes artificiales e influencia de éstos en la pesca (Caladero de Cudillero-Asturias)*. Ph. D. Universidad de Oviedo.
- Ghafoori, N. et Dutta, S., 1995.** Laboratory investigation of compacted no-fines concrete for paving materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 7, pp.183-191.
- Gieskes, J.M., 1969.** Effect of temperature on the pH of seawater. *Limnology and Oceanography*, 14, pp.679-685.
- Glasby, T.M. et Connell, S.D., 2001.** Orientation and position of substrata have large effects on epibiotic assemblages. *Marine Ecology Progress Series*, 214, pp.127-135.
- Goede, W.G., 2009.** *Pervious concrete: Investigation into structural performance and evaluation of the applicability of existing thickness design methods*. M. Sc. Washington State University.

- Golubic, S., Perkins, R.D. et Lukas, K.J., 1975.** Boring microorganisms and microborings in carbonate substrates. Dans : Robert W. Frey, ed. 1975. *The study of Trace Fossils*. Berlin : Springer Berlin Heidelberg.
- González, B., Carro-López, D., Martínez-Abella, F., Martínez, C. et Seara-Paz, S., 2015.** Effects of seashell aggregates in concrete properties, *1st International Conference on Bio-based Building Materials*. Clermont-Ferrand, France, 22-24 Juin 2015. France : RILEM Publications S.A.R.L..
- Govin, A., 2004.** *Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois*. Ph. D. École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
- Grefsrud, E.S., Dauphin, Y., Cuif, J.P., Denis, A. et Strand, Ø., 2008.** Modifications in microstructure of cultured and wild scallop shells. *Journal of Shellfish Research*, 27(4), pp.633-641.
- Guan, G., Chen, G., Kasai, Y., Chuan Lim, E.W., Hao, X., Kaewpanha, M., Abuliti, A., Fushimi, C. et Tsutsumi, A., 2012.** Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel- based catalyst supported on calcined scallop shell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, pp.159-168.
- Guellil, M.K., 2012.** Formulation des bétons auto-plaçants par la méthode de la pâte en excès. M. Sc. Université Abou Bekr Belkaid.
- Guillite, O., 1995.** Bioreceptivity : A new concept for building ecology studies. *The science of the Total Environment*, 167, pp.215-220.
- Guillite, O. et Dreesen, R., 1995.** Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials. *The Science of the Total Environment*, 167, pp.365-74.
- He, F., Shi, C., Yuan, Q., Chen, C. et Zheng, K., 2012.** AgNO₃-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete. *Construction & Building Materials*, 26, pp.1-8.
- Hu, C., 1995.** *Rhéologie des bétons fluides*. Ph. D. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Hughes, P., Fairhurst, D., Sherrington, I., Renevier, N., Morton, L.H.G., Robery, P.C. et Cunningham, L., 2013a.** Microscopic examination of a new mechanism for accelerated degradation of synthetic fibre reinforced marine concrete. *Construction & Building Materials*, 41, pp.498-504.
- Hughes, P., Fairhurst, D., Sherrington, I., Renevier, N., Morton, L.H.G., Robery, P.C. et Cunningham, L., 2013b.** Microscopic study into biodeterioration of marine concrete. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 79, pp.14-19.
- IMO et UNEP, 2009.** *Guidelines for the placement of artificial reefs*. Londres : International Maritime Organization & United Nations Environment Programme.
- Jablonski, N., 1996.** *Mix design for concrete block: Proportioning using the fineness modulus method*. Boston : The Aberdeen Group.
- Jain, A.K. et Chouhan, J.S., 2011.** Effect of shape of aggregate on compressive strength and permeability properties of pervious concrete. *International Journal of Advanced Engineering Research & Studies*, 1(1), pp.120-126.

- Javaherdashti, R., Nikraz, H., Borowitzka, M., Moheimani, N. et Olivia, M., 2009.** On the impact of Algae on accelerating the biodeterioration/biocorrosion of reinforced concrete: A mechanistic review. *European Journal of Scientific Research*, 3, pp.394-406.
- Jayakumar, S., Saravanane, R., 2012.** Effect of macro algae *Ulva fasciata* on concrete structures. *International Journal of the Physical Sciences*, 7, pp.805-821.
- Jesus, B., Brotas, V., Marani, M., et Paterson, D. M., 2005.** Spatial dynamics of microphytobenthos determined by PAM fluorescence. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 65(1), pp.30-42.
- Jin, F. et Al-Tabbaa, A., 2013.** Thermogravimetric study on the hydration of reactive magnesia and silica mixture at room temperature. *Thermochim. Acta*, 566, pp.162-8.
- Jolicoeur, C. et Simard, M.A., 1998.** Chemical admixture-cement interactions : Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement & Concrete Composites*, 20, pp.87-101.
- Kanadasan, J. et Razak, H.A., 2014.** Mix design for self-compacting concrete palm oil clinker concrete based on particle packing. *Materials & Design*, 56, pp.9-19.
- Kaplan, M.F., 1959.** Flexural and compressive strength of concrete as affected by the properties of coarse aggregates. *Journal of American Concrete Institute*, 55(11), pp.1193-1208.
- Kasemchaisiri, R. et Tangtermsirikul, S., 2008.** Properties of self-compacting concrete incorporating bottom ash as a partial replacement of fine aggregate. *Science Asia*, 34, pp.87-95.
- Kevern, J. T., 2008.** *Advancements in pervious concrete technology*, Ph. D. Iowa State University.
- Kim, H.S., Kim, C.G., Na, W.B. et Kim, J.K., 2008.** Chemical degradation characteristics of reinforced concrete reefs in South Korea. *Ocean Engineering*, 35, pp.738-748.
- Kim, M.Y., Yang, E.I. et Yi, S.T., 2013.** Application of the colorimetric method to chloride diffusion evaluation in concrete structures. *Construction & Building Materials*, 41, pp.239-245.
- Knapen, E., Cizer, O., Van Balen, K. et Van Gemert, D., 2006.** Comparison of solvent Exchange and vacuum drying techniques to remove free water from early age cement-based materials. *2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science & Engineering*. Quebec City : 11-13 Septembre 2006.
- Koehler, E.P. et Fowler, D.W., 2007.** *Aggregates in self-consolidating concrete*. Austin : International Center for Aggregates Research.
- Krauss, C., 2009.** *Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique*. Ph. D. Université de Caen/Basse-Normandie.
- Kumar, S.V. et Santhanam, M., 2003.** Particle packing theories and their application in concrete mixture proportioning: A review. *The Indian Concrete Journal*, 77(9), pp.1324-1331.
- Kuo, W.T, Wang, H.Y, Shu, C.Y. et Su, D.S., 2013.** Engineering properties of controlled low-strength materials containing waste oyster shells. *Construction & Building Materials*, 46, pp.128-133.
- Lacroix, D. et Pioch, S., 2009.** Un nouveau territoire de développement. La mer côtière ou le développement en 4D. Precresse, V. ed. 2009. *Impertinences 2009*.

- Langhamer, O., Wilhelmsson, D. et Engström, J., 2009.** Artificial reef effect and fouling impacts on offshore wave power foundations and buoys: A pilot study. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, 82, pp.426-432.
- Langhamer, O., 2012.** Artificial reef effect in relation to offshore renewable energy conversion : State of the art. *The Scientific World Journal*, pp.1-8.
- Larvor, H., 1996.** *La biominéralisation de pecten maximus L. : Anomalies liées aux perturbations du milieu*. Ph. D. Université de Bretagne Occidentale.
- LCPC, 2002.** *Méthodes d'essai N°58 : Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons*. Paris : Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- LCPC, 2004.** *Méthodes d'essai N°61 : Essai de compacité à la table à secousses*. Paris : Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- LCPC, 2005.** *Méthodes d'essai N°62 : Présentation des techniques de diagnostic de l'état d'un béton soumis à un incendie*. Paris : Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- Lecomte, A., Mechling, J.M. et Diliberto, C., 2006.** Indice de serrage des pâtes de consistance normale. 7^{ème} édition des *Journées scientifiques de Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton*. Toulouse : 19-20 Juin 2006.
- Lefebvre, S., Claquin, P., Orvain, F., Véron, B. et Charpy, L., 2012.** Spatial and temporal dynamics of size-structured photosynthetic parameters (PAM) and primary production (¹³C) of pico- and nano-phytoplankton in an atoll lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, 65(10-12), pp.478-489.
- León, M.P. et Ramírez, F., 2010.** Caracterización morfológica de agregados para concreto mediante el análisis de imágenes. *Revista Ingeniería de Construcción*, pp.215-240.
- Lertwattanakul, P., Makul, N. et Siripattaraprat, C., 2012.** Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering. *Journal of Environmental Management*, 111, pp.133-141.
- Liu, J., 2011.** *Étude expérimentale de la perméabilité relative des matériaux cimentaires et simulation numérique du transfert d'eau dans le béton*. Ph. D. École Centrale de Lille.
- Liu, X., 2006.** *Microstructural investigation of self-compacting concrete and high-performance concrete during hydration and after exposure to high temperature*. Ph. D. Université de Gand (Belgique).
- Maes, M. et De Belie, N., 2014.** Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulphate. *Cement & Concrete Composites*, 53, pp.59-72.
- Manso, S., Calvo-Torras, M.A., De Belie, N., Segura, I. et Aguado, A., 2015.** Evaluation of natural colonisation of cementitious materials: Effect of bioreceptivity and environmental conditions. *Science of the Total Environment*, 512-513, pp.444-453.
- Marin, F. et Luquet, G., 2004.** Molluscan shell proteins. *C.R. Palevol*, 3, pp.469-492.
- Marmin, S., Dauvin, J.C. et Lesueur, P., 2014.** Collaborative approach for harbour dredged sediment management in the Bay of Seine (France). *Ocean & Coastal Management*, 102, pp.328-339.

