

# Effet des matériaux cimentaires supplémentaires sur la résistance des mortiers de calcaire à l'attaque par l'acide sulfurique

## Effect of supplementary cementitious materials on the resistance of limestone mortars to sulfuric acid attack

Makhloufi Zoubir<sup>1</sup>, Berkak Hichem<sup>1</sup>, Chenafi Moustafa Habib<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Recherche - SREML, Université Amar Telidji de Laghouat, 37G Route de Ghardaia, Laghouat 03000, Algérie. The corresponding author: z.makhloufi@lagh-univ.dz  
hichem.berkak@usthb.edu.dz, mu.chenafi@lagh-univ.dz

**RÉSUMÉ.** Une étude expérimentale sur des mortiers fabriqués à partir d'agréats de calcaire broyés, dans laquelle le ciment Portland est remplacé par du filler calcaire, du laitier de haut fourneau et de la pouzzolane naturelle, révèle que les propriétés mécaniques de ces mortiers sont influencées par l'incorporation simultanée de ces trois additions minérales dans la matrice cimentaire constituée des liants quaternaires. Les additifs sont dosés dans le ciment selon la répartition suivante : filler calcaire à 30 %, laitier à 10 % et pouzzolane naturelle à 10 %, à tour de rôle par rapport à un liant témoin sans ajouts minéraux. Pour les essais d'immersion continue, la solution d'acide sulfurique est maintenue à une concentration de 5 %. L'eau saturée en chaux est utilisée comme milieu de référence. Il a été démontré que les mortiers contenant ces liants quaternaires, lorsqu'ils sont immergés dans de l'acide sulfurique, présentent une résistance à la compression supérieure à celle du mortier témoin.

**ABSTRACT.** An experimental study on mortars made from crushed limestone aggregates, where Portland cement is replaced with limestone fines, slag, and natural pozzolana, reveals that the mechanical properties of these mortars is affected by the concurrent inclusion of these three additives in their cement matrix. The additives are proportioned in the cement as follows: limestone fines at 30%, slag at 10%, and natural pozzolana at 10%, compared to a control binder without any mineral additions. For continuous immersion tests, the sulfuric acid solution is maintained at a 5% concentration. Limewater is used as the reference medium. It has been demonstrated that mortars containing these quaternary binders, when immersed in sulfuric acid, exhibit superior compressive strength compared to the control mortar.

**MOTS-CLÉS.** Sable calcaire concassé, Mortier, Matériaux de substitution cimentaire, Acide sulfurique, Résistance à la compression, pH de la solution.

**KEYWORDS.** Crushed limestone sand; Mortar; Supplementary cementitious materials; Sulfuric acid; Compressive strength, pH of the solution.

## 1. Introduction

Le Protocole de Kyoto vise à renforcer la capacité à réduire les émissions de gaz à effet de serre dans tous les secteurs industriels, y compris la construction de bâtiments. La fabrication du béton, qui utilise des déchets industriels ainsi que des matériaux et technologies écologiques, constitue l'une des principales contributions du secteur de la construction aux efforts des gouvernements pour réduire ces émissions de gaz [KYO 94].

Le ciment Portland doit respecter les exigences de la norme NF EN 197-1 [AFN 21], et la fabrication du ciment s'inscrit dans un contexte environnemental où les industries cimentières sont soumises à des quotas d'émissions de CO<sub>2</sub> en vertu du Protocole de Kyoto [BAR 79], [CAL 99], [HOR 78].

Les bâtiments en béton peuvent être exposés à une gamme d'acides. Il est donc essentiel d'analyser les changements dans les caractéristiques physiques et chimiques, ainsi que les variations de poids, de résistance et de microstructure des mortiers et du ciment résultant du contact avec divers acides [SEO 25], [FAT 88]. Les attaques acides sur le béton et autres matériaux cimentaires de construction représentent une menace bien reconnue pour les paysages urbains et les sites du patrimoine culturel [GRU 89], [HAR 87], [HUG 78], [MEH 85].

Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se forme suite à la réaction entre l'acide sulfurique et le carbonate de calcium. Les revêtements de gypse, issus de réactions dans des matériaux comme le calcaire, ont été étudiés dans des mortiers [ADE 09]. Le  $\text{CaCO}_3$  et le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sont dissous par les ions  $\text{H}^+$  de l'acide sulfurique, tandis que le gypse se dépose à la surface du matériau cimentaire, qui résulte de la réaction concomitante de  $\text{SO}_4^{2-}$  avec  $\text{Ca}^{2+}$  engendrant la détérioration du matériau cimentaire [AGO 06]. La détérioration des matériaux cimentaires résulte de la solubilité des composés calciques et de la dissociation des composants de ces matériaux cimentaires par les acides.

Le taux et la nature de la silice active présente dans la composition du laitier et des pozzolanes donnent lieu à des caractéristiques de durabilité distinctes. Le type, la quantité et la finesse de la pouzzolane, ainsi que le type de ciment, ont un impact considérable sur la résistance du béton. La résistance chimique du béton aux environnements agressifs est fortement influencée par ces facteurs [ALD 03].

Des recherches indiquent que l'ajout d'additifs minéraux, tels que la cendre volante et la fumée de silice, améliore la résistance du béton à l'exposition à l'acide sulfurique. Cette amélioration est due à la diminution du pourcentage de portlandite, qui est particulièrement vulnérable aux attaques acides [BIN 06].