- Márquez, J.F., Sanchez-Silva, M. et Husserl, J., 2013.** Review of reinforced concrete biodeterioration mechanisms. *VIII International Conference on Fracture Mechanics of Concrete & Concrete Structures-FraMCoS-8*, Toledo : 10-14 Mars 2013.
- Martín-Ramos, J.D., Díaz-Hernández, J.L., Cambeses, A., Scarrow, J.H. et López-Galindo, A., 2012.** *Pathways for quantitative analysis by X-Ray Diffraction : An introduction to the study of mineralogy*. Croatia : InTech.
- McGrath, P.F. et Hooton, R.D., 1996.** Influence of voltage on chloride diffusion coefficients from chloride migration tests. *Cement & Concrete Research*, 26(8), pp.1239-1244.
- Meck, E. et Sirivivatnanon, V., 2003.** Field indicator of chloride penetration depth. *Cement & Concrete Research*, 33, pp.1113-1117.
- Mehta, P.K., 2005.** *Concrete in the marine environment*. New York : Taylor & Francis.
- Mehta, P.K. et Monteiro, P.J.M., 2006.** *Concrete : Microstructure, properties, and materials*. U.S.A. : McGraw-Hill.
- Milestone, N.B., 1976.** The effect of lignosulphonate fractions on the hydration of tricalcium aluminate. *Cement & Concrete Research*, 6(1), pp.89-102.
- Miller, A.Z., Sanmartín, P., Pereira-Pardo, L., Dionísio, A., Saiz-Jimenez, C., Macedo, M.F. et Prieto, B., 2012. Bioreceptivity of building stones : A review. *Science of the Total Environment*, 426, pp.1-12.
- Miloud, B., 2005.** Permeability and porosity characteristics of steel fiber reinforced concrete. *Asian Journal of Civil Engineering (Building & Housing)*, 6(4), pp.317-330.
- Minchin, D., 2003.** Introductions : Some biological and ecological characteristics of scallops. *Aquatic Living Resources*, 16, pp.521-532.
- Mounanga, P., 2003.** *Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment à très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. Ph. D. Université de Nantes.
- Myers, D., 1999.** *Surfaces, Interfaces, and Colloids : Principles and Applications*. 2nd ed. New York : Wiley-VCH.
- Nawy, E.G., 2008.** *Concrete Construction Engineering Handbook*. New York : CRC Press.
- Neville, A.D., 2000.** *Propriétés des bétons*. Paris : Eyrolles.
- NFM, 2014.** Spécial sous-produits coquilliers : Valorisation en amendement calcique agricole. *Le journal de Bord Normandie Fraîcheur Mer*, 4, pp.1-8.
- Nguyen, D.H., 2014.** *Étude du comportement hydromécanique des bétons drainants à base de coproduits coquilliers*. Ph. D. Université de Caen Basse Normandie.
- Nguyen, D.H., Boutouil, M., Sebaibi, N., Leleyter, L. et Baraud, F., 2014.** A modified method for the design of pervious concrete mix. *Construction & Building Materials*, 73, pp.271-282.
- Nguyen, T.Q., 2007.** *Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. Ph. D. École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Nguyen, T.S., 2006.** *Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires*. Ph. D. I.N.S.A. Toulouse.

- Nicolas, E., 2010.** *Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires/superplastifiants*. Ph. D. Université de Luxembourg.
- Okamura, H. et Ouchi, M., 2003.** Self-Compacting Concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(1), pp.5-15.
- Ollivier, J.P. et Vichot, A. eds., 2008.** *La durabilité des bétons*. Paris : Presses de l'ENPC.
- Otsuki, N., Nagataki, S. et Nakashita, K., 1993.** Evaluation of AgNO₃ solution spray method for measurement of chloride penetration into hardened cementitious matrix materials. *Construction & Building Materials*, 7, pp.195-201.
- Palin, D., Wiktor, V. et Jobkers, H.M., 2015.** Autogenous healing of marine exposed concrete: Characterization and quantification through visual crack closure. *Cement & Concrete Research*, 73, pp.17-24.
- Patil, B.T., Gajendragad, M.R., Ranganna, G., Wagh, A.B. et Sudhakaran, T., 1994.** Impact of biofouling on corrosion resistance of reinforced concrete. Thompson, M.F., et al. ed. 1994. *Recent developments in biofouling control*. Indo-United States Conference. Bangalore, India : 12-16 Juillet 1992.
- Pattofatto, S., 2004.** *Comportement dynamique du béton frais : Application au procédé de fabrication des blocs*. Ph. D. École Normale Supérieure de Cachan.
- Paul, R. et Tanner, C., 2012.** *St. Mary's river oyster reef restoration : Construction and monitoring*. Maryland : St. Mary's College of Maryland.
- Pérez, M., Garcia, M. Transversa, L. et Stupak, M., 2003.** Concrete deterioration by golden mussels. *Proceedings RILEM International conference on microbial impact on building materials*, pp. 39-47.
- Peschard, A., Govin, A., Grosseau, P., Guilhot, B. et Guyonnet, R., 2004.** Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. *Cement & Concrete Research*, 34, pp.2153-2158.
- Pickering, H., 1996.** Artificial reefs of bulk waste materials : A scientific and legal review of the suitability of using the cement stabilized by-products of coal-fired power stations. *Marine Policy*, 20(6), pp.483-497.
- Pickering, H. et Whitmarsh, D., 1997.** Artificial reefs and fisheries exploitation : A review of the "attraction versus production" debate, the influence of design and its significance for policy. *Fisheries Research*, 31, pp.39-59.
- Pirrie, D. et Rollinson, G.K., 2011.** Unlocking the applications of automated mineral analysis. *Geology Today*, 27(6), pp.226-235.
- Polovina, J. J., 1985.** Artificial reef technology in Japan. *ONRFE Scientific Bulletin*, 10(4), pp.15-20.
- Popovics, S., 1979.** *Concrete-Making Materials*, U.S.A. : McGraw-Hill.
- Popovics, S., 1998.** *Strength and related properties of concrete : A quantitative approach*. 2nd ed. New York : John Wiley & Sons.
- Quiroga, P.N. et Fowler, D.W., 2004.** *The effect of the aggregates characteristics on the performance of Portland cement concrete*. Austin : International Center for Aggregates Research (ICAR).

- Ragot, P., 2009.** *Les Cultures Marines : Tome 1.* Paris : Agence des Aires Marines Protégées.
- Ramachandran, V.S. et Beaudoin, J.J., 1999.** *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*, U.S.A. : Noyes Publication-William Andrew Publishing, LLC.
- Robillard-Engelaère, C., 2012.** *Étude de valorisation des coproduits marins coquilliers sous forme d'additions et de granulats dans les matériaux cimentaires.* Ph. D. Université de Caen Basse Normandie.
- Romano, R.C.O., 2013.** *Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil.* Ph. D. Universidade de São Paulo.
- Rozière, E., 2007.** *Étude de la durabilité des bétons par une approche performantielle.* Ph. D. École Central de Nantes.
- Rucker-Gramm, P. et Beddoe, R.E., 2010.** Effect of moisture content of concrete on water uptake. *Cement & Concrete Research*, 40, pp.102-108.
- Safi, B., Saidi, M., Daoui, A., Bellal, A., Mechekak, A. et Toumi, K., 2015.** The use of seashells as a fine aggregate (by sand substitution) in self-compacting mortar (SCM). *Construction & Building Materials*, 78, pp.430-438.
- Salaün, S., 2009.** *Interactions entre la macroalgue brune Laminaria digitata et ses épibiontes bactériens : étude moléculaire et spectroscopiques, et capacité d'adhésion et de formation de biofilm.* Ph. D. Université de Bretagne Sud.
- Sanchez-Silva, M. et Rosowsky, D.V., 2008.** Biodeterioration of construction materials: state of the art and future challenges. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 20, pp.352-365.
- Sand, W., 2001.** Microbial corrosion and its inhibition. *Biotechnology*, 10, pp.267-316.
- Sawyer, T.T., van Veen, E.M., Rollinson, G.K., Andersen, J.C., Coggan, J.S. et Lottermoser, B.G., 2015.** Mineralogical properties of marine shell products for the construction of concrete artificial reefs (RECIF). *RECIF Conference on artificial reefs : form materials to ecosystem.* ESITC Caen, France, 27-29 Janvier 2015.
- Schaefer, V. R., Wang, K., Suleiman, M. T. et Kevern, J. T., 2006.** *Mix design development for pervious concrete in cold weather climates, Final Report.* Iowa : Center for Transportation Research and Education, Iowa State University.
- Schalscha, E.B, Appelt, H. et Schatz, A., 1967.** Chelation as weathering mechanisms I. Effect of complexing agents on the solubilization of iron from minerals and granodiorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, pp.587-596.
- Sebaibi, 2011.** *Valorisation des composites thermodurcissables issus du recyclage dans une matrice cimentaire : Application aux bétons à ultra-haute performance.* Ph. D. École de Mines de Douai.
- Sedran, T., 1999.** *Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivelants,* Ph. D. Ecole Nationale des Pont et Chaussées.
- Sedran, T. et de Larrard, F., 1994.** René-LCPC : Un logiciel pour optimiser la granularité des matériaux de génie civil. *Note technique, Bulletin de Liason des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 194, pp.87-93.

- Seleem, H.E.D.H., Rashad, A.M. et El-Sabbagh, B.A., 2010.** Durability and strength evaluation of high-performance concrete in marine structures. *Construction & Building Materials*, 24, pp.878-884.
- Sibbick, T., Fenn, D. et Crammond, N., 2003.** The occurrence of thaumasite as a product of seawater attack. *Cement & Concrete Composites*, 25, pp.1059-1066.
- Silva, M.R. et Nail, T.R., 2013.** Biodeterioration of concrete structures in coastal zone. III *International Conference on Sustainable Construction Materials & Technologies*. Kyoto : 18-21 Août 2013.
- Strasser, R. J., Tsimilli-Michael, M., Qiang, S., et Goltsev, V., 2010.** Simultaneous in vivo recording of prompt and delayed fluorescence and 820 nm reflection changes during drying and after rehydration of the resurrection plant *Haberlea rhodopensis*. *Biochimica & Biophysica Acta-Bioenergetics*, 1797(6), pp.1313-1326.
- Su, N., Hsu, K.C. et Chai, H.W., 2001.** A simple mix design method for self-compacting concrete. *Cement & concrete Research*, 31, pp.1799-1807.
- Suess, E., 1980.** Interaction of organic compounds with calcium carbonate - I. Association phenomena and geochemical implication. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, pp.157-168.
- Sugiyama, M., 2004.** Freeze-thaw test results of porous concrete with crushed scallop shell material added. *Journal of Hokkai-Gakuen University*, 120, pp.1-6.
- Taylor, H.F.W., 1990.** *Cement Chemistry*, London : Academic Press.
- Taylor, J.D. et Layman, M., 1972.** The mechanical properties of bivalve (mollusca) shell structures. *Palaeontology*, 15(7), pp.73-87.
- Tennis, P.D., Leming, M.L. et Akers, D.J., 2004.** *Pervious concrete pavements*. USA : Portland Cement Association, Skokie, Illinois, National Ready Mixed Concrete Association.
- Touil, B., 2009.** *Étude de la diffusion des chlorures dans les bétons locaux*. M. Sc. Université Aboubekr Belkaid - Tlemcen.
- Truc, O., Ollivier, J.P. et Carcassès, M., 2000.** A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test. *Cement & Concrete Research*, 30, pp.217-226.
- UNPG, 2011.** *Livre blanc : Carrières et granulats, pour un approvisionnement durable des territoires*. France : Union Nationale des Producteurs de Granulats.
- Vilanova, A., 2009.** *Influencia de la dosificación y empleo de diferentes tipos de cemento y adiciones en las propiedades mecánicas del hormigón autocompactante*. Ph. D. ETSICCP Madrid.
- Walker, B.K., Henderson, B. et Spieler, R.E., 2002.** Fish assemblages associated with artificial reefs of concrete aggregates or quarry stone offshore Miami Beach, Florida, USA. *Aquatic Living Resources*, 15, pp.95-105.
- Walker, H.N., Lane, D.S. et Stutzman, P.E., 2006.** *Petrographic methods of examining hardened concrete: A petrographic manual*. Charlottesville : Virginia Transportation Research Council.
- Wang, H.Y., Chen, P.Y. et Chen, J.H., 2011.** Effect of waste oyster shell resurgent on engineering properties of cement mortar. *International Workshop on energy, environment & architecture engineering*. Xian Ning : 16-*18 Avril 2011.