Des études montrent que le béton incorporant des mélanges de ciment binaires et ternaires, comprenant 60 % de cendre volante et 10 % de fumée de silice, présente une résistance supérieure à l'attaque de l'acide sulfurique par rapport au béton avec d'autres ajouts minéraux. Des échantillons de béton ont montré une perte de poids de 25 % après 56 jours d'immersion dans une solution d'acide sulfurique à 1% [CHA 05], et la résistance du béton contenant de la cendre volante a été considérablement améliorée [BAS 01].

Le mélange de liant binaire contenant plus de 60 % de laitier a montré la meilleure résistance à une solution d'acide sulfurique à 0,5 % [BAS 07]. En revanche, par rapport à un mélange de ciment Portland ordinaire (OPC) à 100 %, les liants binaires de béton contenant 60 % de laitier et les liants ternaires composés de 56 % de laitier et de 7 % de fumée de silice ont montré une performance inférieure lorsqu'ils ont été soumis à une solution d'acide sulfurique à 1 %.

Les recherches indiquent que les pouzzolanes naturelles sont fréquemment utilisées comme alternatives au ciment Portland dans les applications de béton. En plus de leurs avantages environnementaux et économiques, ils permettent de réduire la perméabilité, d'augmenter la résistance chimique et d'améliorer les caractéristiques du béton frais [LI 09]. Ghrici et al. ont démontré la résistance chimique élevée de mortiers, avec un remplacement partiel du ciment par une pouzzolane naturelle à l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, aux attaques de sulfate et à la pénétration des ions chlorure [MAK 15].

Les auteurs ont montré que les mortiers sont plus résistants à l'acide chlorhydrique lorsqu'ils sont renforcés avec de la pouzzolane naturelle, et leur résistance à l'acide sulfurique est améliorée lorsqu'ils sont renforcés avec du filler calcaire [GHR 06].

Cette recherche a pour objectif d'étudier l'impact de l'incorporation simultanée du calcaire, de la pouzzolane naturelle et du laitier de haut fourneau en tant que liant quaternaire d'un ciment CEM I, dans des mortiers à base de sable calcaire concassé, sur leur durabilité. Un protocole d'attaque à l'acide sulfurique a été mis en place, impliquant l'immersion continue de divers échantillons de mortier dans

une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 3 % à température ambiante comparés à des échantillons de mortier immergés dans une solution de chaux.

## 2. Matériaux utilisés

Le calcaire fin est issu du broyage des granulats calcaires. La norme NFP 18-508 définit les fillers calcaires comme des produits secs finement broyés. La composition de ces calcaires est présentée dans le tableau 1. Ces calcaires sont presque purs : 97,5 % en poids du matériau est du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

Le laitier granulé moulu utilisé, composé de granules sphériques, est de couleur jaune clair et poreux. La densité apparente est de  $2800 \text{ kg/m}^3$ , la masse volumique en vrac est de  $1000 \text{ kg/m}^3$ , et la surface spécifique (Blaine) est de  $380 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

Composés	Liant			
	Clinker	Laitier	Calcaire	Pouzzolane
$\text{SiO}_2$	21.38	39.38	0.76	57.10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.59	5.64	0.41	15.82
$\text{Na}_2\text{O}$	0.19	0.13	0.04	1.1
$\text{MgO}$	1.72	4.50	0.61	2.09
$\text{CaO}$	65.26	40.3	54.9	5.95
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.21	2.3	0.23	6.16
$\text{SO}_3$	0.56	0.90	0.61	0.28
$\text{K}_2\text{O}$	0.47	0.46	0.24	2.0
$\text{Cl}^-$	0.02	-	0.005	1.40
LOI	0.58	0.8	36.3	1.2
Densité apparente ( $\text{kg/m}^3$ )	1500	1000	1530	1200
Densité Absolue ( $\text{kg/m}^3$ )	3000	2800	2700	2600
Minéralogie du Clinker (%)	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_4\text{AF}$
	15.64	9.39	60.97	9.76

**Tableau 1.** Composition chimique des composés du ciment

Les pouzzolanes naturelles sont des matériaux silico-alumineux qui réagissent avec la chaux dans l'eau, formant ainsi des produits aux propriétés liantes [BON 93]. Le tableau 1 présente un résumé complet des propriétés chimiques et physiques des composés. Cinq mélanges de mortiers utilisant des granulats calcaires ont été élaborés et sont présentés dans le tableau 2. La finesse du ciment est de  $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$  et de  $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Le clinker et les additions minérales ont été broyés en laboratoire.

Composés	Clinker	Gypse	Calcaire	Laitier	Pouzzolane
T0 (S0)	95	5	0	0	0
30C (S1)	47.5	2.5	30	10	10
30L(S2)	47.5	2.5	10	30	10
30P(S3)	47.5	2.5	10	10	30
CLP(S4)	47.5	2.5	16.67	16.67	16.67

**Tableau 2.** Composition des cinq mélanges

### 3. Approche expérimentale

Les échantillons ont été immergés d'une manière continue dans un protocole de dégradation après 28 jours de conservation dans de l'eau de chaux. Les échantillons de mortier ont été maintenus dans les solutions à une température contrôlée de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les solutions de conservation ont été renouvelées tous les 30 jours (Tableau 3).