- Wheaton, F., 2007.** Review of the properties of Eastern oysters, *Crassostrea virginica* : Part I. Physical properties. *Aquacultural Engineering*, 37, pp.3-13.
- Wu, Z., Zhang, Y., Zheng, J. et Ding, Y., 2009.** An experimental study on the workability of self-compacting lightweight concrete. *Construction & Building Materials*, 23, pp.2087-2092.
- Yan, T., Yan, W., Dong, Y., Wang, H., Yan, Y. et Liang, G., 2006.** Marine fouling of offshore installations in the northern Beibu Gulf of China. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58, pp.99-105.
- Yang, E.I., Yi, S.T. et Leem, Y.M., 2005.** Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics : Part I. Fundamental properties. *Cement & Concrete Research*, 35, pp.2175-2182.
- Yang, E.I., Kim, M.Y., Park, H.G. et Yi, S.T., 2010.** Effect of partial replacement of sand with dry oyster shell on the long term performance of concrete. *Construction & Building Materials*, 24, pp.758-765.
- Yang, Q., 2012.** *Stability of air bubbles in fresh concrete*. M.Sc. Chalmers University of Technology.
- Yang, W., Kashani, N., Li, X.W., Zhang, G.P. et Meyers, M.A., 2011.** Structural characterization and mechanical behavior of a bivalve shell (*Saxidomus purpuratus*). *Materials Science & Engineering C*, 31, pp.724-729.
- Ye, G., Liu, X., De Schutter, G., Taerwe, L. et Vandeveld, P., 2007.** Phase distribution and microstructural changes of SCC at elevated temperatures. *Cement & Concrete Research*, 37, pp.978-987.
- Yoon, H., Park, S. et Lee, K., 2004.** Oyster shell as substitute for aggregate in mortar. *Waste Management & Research*, 22(3), pp.158-170.
- Zamarreño, I., De Porta, J. et Vazquez, A., 1996.** The shell microstructure, mineralogy and isotopic composition of *Amusiopecten baranensis* (Pectinidae, Bivalvia) from the Miocene of Spain : a valuable palaeoenvironmental tool. *Geobios*, 29(6), pp.707-724.
- Zhang, W.M. et Ba, H.J., 2012.** Corrosion behaviour of electrode materials in chloride migration test. *Corrosion Engineering, Science & Technology*, 47(6), pp.421-424.

Normes

- ASTM C1611 (2014)** : Standard test method for slump flow of self-consolidating concrete.
- EHE-08 (2008)** : Instrucción Española del Hormigón Estructural.
- BS 812-105 (1990)** : Flakiness index and elongation index.
- BS 882-105 (1992)** : Specification for aggregates from natural sources for concrete.
- NF EN 196-1 (2006)** : Méthodes d'essais des ciments : Détermination des résistances mécaniques.
- NF EN 196-3 (2009)** : Méthodes d'essais des ciments : Détermination du temps de prise et de la stabilité.
- NF EN 196-9 (2010)** : Méthodes d'essais des ciments : Chaleur d'hydratation-Méthode semi-adiabatique.

NF EN 197-1 (2012) : Ciment : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.

NF EN 206-9 (2010) : Béton : Règles complémentaires pour le béton auto-plaçant.

NF EN 933-1 (2012) : Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats : Détermination de la granularité - Analyse granulométrique par tamisage.

NF EN 933-3 (2012) : Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats : Détermination de la forme des granulats - Coefficient d'aplatissement.

EN 933-8 (2012) : Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats : Évaluation des fines : Équivalent de sable.

NF EN 1015-3 (1999) : Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie : Détermination de la consistance du mortier frais (avec une table à secousses).

NF EN 1097-2 (2010) : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats : Méthodes pour la détermination de la résistance à la fragmentation.

NF EN 1097-3 (1998) : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats : Méthode pour la détermination de la masse volumique en vrac et de la porosité intergranulaire.

NF EN 1097-6 (2014) : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats : Détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau.

NF EN 1744-5 (2007) : Essais pour déterminer les propriétés chimiques des granulats : Détermination des sels chlorures solubles dans l'acide.

NF EN 1744-6 (2007) : Essais pour déterminer les propriétés chimiques des granulats : Détermination de l'influence d'un extrait de granulat recyclé sur le temps de prise initial du ciment.

NF EN 1992-2 (2005) : Eurocode 2 : Calcul des structures en béton.

NF EN 12350-2 (2012) : Essais pour béton frais : Essai d'affaissement.

NF EN 12350-6 (2012) : Essais pour béton frais : Masse volumique.

NF EN 12350-7 (2012) : Essais pour béton frais : Teneur en air-Méthode de la compressibilité.

NF EN 12350-8 (2010) : Essais pour béton frais : Béton auto-plaçant - Essai d'étalement au cône d'Abrams.

NF EN 12350-10 (2010) : Essais pour béton frais : Béton auto-plaçant - Essai à la boîte en L.

NF EN 12350-11 (2020) : Essais pour béton frais: Béton auto-plaçant - Essai de stabilité au tamis.

NF EN 12390-3 (2012) : Essais pour béton durci : Résistance à la compression des éprouvettes.

NF EN 12390-6 (2012) : Essais pour béton durci : Détermination de la résistance en traction par fendage d'éprouvettes.

NF EN 12390-8 (2012) : Essais pour béton durci : Profondeur de pénétration d'eau sous pression.

NF EN 12390-13 (2014) : Essais pour béton durci : Détermination du module sécant d'élasticité en compression.

NF EN 12620 (2008) : Granulats pour béton.

NF P18-358 (1985) : Adjuvants pour bétons, mortiers et coulis : Coulis courants d'injection pour précontrainte : Mesure de la fluidité et de la réduction d'eau.

NF P18-452 (1988) : Bétons : Mesure du temps d'écoulement des bétons et des mortiers aux maniabilimètres.

NF P18-459 (2010) : Essais pour béton durci : Essai de porosité et de masse volumique.

XP P94-047 (1988) : Sols : Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un matériau - Méthode par calcination.

Sigles d'organismes :

AFGC :	Association Française de Génie Civil
AFNOR :	Association Française de Normalisation
CNC :	Comité National de la Conchyliculture
CNPMEM :	Comité National des Pêches Maritimes et des Élevages Marins
CNRS :	Centre National de la Recherche Scientifique
CRISMAT :	Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux
EFNARC :	European Federation of National Associations Representing producers and applicators of specialist building products for Concrete
ESITC :	École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction
FranceAgriMer :	Établissement National des Produits de l'Agriculture et de la Mer
GRANVILMER :	Coopérative de pêcheurs artisans à Granville (Basse-Normandie)
IFREMER :	Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer
LCPC :	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
LMDC :	Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (INSA Toulouse)
LUSAC :	Laboratoire Universitaire de Sciences Appliquées de Cherbourg
SOMLIT :	Service d'Observation du Milieu Littoral
Unicaen :	Université de Caen Normandie

LISTE DE FIGURES ET TABLEAUX

Figures

Figure 1-1 : Fonctionnement écologique du récif artificiel (Cépralmar, 2015)	14
Figure 1-2 : Eco-conception de la fondation d'une éolienne (Egis Eau : S. Pioch et J.L. Féron®).....	14
Figure 1-3 : Influence du dosage en eau sur la cohésion du béton poreux : a. insuffisant ; b. approprié ; c. trop élevé (Tennis et al., 2004)	19
Figure 1-4 : Face externe de la coquille de pétoncle (Dalmon, 1935)	20
Figure 1-5 : Face interne de la coquille de pétoncle (Dalmon, 1935)	20
Figure 1-6 : Observation MEB de la face externe d'une coquille de Pectinidés (Zamarreño, 1996)	24
Figure 1-7 : Couche externe foliée régulière d'une coquille de Pectinidés (Robillard-Engelaère, 2012)	24
Figure 1-8 : Couche interne lamellaire croisée d'une coquille de Pectinidés (Robillard-Engelaère, 2012)	24
Figure 1-9 : Microstructure concentrique à la surface interne sans arrangement polygonal des cristaux d'une coquille de Pectinidés (Zamarreño, 1996)	24
Figure 1-10 : Air occlus dans du béton (échelle en mm) (Walker et al., 2006)	28
Figure 1-11 : Bulle d'air stabilisée par des agents tensioactifs dans un liquide (Du et Folliard, 2005) ...	28
Figure 1-12 : Relation entre la résistance en compression et la compacité du squelette granulaire des bétons poreux incorporant des coquilles de pétoncle (Nguyen, 2014)	31
Figure 1-13 : Relation entre la résistance en compression et la teneur en air occlus des bétons incorporant des coquilles concassées des rapports e/c=0,45-0,55	32
Figure 1-14 : Évolution de la concentration en ions Cl ⁻ traversant un échantillon de béton	38
Figure 2-1 : Analyse TG/DSC des coquilles de pétoncle	46
Figure 2-2 : Analyse DRX des coquilles de pétoncle	46
Figure 2-3 : Observations MEB de la surface externe de la coquille de pétoncle (U. Exeter)	47
Figure 2-4 : Observations MEB de la surface interne de la coquille de pétoncle (U. Exeter)	47

Figure 2-5 : Analyses EDXS des points B, D, E des coquilles (éléments traces) (U. Exeter)	47
Figure 2-6 : Présence de Mg^{2+} et de minéraux d'argile au cœur de la coquille de pétoncle (U. Exeter) ..	48
Figure 2-7 : Analyse QEMSCAN® des granulats.....	48
Figure 2-8 : Analyse granulométrique des granulats	49
Figure 2-9 : Coefficient de forme des granulats	51
Figure 2-10 : Forme aciculaire des coquilles concassées (d <2 mm).....	51
Figure 2-11 : Forme aplatie des coquilles concassées (d >4 mm).....	51
Figure 2-12 : Géométrie du refus des concassés des coquilles en fonction de la forme lors du tamisage : a. aciculaire ; b. aplatie.....	52
Figure 2-13 : Mesure du coefficient d'absorption des particules de d <3,15 mm	52
Figure 2-14 : Bain à 40°C pour la préparation des éluates.....	57
Figure 2-15 : Agitation mécanique des éluates	57
Figure 2-16 : Filtration des éluates.....	57
Figure 2-17 : Apparition de biomasse dans les éluates	57
Figure 2-18 : Maniabilité des mortiers de ciment.....	60
Figure 2-19 : Air occlus des mortiers de ciment.....	62
Figure 2-20 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) et masse volumique apparente sèche (ρ_a) des mortiers de ciment.....	63
Figure 2-21 : Résistance en flexion et en compression des mortiers de ciment	63
Figure 2-22 : Compacité expérimentale du mélange P2 et Sr2	65
Figure 2-23 : Compacité expérimentale du mélange Sc4-Gc10-Gc20 à la table à secousses	67
Figure 2-24 : Compacité modélisée du mélange Sc4-Gc10-Gc20 avec René-LCPC (K=9).....	67
Figure 2-25 : Courbes granulométriques des squelettes granulaires de BO-0 et BO-60.....	69
Figure 2-26 : Compacité du mélange granulaire P2-P5.....	70
Figure 2-27 : Compacité granulaire des squelettes granulaires de bétons auto-plaçants sans l'ajout de Sr2.....	70
Figure 2-28 : Courbes granulométriques des squelettes granulaires de BAP-0 et BAP-60.....	71
Figure 2-29 : Effet de paroi dans un récipient	73
Figure 2-30 : Effet de paroi dans les blocs.....	73
Figure 2-31 : Effet de paroi sur la compacité des moules cylindriques Ø11 cm et des blocs utilisés	74
Figure 2-32 : Compacité expérimentale vs. compacité modélisée des squelettes granulaires de bétons	74
Figure 3-1 : Temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du dosage en super-plastifiant.....	79
Figure 3-2 : Courbes granulométriques du ciment (c) et des fines calcaires (fc)	80
Figure 3-3 : Compacité du ciment (c) et des fines calcaires (fc)	80
Figure 3-4 : Air occlus dans un béton ordinaire avec 40 % de coquilles P5 en fonction du dosage en pâte	81
Figure 3-5 : Malaxeur à béton	85
Figure 3-6 : Table vibrante	85
Figure 3-7 : Éprouvettes cylindriques Ø11x22 cm	85
Figure 3-8 : Essai d'affaissement du béton ordinaire	86
Figure 3-9 : Essai d'affaissement du béton poreux.....	86

Figure 3-10 : Essai d'étalement au cône d'Abrams	87
Figure 3-11 : Essai à la boîte en L (L-Box)	87
Figure 3-12 : Apparition d'un dôme de granulats au centre de la galette	88
Figure 3-13 : Ressuage de laitance en périphérie de la galette	88
Figure 3-14 : Perméabilimètre à l'eau	91
Figure 3-15 : Profil de pénétration d'eau	91
Figure 3-16 : Essai de compression sur cylindre.....	92
Figure 3-17 : Surface testée des blocs en compression	92
Figure 3-18 : Essai de compression sur bloc	92
Figure 3-19: Caractéristiques des cycles de compression appliqués pour la mesure du module d'élasticité	92
Figure 4-1 : Air occlus dans les bétons.....	96
Figure 4-2 : Masses volumiques des bétons compacts à l'état frais.....	98
Figure 4-3 : Proportions volumiques des constituants de la pâte cimentaire des bétons compacts	98
Figure 4-4 : Rapport volumique « pâte cimentaire + air occlus / porosité inter-granulaire du squelette granulaire (K=9) »	98
Figure 4-5 : Effet des substances tensioactives sur la tension superficielle de l'eau (Dantas et al., 2001).....	99
Figure 4-6 : Observation MEB des bulles d'air dans BO-40	99
Figure 4-7 : Observation MEB des bulles d'air dans BAP-40.....	100
Figure 4-8 : Observation MEB des bulles d'air dans BP-40.....	100
Figure 4-9 : Masse volumique des bétons poreux (ρ_{fr}), compacité du squelette granulaire lors de l'essai de compacité (CTS) et compacité du squelette dans le béton préparé.....	100
Figure 4-10 : Théorie de la pâte en excès : forme des granulats et besoin en pâte.....	106
Figure 4-11 : Freinage des granulats dans la pâte selon leur forme	106
Figure 4-12 : Auréole : essai d'étalement du BAP-0.....	107
Figure 4-13 : Auréole : essai d'étalement du BAP-40	107
Figure 4-14 : Thermographe de l'hydratation du ciment.....	108
Figure 4-15 : Chaleur d'hydratation du ciment des bétons ordinaires.....	108
Figure 4-16 : Chaleur d'hydratation du ciment des bétons auto-plaçants.....	108
Figure 4-17 : Adsorption des molécules organiques sur le ciment et retard de prise.....	109
Figure 4-18 : Degré d'hydratation des bétons à 182 jours de cure	110
Figure 4-19 : Analyse ATG et DSC des bétons avec 40 % de coquilles concassées.....	111
Figure 4-20 : DRX du BO-0 et BO-40	112
Figure 4-21 : Teneur en granulats des bétons compacts par l'analyse QEMSCAN® et théorique	113
Figure 4-22 : Analyse QEMSCAN® de la pâte cimentaire	113
Figure 4-23 : Analyse QEMSCAN® des grains de ciment anhydre (U. Exeter).....	114
Figure 4-24 : Analyse QEMSCAN® de la pâte cimentaire du BO-40 (U. Exeter).....	114
Figure 4-25 : Observation MEB des hydrates présents dans la pâte cimentaire du BO-0.....	115
Figure 4-26 : Observation MEB des hydrates présents dans la pâte cimentaire du BO-40.....	115

Figure 4-27 : Observation MEB de la formation des hydrates autour des fines calcaires « fc » dans BAP-0	115
Figure 4-28 : Observation MEB des hydrates présents dans la pâte cimentaire du BAP-40	115
Figure 4-29 : Hydrates présents dans la pâte cimentaire du BP-0	116
Figure 4-30 : Présence de portlandite à l'intérieur des bulles d'air du BP-40	116
Figure 4-31 : Résistances en compression simple des bétons compacts à 28 jours (R_{C28})	117
Figure 4-32 : Résistances en compression simple selon la composition de la pâte cimentaire	118
Figure 4-33 : Observation MEB des hydrates autour d'un granulat naturel dans BO-0	118
Figure 4-34 : Observation MEB des hydrates autour de granulats naturels dans BAP-0.....	118
Figure 4-35 : Observation MEB des hydrates à la surface d'une coquille concassée dans BO-40	119
Figure 4-36 : Observation MEB des hydrates à la surface d'une coquille concassée dans BAP-40.....	119
Figure 4-37 : Évolution de la résistance en compression des bétons ordinaires.....	119
Figure 4-38 : Évolution de la résistance en compression des bétons auto-plaçants.....	119
Figure 4-39 : Composition de la pâte cimentaire des bétons compacts.....	120
Figure 4-40 : Relation entre la résistance en compression et la porosité de la pâte cimentaire	120
Figure 4-41 : Résistance en compression des bétons poreux (éprouvettes cylindriques)	121
Figure 4-42 : Résistance en compression des bétons poreux (blocs)	121
Figure 4-43 : Relation entre la résistance en compression et la porosité des bétons poreux.....	122
Figure 4-44 : Observation MEB des hydrates à l'interface d'un granulat naturel du BP-0.....	122
Figure 4-45 : Observation MEB des hydrates à l'interface d'une coquille concassée du BP-40	122
Figure 4-46 : Courbe contrainte-déformation en compression des bétons.....	123
Figure 4-47 : Module d'élasticité des bétons à 28 jours (E_{28})	123
Figure 4-48 : Relation entre le module d'élasticité et la résistance en compression	123
Figure 4-49 : Relation entre le module d'élasticité expérimental et modélisé à 28 jours des bétons compacts	125
Figure 4-50 : Résistance en traction indirecte des bétons à 28 jours (R_{it28})	125
Figure 4-51 : Rapport R_{it}/R_c des bétons	125
Figure 4-52 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) des bétons ordinaires (section centrale d'éprouvettes) ..	126
Figure 4-53 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) des bétons auto-plaçants.....	126
Figure 4-54 : Porosité accessible à l'eau (ϵ) des bétons ordinaires selon la position dans l'éprouvette	127
Figure 4-55 : Relation entre la porosité accessible à l'eau et la masse volumique apparente sèche	128
Figure 4-56 : Relation entre la porosité accessible à l'eau et la résistance en compression.....	128
Figure 4-57 : Coefficient de perméabilité à l'eau (k_w) des bétons compacts en fonction de la porosité capillaire de leur pâte cimentaire	129
Figure 5-1 : Expérience SM-1	132
Figure 5-2 : Expérience SM-2	133
Figure 5-3 : Expérience SM-3	133
Figure 5-4 : Paramètres physico-chimiques et biologiques à Luc-sur-Mer (SOMLIT, 2015).....	135
Figure 5-5 : Comparaison des paramètres physico-chimiques et biologiques de l'eau de mer de Luc-sur-Mer (LsM) et Bernières-sur-Mer (BsM) (Claquin et al., 2015).....	135

Figure 5-6 : Colonisation des blocs de l'expérience intertidale ZI-L (Foveau et al., 2015)	137
Figure 5-7 : Recouvrement de la surface des bétons par des algues (Foveau et al., 2015)	137
Figure 5-8 : Crustacé <i>Balanus crenatus</i> (Foveau et al., 2015).....	137
Figure 5-9 : Mollusque <i>Mytilus edulis</i> (Foveau et al., 2015).....	137
Figure 5-10 : Colonisation des bétons par des algues en ZS-B (Claquin et al., 2015).....	138
Figure 5-11 : Crustacés habitant dans les creux des blocs en ZS-B (Claquin et al., 2015).....	138
Figure 5-12 : Évolution temporelle de la richesse spécifique moyenne (Feunteun et Danetn, 2015)....	139
Figure 5-13 : Diatomée à la surface du béton auto-plaçant (U. Exeter)	140
Figure 5-14 : Diatomées et cyanobactéries à la surface du béton poreux (Claquin et al., 2015)	140
Figure 5-15 : Indice de la biomasse chlorophyllienne F0 (unités arbitraires) (Claquin et al., 2015)	140
Figure 5-16 : Indice de la biomasse chlorophyllienne F0 (unités arbitraires) en fonction de la température de l'eau de mer filtrée (Claquin et al., 2015)	141
Figure 5-17 : Indice de la biomasse chlorophyllienne F0 (unités arbitraires) dans l'eau filtrée à 18°C (Claquin et al., 2015).....	142
Figure 5-18 : Capacité photosynthétique maximale $rETR_{max}$ des bétons en SM-3 (Claquin et al., 2015)	142
Figure 5-19 : Représentation schématique de la colonisation des bétons en milieu marin : A-Formation du biofilm primaire (micro-algues et cyanobactéries noyées dans une matrice extracellulaire composée de substances polymères EPS) et conditionnement de la surface ; B-Développement des macro-algues et de la faune (sans échelle).....	143
Figure 5-20 : Excroissances dans les bétons poreux sans coquilles	144
Figure 5-21 : Observation MEB de la section transversale des précipités (U. Exeter)	144
Figure 5-22 : Analyse QEMSCAN® sur la section transversale des excroissances (U. Exeter)	146
Figure 5-23 : Observation MEB des excroissances : aragonite ($CaCO_3$) et brucite ($Mg(OH)_2$) (U. Exeter)	146
Figure 5-24 : Analyses QEMSCAN® du béton ordinaire (a) et du béton poreux (b) après immersion...	147
Figure 5-25 : Analyses QEMSCAN® du béton poreux immergé : granulats (a) et coquilles (b).....	147
Figure 5-26 : Observation MEB des cristaux d'aragonite à l'extérieur du BO-40	148
Figure 5-27 : Observation MEB de la thaumasite dans BP-0.....	148
Figure 5-28 : Observation MEB de portlandite (1), de monosulfate AFm (2) et de C-S-H (3) dans BP-0	148
Figure 5-29 : Pénétration des sulfates dans la pâte cimentaire de BP-40 après 11 semaines d'immersion	149
Figure 5-30 : Pénétration des sulfates dans la pâte cimentaire de BO-40 après 22 semaines d'immersion	149
Figure 5-31 : Représentation schématique des précipitations minérales à la surface des bétons immergés dans l'eau de mer	150
Figure 5-32 : Schéma de la cellule de migration (incliné pour relarguer les bulles de gaz)	151
Figure 5-33 : Étapes pour l'essai de diffusion en régime permanent : a. obtention des disques ; b. saturation sous vide des disques ; c. vue inférieure d'une cellule ; d. dispositif de migration ; e. titrage des ions Cl^-	152
Figure 5-34 : Coefficient de diffusion effectif des bétons ordinaires.....	154
Figure 5-35 : Relation entre le coefficient de diffusion D_{eff} et le rapport volumique $c/(c+e+a)$	155