Les essais de résistance à la compression des mortiers ont été réalisés selon la norme NF EN 196-1. Les essais de résistance ont été effectués au 28<sup>ème</sup> jour (Tableau 4) dans de l'eau saturée en chaux, puis des essais ont été réalisés à 30, 60, 90, 120 et 180 jours d'immersion, aussi bien dans l'eau de chaux que dans un environnement agressif acide.

Environnement	Composés				
	0	1	2	3	4
W : Eau + Chaux	W0	W1	W2	W3	W4
S : Solution d'acide sulfurique	S0	S1	S2	S3	S4

**Tableau 3.** Différents mortiers dans les deux milieux de conservation

Résistance à la compression à 28j. (MPa)	Composés				
	W0	W1	W2	W3	W4
	43.52	21.66	30.48	25.25	26.98

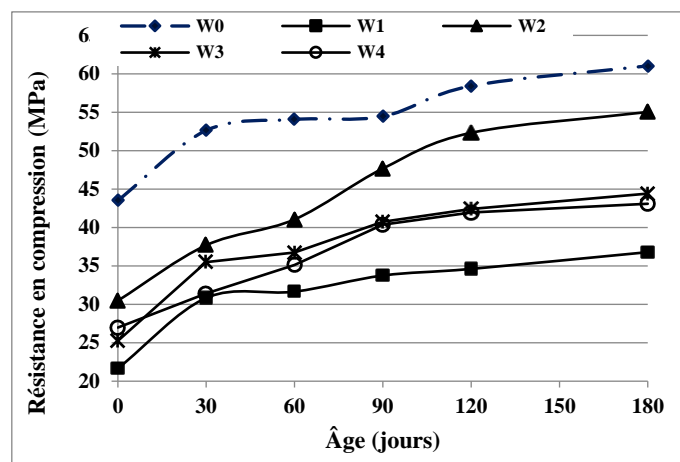
**Tableau 4.** Résistance à la compression des mortiers conservés dans l'eau de chaux

### 4. Résultats et discussions

#### 4.1. Résistance à la compression des mortiers à 28 jours dans l'eau de chaux (MPa)

Les échantillons à tester ont été immergés en permanence dans l'eau saturée en chaux dès le premier jour. Dans le tableau 4 ont été notés les résistances à la compression à 28 jours des échantillons conservés dans une solution de chaux. Les essais de compression ont été réalisés sur la moitié des prismes des échantillons, dont les dimensions sont de  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$  pour chaque composition.

La figure 1 montre l'évolution de la résistance à la compression en fonction du temps d'immersion des mortiers sans et avec ajouts minéraux, immergés dans l'eau de chaux. Il est évident que les résistances à la compression augmentent avec le temps pour tous les mortiers.



**Figure 1.** Variation de la résistance à la compression des mortiers en fonction de la durée de conservation dans l'eau de chaux.

Étant donné que la cinétique d'hydratation des liants cimentaires ne progresse pas de manière uniforme, l'évolution de la résistance à la compression varie selon le type de mortiers. Le mortier témoin W0 présente une résistance à la compression élevée à tous les âges, comparé aux mortiers contenant des ajouts cimentaires. En ce qui concerne les mortiers avec additions, la résistance à la compression du mortier W2 est la plus élevée, suivie par les mortiers W3 et W4 ; W1 ayant la résistance la plus faible.

À 28 jours dans l'eau de chaux, la résistance à la compression des échantillons W2 est la meilleure, suivie par les mortiers W4 et W3, puis W1. À six mois, le mortier W2 montre la meilleure résistance à la compression, suivi par W3 et W4, et enfin W1.

#### 4.2. Résistance à la compression des mortiers conservés dans différents environnement

Les essais de résistances effectués sur les échantillons de mortier, conservés dans divers environnements, sont présentés dans le tableau 5.

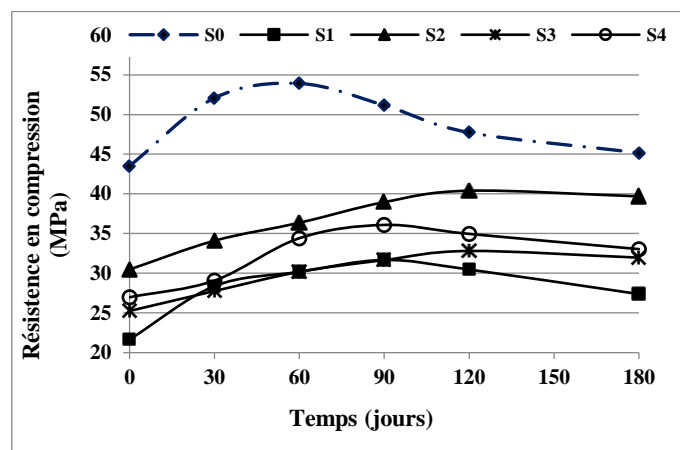
##### 4.2.1. Développement de la résistance à la compression

Ces essais ont permis d'évaluer l'effet de l'acide sulfurique sur la résistance du mortier. Les résultats des essais réalisés sur les mortiers, conservés dans deux environnements, le milieu de référence et la solution acide, sont notés dans le tableau 5.

La figure 2 illustre les variations de la résistance des mortiers soumis à une solution acide. Les mortiers S2 et S3 montrent une augmentation progressive de la résistance, atteignant un maximum à 120 jours, puis une légère diminution de la résistance. En revanche, les mortiers S1 et S4 présentent une réduction de leur résistance à partir de 90 jours. Le mortier témoin connaît une réduction initiale de résistance à partir du 30<sup>ème</sup> jour, avec une détérioration notable visible à 180 jours. Tous les mortiers testés ont constamment affiché des niveaux de résistance inférieurs à celui du mortier témoin tout au long de la période d'étude.