Figure 5-36 : Relation entre le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de perméabilité à l'eau	156
Figure 5-37 : Ions chlorures traversant les bétons lors de l'essai de migration	156
Figure 5-38 : Distribution des fréquences de la mesure de la concentration en Cl ⁻ de la solution amont	157
Figure 5-39 : Éprouvette de béton avant (gauche) et après (droite) l'essai de migration	158
Figure 5-40 : Porosité par intrusion de mercure du BO-0 avant et après migration	158
Figure 5-41 : Fronts d'attaque des ions Cl ⁻ sur le béton poreux	158
Figure 5-42 : Fronts d'attaque des ions Cl ⁻ sur les bétons compacts	158
Figure 5-43 : Vaporisation du réactif pour la détermination du profil de pénétration des ions Cl ⁻	159
Figure 5-44 : Apparition de deux zones après pulvérisation et séchage du réactif	159
Figure 5-45 : Profondeur de pénétration des ions Cl ⁻ dans les bétons compacts immergés	159
Figure 5-46 : Cristaux rhomboédriques de calcite, de M-S-H (1) et de chloroaluminate de calcium (2) dans le BP-0	160
Figure 5-47 : Augmentation de la proportion volumique de "Silicates Ca Al" (en jaune) à la surface des bétons compacts	160
Figure 5-48 : Résistance en compression des bétons ordinaires immergés (expérience SM-1)	161
Figure 5-49 : Résistances en compression des bétons auto-plaçants immergés (expérience SM-1)	162
Figure 5-50 : Résistances en compression des bétons poreux immergés (expérience SM-1)	163
Figure 5-51 : Résistance en compression vs masse volumique des blocs immergés (expérience SL) et conservés en laboratoire	163
Figure 5-52 : Variation de la masse volumique et de la résistance en compression des blocs immergés (expérience SL)	163
Figure 5-53 : Perte au feu des bétons compacts immergés rapportée à la teneur en ciment	164
Figure 5-54 : Perte au feu des bétons poreux immergés rapportée à la teneur en ciment	164
Figure 5-55 : Analyse DSC des bétons immergés avec 40 % de coquilles concassées (expérience SM-1)	166
Figure 5-56 : Analyse DTG du BP-40 immergé (expérience SM-1)	166
Figure 5-57 : Analyse ATG-DSC des blocs BP _{bc} -40A (expérience ZI-L)	167

Tableaux

Tableau 1-1 : Consistance des bétons ordinaires (NF EN 206-1)	15
Tableau 1-2 : Classes des bétons auto-plaçants (NF EN 206-9)	18
Tableau 1-3 : Indice de serrage (K) des granulats lors de l'essai de compacité (de Larrard, 1999)	22
Tableau 1-4 : Compacité en vrac (CV) et à la table à secousses (CTS) des coquilles de Pectinidés concassées (Robillard-Engelaère, 2012 ; Nguyen, 2014)	23
Tableau 1-5 : Masse volumique absolue et coefficient d'absorption d'eau des coquilles de Pectinidés concassées (Robillard-Engelaère, 2012 ; Nguyen, 2014)	25
Tableau 1-6 : Concentrations d'ions dans l'eau de mer (Mehta et Monteiro, 2006)	35
Tableau 2-1 : Granulats naturels et coquilles de pétoncle concassées	44
Tableau 2-2 : Module de finesse (MF) et équivalent de sable (SE ₁₀) des granulats	50
Tableau 2-3 : Masses volumiques et coefficient d'absorption d'eau des granulats	53

Tableau 2-4 : Coefficient d'absorption d'eau en fonction de la taille des particules des granulats	53
Tableau 2-5 : Compacité à la table à secousses (CTS) et compacité en vrac (CV) des granulats	54
Tableau 2-6 : Longueurs d'onde utilisées pour les analyses ICP-AES et composition élémentaire de la coquille de pétoncle	55
Tableau 2-7 : Matière organique des granulats (Perte au feu)	55
Tableau 2-8 : Éluates de coquilles concassées de pétoncle	56
Tableau 2-9 : Temps de début de prise des pâtes de ciment préparées avec les éluates (essai Vicat)	58
Tableau 2-10 : Composition des mortiers de ciment I	59
Tableau 2-11 : Composition des mortiers de ciment II	59
Tableau 2-12 : Granulats sélectionnés pour chaque type de béton	66
Tableau 2-13 : Modélisation de la compacité du squelette granulaire du BO-0	68
Tableau 2-14 : Composition du squelette granulaire de bétons ordinaires	69
Tableau 2-15 : Composition du squelette granulaire de bétons auto-plaçants	71
Tableau 2-16 : Composition du squelette granulaire des bétons poreux pour éprouvettes cylindriques	72
Tableau 2-17 : Obtention du paramètre d pour le calcul de l'effet de paroi	73
Tableau 3-1 : Composition des bétons ordinaires	84
Tableau 3-2 : Composition des bétons auto-plaçants	84
Tableau 3-3 : Composition des bétons poreux pour cylindres	84
Tableau 3-4 : Composition des bétons poreux pour blocs	84
Tableau 3-5 : Séquençage des essais à l'état frais des bétons auto-plaçants	86
Tableau 3-6 : Capacité thermique des constituants des bétons et du calorimètre	89
Tableau 3-7 : Étapes pour l'essai de perte au feu des bétons	89
Tableau 4-1 : Composition réelle de bétons poreux	101
Tableau 4-2 : Affaissement (SL) au cône d'Abrams des bétons ordinaires	102
Tableau 4-3 : Seuil de cisaillement des bétons ordinaires	102
Tableau 4-4 : Étalement et seuil de cisaillement des bétons auto-plaçants	104
Tableau 4-5 : Temps d'écoulement et viscosité calculée des bétons auto-plaçants	105
Tableau 4-6 : Écoulement à la boîte en L des bétons auto-plaçants	106
Tableau 4-7 : Ségrégation des bétons auto-plaçants	107
Tableau 4-8 : Chaleur d'hydratation des bétons (24 h)	109
Tableau 4-9 : Analyse semi-quantitative par DRX des bétons (M : majeur ; m : mineur ; t : trace)	112
Tableau 5-1 : Expériences en sites marins (conditions non contrôlées)	132
Tableau 5-2 : Caractéristiques des bétons immergés	133
Tableau 5-3 : Analyse semi-quantitative DRX des excroissances (M : majeur ; m : mineur ; t : trace) ...	145

ANNEXES

Annexe 1 : Fiche technique du ciment CEM I 52,5 N.....	198
Annexe 2 : Fiche technique des fines calcaires.....	199
Annexe 3 : Liste des minéraux (QEMSCAN®).....	200
Annexe 4 : Analyses QEMSCAN® des pâtes cimentaires des bétons.....	201
Annexe 5 : Contrôle de la colonisation des bétons immergés.....	202
Annexe 6 : Principe et spécificités de l'essai de migration des ions chlorures sur béton.....	204
Annexe 7 : Techniques de mesure de la profondeur de pénétration d'ions chlorures par colorimétrie.....	208

ANNEXE 1 : FICHE TECHNIQUE DU CIMENT CEM I 52,5 N



Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 28/01/2008

N° certificat CE : 0333-CPD-1602

Fiche produit de

Ranville
CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Retrait en $\mu\text{m/m}$ à 28j	eau pâte pure en %	Début de prise en mn	Chaleur en J/g à 41h	Surface Blaine en cm^2/g	Masse Volumique en g/cm^3	Stabilité en mm	Maniabilité sur mortier CEN en s
1j	2j	7j	28j								
22.6	33.8	48.1	61.3	460	28.2	155	322	3930	3.15	1.0	nd

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	2.15	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	19.60	Clinker (K) Ranville	97.0	Ranville	CaO/SiO ₂	K
Al ₂ O ₃	4.44	Laitier (S)			MgO (%)	1.31
Fe ₂ O ₃	4.00	Cendres (V)			Al ₂ O ₃ (%)	4.95
TiO ₂	0.27	Calcaire (L)			Insoluble (%)	nd
MnO	0.05	Fumées de silice (D)			C ₃ S (%)	68.6
CaO	64.17				C ₂ S (%)	8.5
MgO	1.25	Secondaires			C ₃ A (%)	6.1
SO ₃	2.60	Calcaire (L)	3.0		C ₄ AF (%)	12.7
K ₂ O	0.84				NF C ₃ S (%)	59.4
Na ₂ O	0.07	Total	100.0			
P ₂ O ₅	0.49	Sulfate de calcium		Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	
S--	< 0.02	Gypse	2.8		(CaO+MgO)/SiO ₂	
Cl-	< 0.007	Anhydrite			CaO+MgO+SiO ₂ (%)	
		Additifs		Cendres (V)	PF (%)	
Insoluble CEN	0.28	Agent de mouture			CaO réactive (%)	
Na ₂ O éq. actif	0.61	Cloter F 5903 (AXIM)	0.023	Calcaire (L)	SiO ₂ réactive (%)	
		Agent réducteur			CaCO ₃ (%)	
Colorimétrie (L)	55.97	Sulfate de fer	0.20	Fumées de silice (D)	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	
					TOC (%)	
					SiO ₂ amorphe (%)	
					PF (%)	
					Aire massique BET (m ² /kg)	

Mouture

Broyeur(s)