	Immersion continue									
	W0	S0	W1	S1	W2	S2	W3	S3	W4	S4
Temps (Jours)	43,52	43.52	21.66	21.66	30.48	30.48	25.25	25.25	26.98	26.98
	52.63	52.08	30.83	28.38	37.69	34.10	35.51	27.76	31.43	29.08
	54.06	49.91	31.65	30.18	41.05	36.36	36.75	30.18	35.13	34.42
	54.46	47.16	33.75	31.67	47.67	38.96	40.76	31.36	40.37	36.09
	58.42	45.73	34.61	32.47	52.32	40.04	42.40	32.31	41.96	34.96
	61.03	40.08	36.79	29.38	55.03	43.71	43.91	34.97	43.09	33.04

**Tableau 5.** Résistance à la compression (MPa) des mortiers dans différents milieux de conservation.



**Figure 2.** Variation de la résistance à la compression des mortiers en fonction de la durée de conservation dans la solution d'acide

L'augmentation de la résistance initiale résulte de deux réactions chimiques : l'hydratation continue des composants du ciment non hydratés, qui génère des produits d'hydratation supplémentaires, et la réaction du laitier ou de la pouzzolane (dans les liants quaternaires) avec la chaux libérée, conduisant à la formation d'un silicate de calcium hydraté supplémentaire (C-S-H).

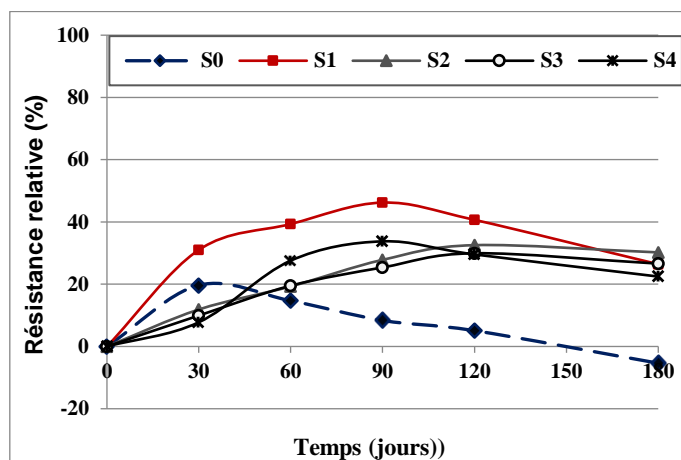
#### 4.2.2. Résistance relative

La résistance des mortiers conservés dans l'eau de chaux pendant 28 jours est comparée à la variation de résistance due à la solution acide, comme illustré dans la figure 3. La résistance d'un mortier varie en fonction de l'incorporation d'additifs minéraux, car le pourcentage varie selon la qualité et la quantité des ajouts minéraux, ainsi que l'environnement d'exposition (par exemple, figure 3). La résistance du mortier témoin semble avoir diminué. Cependant, il est important de noter que la résistance des mortiers à l'attaque de l'acide sulfurique est améliorée, à la fois par le laitier et la pouzzolane, car la résistance des mortiers diminue de 5 % à 180 jours d'âge. Plus précisément, les mortiers S2, S3 et S4 montrent une augmentation de résistance de 30 %, 27 % et 22 %, respectivement, tandis que le mortier S1 connaît une augmentation de 26 %. L'impact insignifiant du calcium sur l'amélioration de la résistance à l'acide sulfurique est évident, malgré son incorporation avec le laitier et la pouzzolane. Par conséquent, il devrait être inclus dans le mélange du ciment en association avec un ou deux des autres additifs.

La figure 3 illustre l'effet du laitier et de la pouzzolane naturelle sur le développement de la résistance des mortiers S2 et S3. Dans ce cas, le comportement mécanique diffère de celui des mortiers S0 et S1. Les pourcentages de réduction de la résistance à long terme pour les mortiers S2 et S3 sont similaires, autour de 28 %. La diminution de la résistance relative du mortier S0 peut être attribuée au



développement de l'ettringite secondaire, caractérisée par une expansion engendrant des fissurations, contrairement au mortier S1, qui présente la résistance relative la plus élevée ; cependant, à partir du 90<sup>ème</sup> jour, cette résistance relative commence à diminuer. L'augmentation de cette résistance relative est due à la production de gypse, qui s'accumule à la surface des échantillons de mortier et joue un rôle protecteur pour le matériau cimentaire. La formation retardée d'ettringite secondaire expansive pourrait expliquer la réduction de la résistance relative après 90 jours d'immersion dans la solution acide.



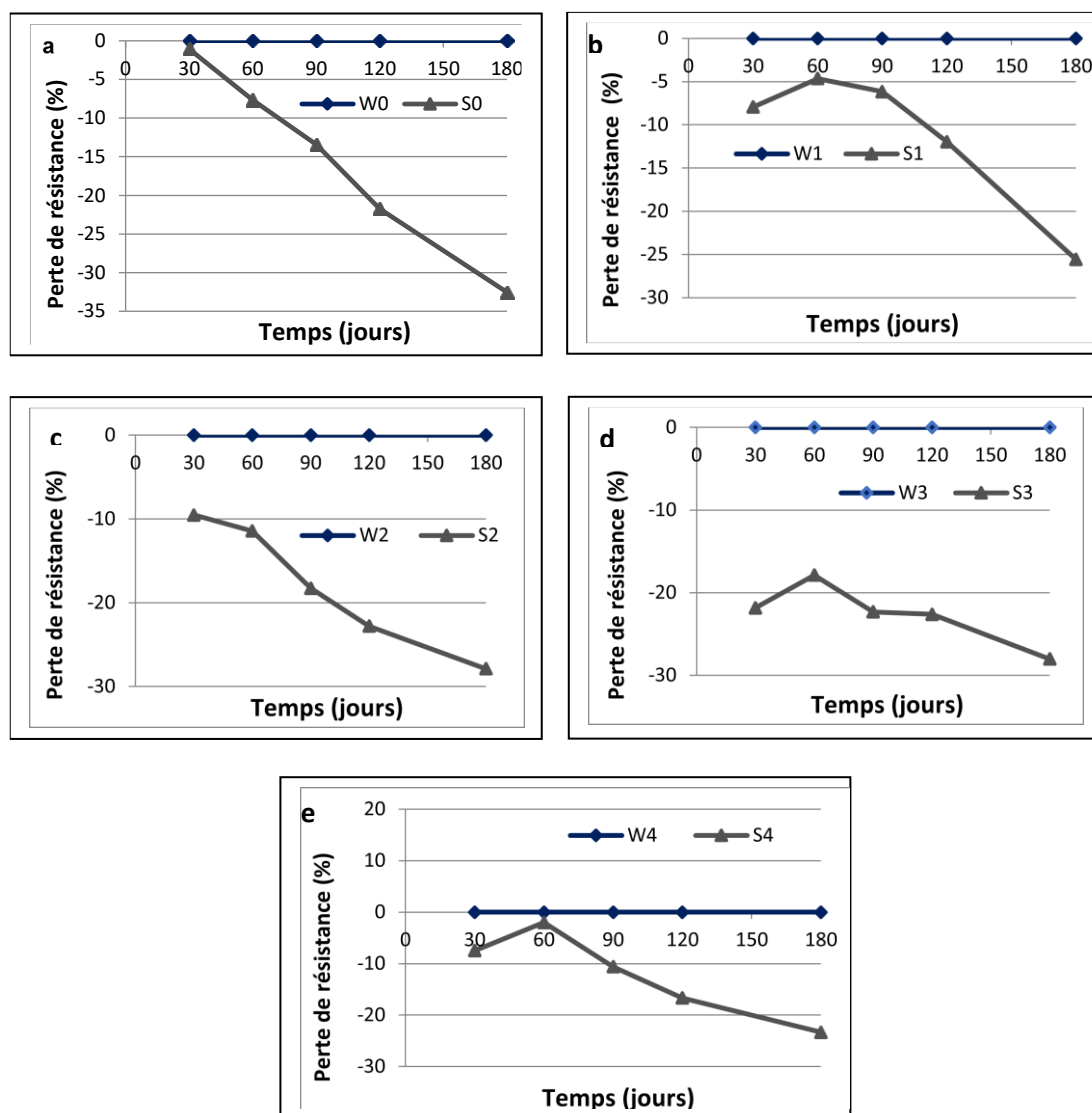
**Figure 3.** Résistance à la compression relative des mortiers immergés dans l'acide sulfurique en fonction de la durée de conservation

Le laitier et la pouzzolane présentes dans les mortiers S2 et S3 contribuent à la réaction pouzzolanique, qui consomme une partie de la portlandite, produit de l'hydratation du ciment et du filler calcaire. En conséquence, la quantité de gypse produite par la réaction chimique entre les ions  $\text{SO}_4^-$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , qui entraîne le développement de l'ettringite secondaire, sera moins importante dans le ciment pouzzolanique que dans le ciment Portland classique (CPO). De plus, une quantité résiduelle (excédentaire) de calcium provenant du filler calcaire contribue à la formation du gel secondaire de C-S-H, qui va présenter un degré de résistance à la compression plus élevé et sera plus difficile à dissoudre que le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Le gel de C-S-H participe également à la compaction de la pâte de ciment en étant déposé dans les fissures, ce qui améliore l'interface pâte-granulat. A cet effet, la diffusion des ions  $\text{SO}_4^-$  sera considérablement réduite.

Des recherches ont montré que la consommation de la portlandite par les particules de la fumée de silice présente dans le ciment à une teneur élevée (>20 %) a été détectée après 28 jours d'hydratation. De plus, les espèces dissoutes provenant des particules de la fumée de silice peuvent réagir directement avec le C-S-H. Ce mécanisme de réaction final augmenterait probablement le rapport Al/Si du C-S-H et diminuerait le rapport Ca/Si [BRO 88].

#### 4.2.3. Evolution de la perte de résistance à la compression des mortiers

Les figures 4 (a, b, c, d et e) montrent l'évolution relative des résistances des mortiers sous l'effet de l'attaque par la solution acide, par rapport à celle du milieu de référence.