3

Stockage

Silo(s)

cf plan de silotage

Points de vente

Usine de Ranville

Vrac

Oui

Sac

Non


Valeurs moyennes année 2007 données à titre indicatif



Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

ANNEXE 2 : FICHE TECHNIQUE DES FINES CALCAIRES

	<h1>FILCARB 0/100 µm R</h1> <p><i>Additions pour bétons hydrauliques NF P 18-508 - A- FM: Additions calcaires - Fillers pour BAP</i></p>			
	Carbonate de calcium - CaCO ₃			
LIEU DE PRODUCTION	Usine des AUCRAIS (Urville - 14)			
CARACTERISTIQUES NORMALISEES	CARACTERISTIQUES NORMALISEES (NF P 18-545 Article 10 - NF EN 12-620 et 13-139 & NF P 18-508)			
	- "Addition calcaire pour béton hydraulique NF P 18-508" - Catégorie "A" - Catégorie de granularité "F _M ". - Essai LG_007 : " pas de tache " produit particulièrement adapté aux bétons de parement et architectoniques .			
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES		<i>Valeur limite spécifiée</i>	<i>Valeur limite absolue</i>	
	Aspect			Poudre inodore
	Couleur			Ocre clair
	Poids moléculaire			100,09
	Masse volumique absolue (NF P 18-558)			2,70 g/ml
	Densité apparente non tassé (ISO 787-11)			0,7 g/ml
	Humidité (NF EN 1097-5)		< 1 %	0,11 %
	Surface massique Blaine (NF EN 196-6)	280 m ² /kg	300m ² /kg	456 m ² /kg
	Indice d'activité à 28 jours (NF EN 196-1)	68%	70%	0,77
ANALYSE CHIMIQUE TYPE (sur sec)	Teneur en carbonates totaux CaCO ₃ + MgCO ₃ (NF EN 196-2)	93%	95%	98,6 %
	Teneur en CaCO ₃ total (NF EN 196-2)	93%	95%	97,7 %
	VBF : Valeur de bleu des fillers (EN 933-9)	<3		1,4 g/kg
	TOC : Teneur en matières organiques (NF EN 1744-1)	< 0,2 %		0,01 %
	Teneur en chlorures Cl ⁻ eq (NF EN 196-21)	< 0,1 %		30 ppm
	Réactivité aux alcalins (FD P 18-542)	Non réactif si SiO ₂ total < 4 % ou si SiO ₂ totale - Quartz total < 3 %		NR :Non réactif (SiO ₂ < 2 %)
	Teneur en alcalins Na ₂ O eq (NF EN 196-21)			0,03 %
	Teneur en sulfates SO ₃ (NF EN 1744-1)	< 0,15 %		0,05 %
	Teneur en soufre (NF EN 1744-1)	< 0,4 %		0,02 %
CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES	Finesse par tamisage humide (EN 933)			
	Passant au tamis de			
	2,000 mm		100 %	100,0 %
	0,125 mm		> 85 %	95 %
	0,080 mm			83 %
0,063 mm		> 70 %	78 %	
REFERENCES INTERNATIONALES	Code tarif douanier	25 21 0000 000 0S		
	Code européen EINECS	2152796		
	N° d'enregistrement CAS	471-34-1		
CONDITIONNEMENT	Livraison en vrac par camion citerne à déchargement pneumatique.			
MANUTENTION STOCKAGE	Stocker à l'abri de l'humidité.			
SECURITE	Le carbonate de calcium est un produit inerte considéré comme non dangereux (voir fiche de données sécurité FDS).			
CARMEUSE FRANCE S.A.				
Fiche technique FILCARB 0/100 µm R Additions pour bétons hydrauliques NF P 18-508 - A- FM: Additions calcaires - Fillers pour BAP 19/09/2013	<i>Les résultats d'analyses mentionnées sont des valeurs moyennes représentatives de la qualité du produit. Le produit étant d'origine naturelle, les analyses peuvent être sujettes à des variations.</i>			

ANNEXE 3 : LISTE DES MINÉRAUX (QEMSCAN®)

Tableau A2-1 : Liste des minéraux lors des analyses QEMSCAN®

Type de minérale	Mineral Description
Pyrite	Pyrite/Marcasite, trace de Pyrrhotite et Pyrite oxydée
Sphalérite	Toute phase avec Zn,S ; peut contenir Fe.
Chalcopyrite	Chalcopyrite (Cu-Fe-S).
Phases Ti	Inclut principalement (Ti,O) Rutile/Anatase/Brookite, Titanite (Ca,Ti,Fe,Al,Si) et Ilmenite (Fe,Ti,O)
Monazite	Toute phase avec Ce,P,O ; peut contenir Monazites de composition variable
Quartz	Quartz et d'autres minéraux/polymorphes de silice
Feldspath plagioclase	Feldspath plagioclase : phases avec Na,Al,Si,O et Ca,Al,Si,O.
Feldspath potassique	Toute phase avec K,Al,Si,O ; inclut Orthoclase/Microcline/Sanidine
Muscovite/Illite	Muscovite Mica, peut inclure Illite et d'autre silicates similaires
Biotite	Biotite et Phlogopite Mica, peut inclure autre Mica et Biotite/Phyllosilicates altérés (Fe,Al,K,Mg silicates)
Kaolinite	Toute phase avec Al,Si,O, tel que Kaolinite/Halloysite/Dickite
Silicates de magnésium	Any phase with Mg,Si,O. Peut inclure le talc et la serpentine
Chlorite	Inclut Chlorite, Nontronite, Tourmaline, et d'autres silicates Fe Al silicate/Fe Al Mg. Peut inclure argileset traces de silicates Mg Fe
Silicates Ca Mg (Fe)	Any phase with Ca,Mg,Fe,Si, (with or without Fe & Al) such as Hornblende, Tremolite, Augite, Diopside, Actinolite, Amphiboles/Pyroxenes
Calcium aluminates	Toute phase avec Ca, Al, O, tel que l'aluminate tricalcique des matériaux cimentaires
Calcium silicates	Toute phase avec Ca,Si. Peut inclure Alite (silicate tricalcique) & Belite (silicate bicalcique) des matériaux cimentaires
Silicates Ca Al	Toute phase avec Ca,Al,Si. Peut inclure Micrites, feldspath Plagioclase ou phases cimentaires
Silicates Ca Fe Al	Toute phase avec Ca,Fe,Al,Si. Peut inclure phases cimentaires et l'Epidote.
Ferrite (Ca Fe Al)	Toute phase avec Ca,Fe,Al,O, tel que Ferrite
Calcite/aragonite	Toute phase avec Ca,O,C. Inclut Calcite, aragonite et Mg Calcite. Peut inclure phases Ca,O tel que Chaux et Portlandite
Dolomite	Toute phase avec Ca,Mg,O,C.
Mg-CO ₃ /OH	Toute phase avec Mg,O, Peut inclure C et OH. Peut inclure Magnesite
Sulphates de calcium	Toute phase avec Ca,S,O tel que Gypse, Anhydrite & Bassanite. Peut inclure Thaumasite et Ettringite des matériaux cimentaires.

ANNEXE 4 : ANALYSES QEMSCAN® DES PÂTES CIMENTAIRES DES BÉTONS

Tableau A2-1 : Quantification des phases des pâtes cimentaires de bétons par QEMSCAN®

	Ca Fe Al silicates	Ca silicates	Ca aluminates	Ca sulfates	Ca Mg (Fe) silicates	Ca Fe Al (Ferrite)	Ca Al silicates
BO-0 (inf.)	8,7±0,6	59,8±2,6	0,2±0,0	0,5±0,2	0,3±0,1	0,6±0,1	30,0±2,2
BO-0 (sup.)	10,0±0,7	56,3±3,0	0,2±0,0	0,4±0,1	0,5±0,5	0,6±0,1	32,0±2,9
BO-0 (105 °C)	8,8±0,7	66,9±2,1	0,0±0,0	0,5±0,2	0,3±0,1	0,6±0,1	22,9±1,8
BO-40 (inf.1)	6,4±0,4	70,3±2,5	0,4±0,0	1,4±0,6	0,1±0,0	1,0±0,1	20,3±1,8
BO-40 (inf.2)	6,5±0,7	72,1±1,1	0,3±0,1	1,3±0,9	0,1±0,1	0,9±0,1	18,8±0,8
BO-40 (105 °C)	5,7±0,5	76,0±2,9	0,2±0,1	1,8±0,4	0,1±0,0	0,8±0,1	15,5±2,4
BAP-0 (inf.)	5,1±0,5	67,8±1,8	0,4±0,1	0,7±0,6	0,2±0,1	0,4±0,1	25,3±1,7
BAP-0 (sup.)	4,7±0,4	70,3±1,8	0,4±0,0	0,3±0,1	0,2±0,1	0,4±0,0	23,8±2,0
BAP-0 (105 °C)	5,3±0,4	71,8±1,6	0,2±0,1	0,5±0,1	0,2±0,1	0,3±0,0	21,8±1,4
BAP-40 (inf.1)	3,4±0,3	77,8±1,1	0,9±0,2	0,4±0,3	0,1±0,0	0,5±0,1	16,9±0,8
BAP-40 (inf.2)	3,7±0,3	75,3±1,9	0,8±0,1	0,5±0,1	0,1±0,0	0,4±0,0	19,2±1,4
BAP-40 (105 °C)	3,8±0,5	79,4±2,4	0,5±0,1	0,8±0,3	0,1±0,0	0,3±0,1	15,0±2,1
BP-0 (inf.)	10,4±1,2	54,0±3,0	0,1±0,0	0,7±0,3	0,2±0,1	1,3±0,1	33,2±2,0
BP-0 (sup.)	10,8±0,8	51,4±3,3	0,1±0,1	0,5±0,1	0,4±0,3	1,3±0,2	35,5±2,8
BP-40 (inf.)	7,9±0,7	64,7±3,4	0,4±0,2	1,4±0,5	0,1±0,0	1,2±0,1	24,4±2,9
BP-40 (sup.)	7,1±0,7	69,1±2,4	0,4±0,2	1,5±0,5	0,1±0,1	1,3±0,1	20,5±1,9

ANNEXE 5 : CONTRÔLE DE LA COLONISATION DES BÉTONS IMMERGÉS

Le contrôle de la colonisation des bétons immergés a été réalisé à travers les paramètres photosynthétiques de la biomasse chlorophyllienne avec deux types de fluorimètre :

Mesures à l'aide de l'AquaPen AP-P 100

La mesure est effectuée directement sur la surface des bétons avec un fluorimètre AquaPen à fibre optique. Chaque échantillon est placé à l'obscurité pendant 10 minutes avant les mesures. Ensuite une mesure dite « OJIP » est réalisée (Figure A5-1). Celle-ci effectue une mesure extrêmement rapide (milliseconde) de l'émission de fluorescence de la chlorophylle-a des algues et des cyanobactéries après avoir exposé l'échantillon à un flash de lumière saturante de lumière bleue (455 nm) (Strasser et al., 2010). Les paramètres mesurés ont été exprimés sur la base d'unités arbitraires d'absorbance relative (Strasser et al., 2010). La fluorescence minimale (F_0 , fluorescence de base) est un indice de biomasse chlorophyllienne.