**Figure 4.** Variation de la perte de résistance en compression des mortiers conservés dans le milieu acide

La figure 4a montre que le mortier S0 subit une perte de résistance importante depuis les premiers jours ; en effet, c'est la perte la plus élevée, où aucune augmentation de résistance, même minimale, n'est constatée, entraînant une diminution d'environ 33 % à 180 jours. La courbe de la figure 4b indique que le mortier S1 a initialement montré un gain de résistance jusqu'à 60 jours, après quoi une perte de résistance a été observée, qui augmente avec la durée de l'attaque acide. La perte de résistance atteindra 26 % au 180<sup>ème</sup> jour, ce qui démontre l'effet bénéfique de l'ajout de calcaire avec la pouzzolane naturelle et le laitier de hauts fourneaux sur la résistance des mortiers de calcaire face à l'acide sulfurique.

Les figures 4c et 4d révèlent l'influence du pourcentage de laitier et de pouzzolane dans les mortiers S2 et S3 sur la résistance à l'acide sulfurique. Les propriétés mécaniques des deux mortiers sont similaires, et la perte de résistance est d'environ 28 % à 180 jours pour les deux mortiers.

Les mortiers S4 perdent environ 23 % de leur résistance (figure 4e). Ces mortiers sont caractérisés par une meilleure résistance à la solution d'acide sulfurique que les deux précédents.

#### 4.2.4. Variation du pH de la solution de conservation

Les valeurs de pH des solutions d'acide sulfurique, enregistrées chaque semaine jusqu'à un mois d'immersion dans une solution de chaux durant 28 jours, sont notées dans le tableau 6.



Temps (jours)				
	7	14	21	30
<b>S0</b>	1.96	4.03	7.22	9.92
<b>S1</b>	1.36	2.57	6.90	8.97
<b>S2</b>	1.44	3.48	5.91	8.35
<b>S3</b>	1.35	3.44	5.01	7.95
<b>S4</b>	1.38	3.97	6.34	8.46
<b>S0</b>	1.96	4.03	7.22	9.92

**Tableau 6.** *pH des solutions après un mois de conservation des mortiers*

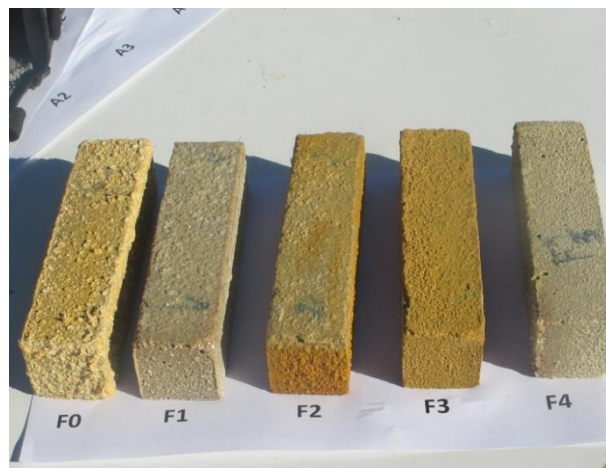
Suite à l'immersion des spécimens de mortier dans les solutions acides, le pH augmente avec le temps, jusqu'à un mois. Les solutions seront alcalines avec le temps. Les solutions des échantillons S0 présentent le pH le plus élevé, suivies par celles des échantillons S1, S2 et S4, qui enregistrent des valeurs de pH similaires ; enfin, la solution de l'échantillon S3 montre le pH le plus faible. Les mesures ont montré l'évolution du pH des solutions de conservation ; en effet, elles passent d'une solution de pH 1,30 et 1,96 (solution acide) à une solution dont le pH varie de 7,95 à 9,92 (solution alcaline), ce qui nous a conduits à renouveler les bains de conservation tous les 30 jours pour maintenir la solution acide agressive.

D'une part, il a été constaté que les solutions des mortiers S1 et S0 sont les plus agressives, avec des valeurs de pH d'environ 4,8 et 5,3, respectivement ; d'autre part, il est noté que les mortiers ont été lixiviés au fil du temps en raison de leur conservation en solution acide. Contrairement aux mortiers contenant des additions minérales, les solutions de mortier S0 montrent une augmentation du pH (de 1,7 à 5,3) sur une période de six mois.

En effet, l'acidité des solutions de conservation des mortiers à liants quaternaires, y compris celles des échantillons S2 et S3, montre une légère diminution avec le temps ; cela peut être attribué à la décalcification des matériaux à base de ciment, où une lixiviation, principalement, de la portlandite se produit, accompagnée de celle du silicate de calcium hydraté. Cette lixiviation résulte de la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la solution interstitielle du matériau vers l'environnement extérieur. Au fil du temps, cette lixiviation entraîne une déplétion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les matériaux cimentaires.

La perte de masse après trois à quatre mois pourrait être due à la lixiviation des hydrates de ciment, causée par des ions hydrogène qui ont une action retardatrice sur les ions sulfate ; en effet, le gypse et l'étringite, obtenus par réaction avec les sulfates, pourraient conduire à un gain de poids, puis à une perte de masse due à une expansion provoquant des fissures du matériau.

Il est important de noter que la surface du matériau est recouverte de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), présent en quantités variables selon le type de mortier, comme indiqué dans la figure 5.



**Figure 5.** Examen visuel des mortiers calcaires exposés à une solution d'acide sulfurique après 180 jours de conservation

L'incorporation d'additifs tels que les fines calcaires, le laitier et la pouzzolane améliore la résistance chimique des mortiers face aux attaques acides en diminuant la présence d'hydroxyde de calcium, qui est le minéral le plus vulnérable à ces attaques. Le ciment Portland calcaire présente des caractéristiques avantageuses pour le béton et améliore sa durabilité [CHA 05]. Une augmentation de la quantité de pouzzolane améliore la résistance du béton aux attaques acides [KAI 09]. La pouzzolane naturelle et le filler calcaire dans des liants binaires et ternaires peuvent être utilisés pour renforcer la résistance à l'acide sulfurique [GHR 07]. Des recherches antérieures révèlent que le béton incorporant des granulats calcaires et des liants ternaires, comprenant de la silice fumée et de la cendres volantes, montre une résistance supérieure à une solution d'acide sulfurique à 1 % par rapport au béton fabriqué avec des granulats siliceux [CHE 08]. Les liants contenant de la pouzzolane et du laitier offrent une résistance plus grande à l'attaque acide comparé au CEM I. L'efficacité du mélange pour résister à l'acide peut être influencée par plusieurs facteurs, tels que le type de ciment, la quantité et la finesse des additifs, ainsi que les conditions de cure [DEB 96].

L'incorporation de ces additifs spécifiques dans les mortiers de calcaire améliore leur résistance à l'attaque par l'acide sulfurique en réduisant la teneur en portlandite, le minéral le plus vulnérable à ces attaques (par exemple, figure 4). Le ciment Portland calcaire possède des propriétés compétitives pour le béton et en améliore la durabilité [CAB 00]. Une teneur plus élevée en pouzzolane augmente la résistance du béton aux attaques acides [BIN 06], [MAK 16]. La pouzzolane naturelle et les fillers calcaires dans des liants binaires et ternaires renforcent la résistance à l'acide sulfurique [MAK 12]. Des études montrent que le béton incorporant des granulats calcaires et des liants ternaires, comprenant de la silice fumée et des cendres volantes, montre une résistance supérieure à une solution d'acide sulfurique à 1 % par rapport au béton fabriqué avec des granulats siliceux [EZZ 24], [FOR 24], [LAU 23]. Les liants contenant de la pouzzolane et du laitier présentent une résistance accrue à l'attaque acide comparé au CEM I (Ciment Portland Ordinaire) [SHA 22], [BED 13], [GIV 24].

## 5. Conclusions

Les résultats de cette campagne expérimentale confirment que l'ajout concomitant des fines calcaires, du laitier de haut fourneau et de pouzzolane naturelle dans le ciment améliore de manière significative les propriétés mécaniques des mortiers calcaires. Ce mélange offre également une résistance chimique élevée à l'acide sulfurique, cette résistance dépendant en grande partie du type et de la teneur en additions minérales utilisées. Il a été démontré que les mortiers S3 et S2 présentent une perte de poids très faible par rapport aux mortiers témoins S0 et S1, probablement en raison de leur teneur en chaux plus faible notamment en portlandite et en calcaires.

La résistance à la compression des mortiers conservés dans la solution d'acide sulfurique s'améliore avec la combinaison des trois additifs minéraux, en particulier dans les mélanges contenant 30 % de laitier et 30 % de pouzzolane. La présence du filler calcaire facilite l'accélération du processus d'hydratation lent de ces additifs, réduisant ainsi la perméabilité du matériau cimentaire.

En outre, l'utilisation concomitante du filler calcaire, de la pouzzolane naturelle et du laitier à des taux plus élevés, environ 30 %, contribue à atténuer les effets négatifs généralement observés lorsque ces composants sont utilisés individuellement dans les mortiers calcaires. Cette stratégie permet non seulement de diminuer la porosité globale de ces matériaux, mais aussi de modifier la structure des pores au sein de la matrice cimentaire et de réduire de manière significative sa perméabilité. Ces modifications renforcent l'intégrité structurale du matériau cimentaire en bloquant la pénétration d'ions nuisibles responsables de la dégradation.