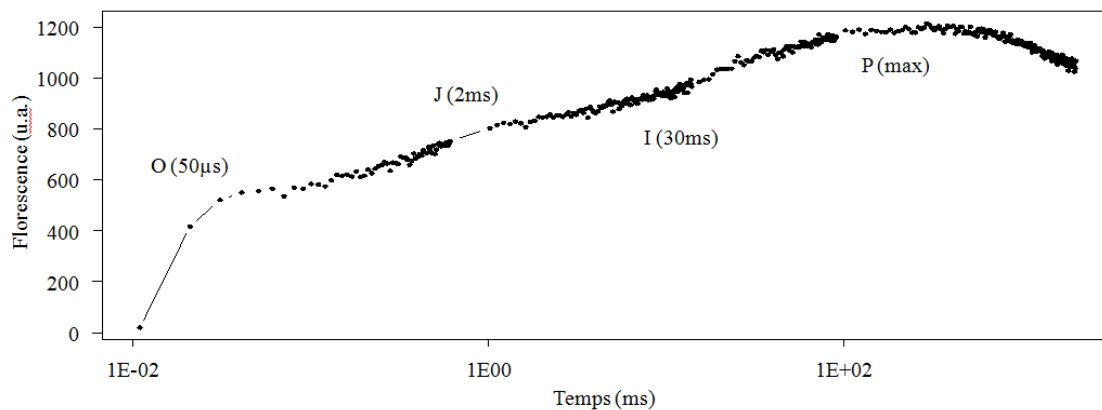


Figure A5-1 : Courbe « OJIP » de fluorescence transitoire en fonction du temps (Claquin et al., 2015)

Mesure de fluorescence modulée – Diving PAM

Pour la détermination de la biomasse chlorophyllienne, l'échantillon est placé à l'obscurité pendant quelques minutes. Les micro-algues ou les macro-algues sont excitées par une faible lumière (ML) détectrice et la fluorescence F_0 est détectée à 695 nm (Figure A5-2). Avec l'émission d'un flash lumineux de haute intensité (LS) la fluorescence atteint un maximum (F_m).

Cette méthode permet d'évaluer la capacité photosynthétique des algues. Pour cela, une gamme de lumière actinique (LA) d'irradiances croissantes est appliquée à l'échantillon. Chaque irradiance est appliquée pendant un temps donné jusqu'à l'obtention d'une fluorescence de base stable F_s . Ensuite, un flash de lumière saturante (LS) est émis pour chaque irradiance de LA pour déterminer F_m' (Figure A5-2).

L'indice de la capacité photosynthétique maximale $rETR_{max}$ ($\mu\text{mol électrons m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) est obtenu à partir du maximum $F_m' - F_x$ en fonction de l'irradiance (Figure A5-2).

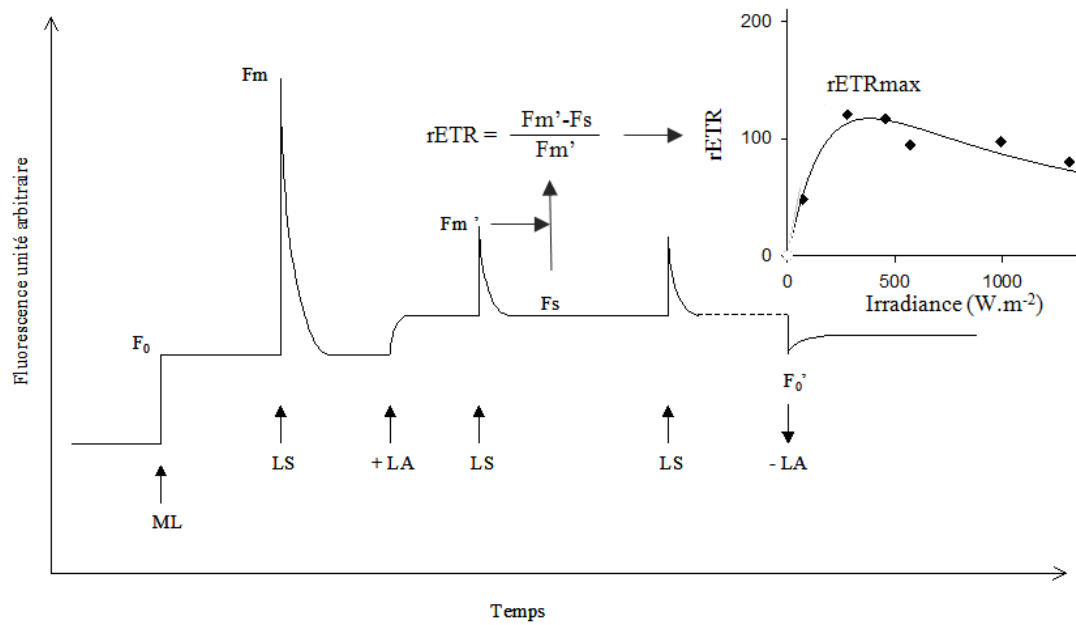


Figure A5-2 : Principe du PAM. (Claquin et al., 2015)

ANNEXE 6 : PRINCIPE ET SPECIFICITÉS DE L'ESSAI DE MIGRATION DES IONS CHLORURES SUR BÉTON

La migration désigne le transport des ions sous l'influence d'un champ électrique (Rozière, 2007). La migration des ions en solution est gouvernée par la relation de Nernst-Planck qui dépend du gradient de concentration, donnée par la première loi de Fick (en ajoutant l'influence due à la présence d'autres ions), et de la différence de potentiel, donnée par l'équation de Nernst-Einstein :

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log C} \right) - c D \frac{Z F}{R T} \frac{\partial E}{\partial x} \quad (32)$$

où : J est le flux d'ions Cl^- ($\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$) ; D est le coefficient de diffusion d'ions Cl^- ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) ; x est l'épaisseur de l'éprouvette (m) ; F est la constante de Faraday ($96487 \text{ J.mol}^{-1}.\text{V}^{-1}$) ; R est la constante des gaz parfaits ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; T est la température absolue (K) ; γ est le coefficient d'activité de l'ion Cl^- en solution ; C est sa concentration ; Z est sa valence (1) ; E est le potentiel électrique (V).

Comme pour les essais de diffusion, il existe la possibilité de faire des essais en régime transitoire et en régime permanent. Les premières nécessitent moins de temps pour être réalisées et sont souvent utilisées mais les résultats sont affectés par la fixation physique ou chimique des chlorures sur la matrice cimentaire (Rozière, 2007).

Le coefficient de diffusion effectif D_e des bétons peut être obtenu par un essai de migration des ions Cl^- en régime permanent sous l'effet d'une différence de potentiel électrique. Cet essai n'a pas, jusqu'à présent, fait objet d'une normalisation nationale ou européenne. Il existe de nombreux modes opératoires (en ce qui concerne les caractéristiques des cellules et les protocoles expérimentaux) mais le principe (Figure A6-1) et la justification théorique restent identiques. L'essai de migration est réalisé en conditions saturées et sans gradient de pression pour que seul le phénomène diffusif intervienne (Deby, 2009).

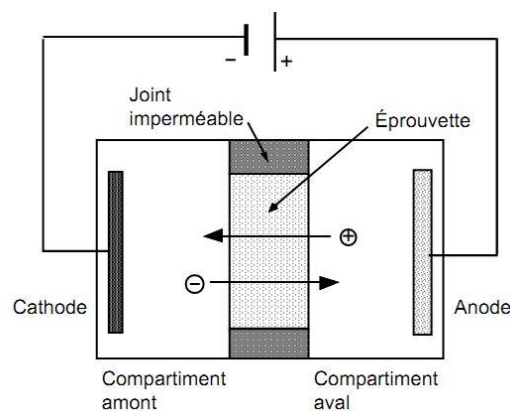


Figure A6-1 : Principe de l'essai de migration (Arsenault, 1999)

L'utilisation d'un champ électrique pour accélérer le transport des ions Cl^- et réduire encore la durée d'essai varie selon les auteurs (voir Tableau A6-1). Aujourd'hui, des essais normalisés en régime permanent existent aux États-Unis (ASTM C 1202-91 : Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration) et dans les pays nordiques (NORDTEST NT BUILD 355 : Chloride diffusion coefficient from migration cell experiments). Néanmoins, les caractéristiques du dispositif d'essai sont variables (épaisseur d'éprouvettes, concentration des solutions, potentiel électrique appliqué, ...).

Tableau A6-1 : Conditions des essais de migration en régime stationnaire

Épaisseur (mm)	NaCl amont (g.l^{-1})	Champ électrique (V.cm^{-1})	
12-30	1,6-82,4	3,3-6,7	(Arsenault, 1999)
20	58,4	7,5	(LCPC, 2002)
30	12	4	(Assié, 2004)
30	12	4	(Nguyen, 2006)
50	30	2,4	(Rozière, 2007)
50	110	7 et 10	(Deby, 2009)
30	29,2	10	(McGrath et Hooton, 1996)
30	20	4	(Truc et al., 2000)

Si le champ électrique appliqué est suffisamment fort pour pouvoir négliger le transport par diffusion naturelle par rapport à la migration, l'équation qui décrit le mieux l'essai de diffusion en régime permanent est l'équation de Nernst-Planck (Arsenault, 1999 ; LCPC, 2002) :

$$D_e = \frac{J_{aval} R T L}{Z F C_{Cl} \gamma \Delta E} \quad (33)$$

où : J_{aval} est le flux d'ions Cl^- en régime stationnaire ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ; L est l'épaisseur de l'éprouvette (m) ; C_{Cl} est la concentration en ions Cl^- dans le compartiment placé en amont de l'éprouvette (mol.m^{-3}) ; γ est le coefficient d'activité des ions Cl^- égal à 0,681 pour une solution de NaCl (0,5 M).

Le manque d'une norme dédiée à l'essai de migration en régime permanent pousse les laboratoires à développer différentes procédures expérimentales qui mènent à des résultats non comparables et plus de 20 paramètres expérimentaux sont susceptibles d'influer sur le résultat des mesures (Arliguie et Hornain, 2007).

D'autres facteurs influencent les résultats obtenus par migration ; entre autres :

- La concentration en chlorures : la concentration initiale en Cl^- dans le compartiment amont de l'essai est un facteur qui influence la vitesse de mouvement des ions Cl^- . En effet, la concentration des ions dans une solution influence la mobilité ionique ; en effet plus la solution est concentrée, plus la mobilité ionique est réduite. Les résultats du coefficient de diffusion effectif sont très irréguliers pour des concentrations en Cl^- inférieures à $0,250 \text{ mol.L}^{-1}$ (Arsenault, 1999 ; AFGC, 2004).

- Le type de solution de base : la composition de la solution de base est un autre facteur qui va influencer le transport ionique pour les mêmes raisons que celles énumérées dans le cas de la concentration en Cl^- . En plus, le coefficient est calculé à l'aide de l'équation de Nernst-Planck simplifiée (équation (33)) dans laquelle on ne tient compte que du flux de Cl^- . Différentes solutions de base ont été utilisées (Arsenault, 1999) :
 - de l'eau dé-ionisée.
 - une solution saturée en chaux dans le but d'éviter toute lixiviation des alcalins du matériau cimentaire (Deby, 2010).
 - une solution constituée de NaOH et/ou de KOH afin d'être similaire à la solution interstitielle de certains matériaux cimentaires. Le coefficient de diffusion est très sensible à la composition et à la concentration des ions de la solution interstitielle. Arsenault (1999) a observé des valeurs de coefficients de diffusion passant du simple au double pour des conditions d'essai semblables mais pour des compositions de la solution interstitielle différentes.
- Le courant appliqué : les ions se déplacent grâce à l'application d'une différence de potentiel dans la cellule de diffusion. Ces ions vont aussi assurer le transport du courant électrique. Le courant est fonction de la composition de la solution. L'intensité du courant est plus importante dans les solutions à base de NaOH que dans les solutions de chlorures constituées de KOH, et plus la concentration est élevée, plus l'intensité est grande. Lorsque la concentration en Cl^- augmente dans le compartiment aval le courant diminue légèrement. Arsenault (1999) et Arliguie et Hornain (2007) observent les mêmes constatations, c'est à dire une chute de courant en début d'essai de migration qui correspond au régime non-stationnaire, puis une augmentation graduelle jusqu'à la fin de l'essai (Arliguie et Hornain, 2007). D'autre part, le coefficient de diffusion varie de façon linéaire en fonction de la tension appliquée dans le système (Rozière, 2007). Un champ électrique élevé peut provoquer l'oxydation des ions Cl^- en chlore (présence d'odeur et de bulles) ou en ions hypochlorites (augmentation de la température). Une tension correspondant à 5 V.cm^{-1} aux bornes de l'échantillon permet de s'affranchir de l'élévation significative de la température des solutions et des réactions électrochimiques perturbatrices dans le compartiment aval (Arliguie et Hornain, 2007). Un champ électrique de l'ordre de 4 à 10 V.cm^{-1} reste suffisant pour accélérer le transport des ions Cl^- , sans augmenter excessivement la température et l'apparition de perturbations au niveau des électrodes, notamment la formation d'hypochlorite (McGrath et Hooton, 1996 ; Deby, 2010).
- La résistivité des solutions : la tension appliquée aux bornes de la cellule de migration n'est pas celle mesurée aux bornes de l'échantillon. L'éloignement des électrodes par

rapport à l'échantillon provoque une chute de potentiel aux bornes de l'éprouvette. Les interfaces électrode-électrolyte et électrolyte-éprouvette peuvent également provoquer des chutes de potentiel qui sont toutefois difficilement quantifiables. Si on utilise la valeur du potentiel appliqué aux bornes de la cellule, on risque de sous-estimer le coefficient de diffusion calculé (Arsenault, 1999). Arliguie et Hornain (2007) ont observé que l'éloignement des électrodes influence les résultats même si le champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon est maintenu constant. Le coefficient devient plus élevé tandis que cette distance augmente.

- Renouvellement des solutions : si les solutions en amont et en aval ne sont pas renouvelées et les concentrations en Cl^- dans les compartiments ne sont pas mesurées au cours de l'essai, l'utilisation de l'équation (33) sous-estime la valeur du coefficient de diffusion. L'évolution des concentrations dans le béton d'une structure immergée dans l'eau de mer représente le cas d'un renouvellement des solutions (Arsenault, 1999). Pour éviter les dosages de solutions en chlorures, le Laboratoire d'Étude des Phénomènes de Transfert Appliqués aux Bâtiments (LEPTAB) a proposé une méthode qui consiste à déterminer le coefficient de diffusion à partir des mesures directes du courant électrique enregistré lors d'un essai d'électrodifusion (Arliguie et Hornain, 2007). Certains phénomènes peuvent se développer dans la cellule de diffusion lors de l'application d'un champ électrique. Ces phénomènes, s'ils ne sont pas contrôlés, peuvent modifier la composition des solutions de base (par exemple le pH), la concentration en Cl^- libres dans la solution en aval, etc. (Arsenault, 1999).
- Dosage des solutions : le calcul du coefficient de diffusion est souvent déterminé à partir de l'évolution de la concentration dans le compartiment aval, toujours croissante. Une variante du mode opératoire proposée par Truc et al. (2000) dans le LMDC Test consiste à mesurer l'évolution du flux de Cl^- dans le compartiment amont. Cette méthode a comme principal avantage d'être plus rapide et ne nécessite pas le renouvellement des solutions (AFGC, 2004 ; Arliguie et Hornain, 2007).

Après revue des points précédents, des conclusions peuvent être établies concernant les caractéristiques de l'essai de migration en régime permanent afin d'établir la meilleure procédure expérimentale et d'harmoniser les modes opératoires. Les auteurs du projet GrandDuBé (Arliguie et Hornain, 2007) proposent une valeur de concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui se rapproche de la concentration en ions Cl^- de l'eau de mer (environ $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$), une épaisseur d'échantillon de 2 cm et un champ électrique aux bornes de l'échantillon de 5 V.cm^{-1} . On a également vu que la chute de potentiel à l'intérieur du système est significative et il est donc important d'effectuer la mesure du potentiel aux bornes de l'éprouvette afin de ne pas sous-estimer le coefficient de diffusion (Arsenault, 1999).

ANNEXE 7 : TECHNIQUES DE MESURE DE LA PROFONDEUR DE PÉNÉTRATION D'IONS CHLORURES PAR COLORIMÉTRIE

La pénétration d'ions chlorures (Cl^-) dans le béton peut être déterminée par des analyses chimiques à différentes profondeurs pour tracer le profil de concentrations. Cette méthode exige des équipements spéciaux et beaucoup de temps (Aoki et al., 2010).

En revanche, des méthodes colorimétriques peuvent mesurer la profondeur de pénétration d'ions Cl^- dans le béton d'une manière simple et rapide (He et al., 2012). Dans les années 1990, Otsuki et al. (1993) ont étudié différents réactifs et ont déterminé la concentration en Cl^- pour laquelle il se produit un changement de couleur de la surface testée. Ils ont constaté que le nitrate d'argent montre un contraste de couleur plus fort par rapport au nitrate de plomb et au nitrate de thallium. D'ailleurs, l'utilisation du nitrate d'argent AgNO_3 comme réactif est la méthode la plus utilisée parce qu'on obtient des résultats similaires qu'avec l'utilisation des révélateurs additionnels, comme le bichromate de potassium ou la fluorescéine, mais de manière plus rapide. Cette méthode consiste à pulvériser une solution d' AgNO_3 dans la section transversale du béton, ce qui entraîne la coloration des deux zones différenciées. La profondeur de la zone blanche est considérée comme la profondeur de pénétration des ions Cl^- , et la zone brune correspond à la zone exempte de Cl^- . Les réactions chimiques impliquées pour le changement de couleur sont résumées dans le Tableau A7-1. Dans la zone avec Cl^- , la quantité d' AgCl et Ag_2O formée dépend du rapport Cl^-/OH^- dans la solution interstitielle du béton, ce qui pourrait foncer sensiblement la couleur blanche du précipité d'argent (He et al., 2012).

Tableau A7-1: Réactions chimiques avec la colorimétrie avec le nitrate d'argent

Zone avec chlorures	Zone sans chlorure
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ (blanc)	$\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ (brun)
$\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$	

La concentration de la solution en AgNO_3 utilisée varie l'emplacement du changement de couleur selon la concentration d'ions Cl^- . L'utilisation d'une concentration en nitrate d'argent d'entre 0,05 et 0,1 M est recommandée pour obtenir une frontière assez contrastée et minimiser les erreurs de mesure du front de pénétration (Otsuki et al., 1993 ; Kim et al., 2013).

RÉSUMÉ

L'utilisation de matériaux de construction avec une fonctionnalité de récif artificiel pourrait améliorer l'écosystème marin de la Manche. Par ailleurs, l'activité conchylicole des régions limitrophes génère des coproduits qui peuvent être valorisés en tant que granulats. L'objectif de cette étude est d'incorporer des coquilles de mollusques dans des bétons pouvant être utilisés dans des infrastructures maritimes pour créer de nouveaux habitats marins. Les recherches se focalisent sur, d'un côté, l'influence de l'incorporation de coquilles sur les propriétés des différents bétons (ordinaire, auto-plaçant et poreux) et d'un autre côté, l'évolution de leurs propriétés en milieu marin vis-à-vis des agents agressifs et de la colonisation. L'incorporation de coquilles concassées dans les bétons ordinaires et auto-plaçants entraîne une forte augmentation de l'air occlus qui diminue leurs propriétés mécaniques. Dans les bétons poreux élaborés, les coquilles concassées influencent leur porosité. Le suivi des bétons immergés confirme que les bétons étudiés sont des substrats adéquats pour le développement des organismes marins. Cependant, les conditions d'immersion et environnementales du milieu sont des facteurs prépondérants compte tenu du type de béton et de la présence de coquilles marines. Les caractéristiques des bétons telles que la porosité, qui favorisent une colonisation supérieure, sont défavorables du point de vue de la durabilité de ces matériaux. Néanmoins, le recouvrement des bétons par des organismes de type algue peut freiner la détérioration de ces matériaux par les agents agressifs de l'eau de mer.

Mots clés : bétons ; coquilles marines ; porosité ; récifs artificiels ; colonisation.

ABSTRACT

The use of building materials with an artificial reef feature could improve the marine ecosystem of the Channel. In addition, the shellfish activity of neighboring regions generates byproducts that can be valued as aggregates. The aim of this study is to incorporate sea shells in concrete that can be used in marine infrastructures to create new marine habitats. The research focuses on the one hand, the influence of the incorporation of sea shells on the properties of different concretes (ordinary, self-compacting and porous) and on the other hand, the evolution of their properties in the marine environment in relation to the aggressive agents and the colonization. The incorporation of crushed sea shells in ordinary and self-compacting concrete causes a severe increase in the entrained air which decreases their mechanical properties. In the porous concrete, crushed sea shells influence their porosity. The monitoring of submerged concretes confirms that the studied concretes are suitable substrates for the growth of marine organisms. However, immersion and environmental conditions are overriding factors taking into account the type of concrete and the presence of sea shells. Whereas a high concrete porosity can promote superior colonization, it is unfavorable from the viewpoint of the durability of these materials. Nevertheless, the covering of concrete by algae-like organisms can slow the deterioration of these materials by the aggressive agents of seawater.

Keywords : concrete ; sea shells ; porosity ; artificial reefs ; colonization.