## Bibliographie

- [ADE 09] ADESANYA D.-A., RAHEEM A.-A., « A study of the permeability and acid attack of corn cob ash blended cements », *Construction and Building Materials*, n° 24(3), p. 403–409, Mars 2010.
- [AFN 21] AFNOR NF EN 197-5, « Ciment – Partie 5 : Ciment Portland composé CEM II/C-M et Ciment composé CEM VI », Afnor Editions, 1<sup>er</sup> mai 2021.
- [AGO 06] AGOSTINI F., LAFHAJ Z., SKOCZYLAS F., LODDSVELDT H., « Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar », *Cement and concrete research*, n° 37 (1), p. 71–78, Janvier 2007.
- [ALD 03] AL-DULAIJAN S.-U., MASLEHUDDIN M., AL-ZAHRANI M.-M., SHARIF A.-M., SHAMEEM M., IBRAHIM M., « Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate », *Cement and Concrete Composites*, n° 5(4–5) p. 429–437, Mai 2003.
- [BAR 79] BARNES P., FONSEKA G.-M., GHOSE A., MOORE N.-T., « Ion beam etching in the study of cementitious materials », *Journal of Materials Science*, n° 12, p. 2831–2836, 1979.
- [BED 13] BEDERINA M., MAKHLOUFI Z., BOUNOUA A., BOUZIANI T., QUÉNEUDEDEC M., Effect of partial and total replacement of siliceous river sand with limestone crushed sand on the durability of mortars exposed to chemical solutions, *Construction and Building Materials*, n° 47, P. 146–158, Octobre 2013.
- [BAS 01] BASHEER L., KROPP J., CLELAND D.-J., « Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review », *Construction and Building Materials*, n° 15 (2–3), p. 93–103, Mars 2001.
- [BAS 07] BASSUONI M.-T., NEHDI M.-L., « Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction », *Cement and concrete research*, n° 37 (7), p. 1070–1084, Juillet 2007.
- [BIN 06] BINICI H., AKSOĞAN O., « Sulfate resistance of plain and blended cement », *Cement and Concrete Composites*, n° 28 (1), p. 39–46, Janvier 2006.
- [BON 93] BONEN D., « A microstructural study of the effect produced by magnesium sulfate on plain and silica fume-bearing Portland cement mortars », *Cement and concrete research*, n° 23 (3), p. 541–553, Mai 1993.
- [BRO 88] BROWN P.-W., CLIFTON J.-R., « Mechanism of deterioration in cement-based materials and in lime mortar », *Durability of building materials*, n° 5 (3), p. 409–420, 1988.
- [CAB 00] CABALLERO C.-E., SANCHEZ E., CANO U., GONZALEZ J.-G., CASTANO V., « On the effect of fly ash on the corrosion properties of reinforced mortars », *Corrosion Reviews*, n° 18 (2–3), p. 105–112, Juin 2000.
- [CAL 99] CALLEBAUT K., ELSSEN J., VAN BALEN K., VIAENE W., « Historical and scientific study of hydraulic mortars », the 19th. Century In RILEM TC-167COM International Workshop, University of Paisley, May 1999.
- [CHA 05] CHANG Z.-T., SONG X.-J., MUNN R., MAROSSZEKY M., « Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack », *Cement and concrete research*, n° 35 (8), p. 1486–1494, Aout 2005.
- [CHE 08] CHEN J., JIANG M., « Long-term evolution of delayed ettringite and gypsum in Portland cement mortars under sulfate erosion », *Construction and Building Materials*, n° 23 (2), p. 812–816, Février 2009.
- [DEB 96] DE BELIE N., VERSELDER H.-J., DE BLAERE B., VAN NIEUWENBURG D., VERSCHOORE R., « Influence of the cement type on the resistance of concrete to feed acids », *Cement and concrete research*, n° 26 (11), p. 1717–1725, Novembre 1996.

- [EZZ 24] EZZATI H.R., RAHMANI H., «Sulfuric acid attack neutralizing through carbonation curing of hydrated lime-modified concretes», *Construction and Building Materials*. n° 417, 135130, 2024.
- [FAT 88] FATTUHI N.-I., HUGHES B.-P., « Ordinary portland cement mixes with selected admixtures subjected to sulphuric acid attack», *ACI Materials Journal*, n° 85 (6), p. 512-518, 1988.
- [FOR 24] FORERO J.-A., DE BRITO J., EVANGELISTA L., PEREIRA C.-H.-F., «Mechanical and fracture properties of concrete with recycled concrete aggregates treated with acids and addition of aluminium sulphate», *Construction and Building Materials*. n° 447, 137947, 2024.
- [GHR 06] GHRICI M., KENAI S., MEZIANE E., « Mechanical and durability properties of cement mortar with Algerian natural pozzolana», *Journal Material Science*, n° 41 (21), p. 6965–6972, Novembre 2006.
- [GHR 07] GHRICI M., KENAI S., MANSOUR S., « Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements», *Cement and Concrete Composites*, n° 29 (7), p. 542–549, Aout 2007.
- [GIV 24] GIVKASHI M.-R., TOHIDLOO M., «The effect of freeze-thaw cycles and sulfuric acid attack separately on the compressive strength and microstructure of 3D-printed air-entrained concrete», *Construction and Building Materials*, n° 440, p. 137411, Aout 2024.
- [GRU 89] GRUBE H., RECHENBERG W., « Durability of concrete structures in acidic water», *Cement and concrete research*, n° 19 (5), p. 183-792, 1989.
- [HAR 87] HARRISON W.-H., « Durability of concrete in acidic soils and waters», *Concrete*, n° 21(2), p. 18-24, 1987.
- [HOR 78] HORNBOSTEL C., «Construction Materials : Types, Uses and Applications, John Wiley & Sons», New York, 1978.
- [HUG 78] HUGHES B.-P., GUEST J.-E., « Limestone and siliceous aggregate concrete subjected to sulphuric acid attack», *Magazine of Concrete Research*, n° 30 (102), p. 11-18, 1978.
- [KAI 09] KAID N., CYR M., JULIEN S., KHELAFI H., « Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach», *Construction and Building Materials*, n° 23 (12), p. 3457–3467, Decembre 2009.
- [KYO 94] Kyoto Protocol to the United Nations, «Framework Convention on Climate Change», *United Nations 1998*. FCCC/INFORMAL/83 GE.05-61647 (F) 070605 090605, 1998.
- [LAU 23] LAUTARO R. S., YURY A., VILLAGRÁN Z., CLAUDIO J.-Z., MÉNDEZ E.-M., «Macroscopic behavior and microstructural analysis of recycled aggregate mortar bars exposed to external sulfate attack», *Cement and Concrete Composites*. n° 143, 105277, 2023.
- [LI 09] LI B., WANG J., ZHOU M., « Effect of limestone fines content in manufactured sand on durability of low- and high-strength concretes», *Construction and Building Materials*, n° 23 (8), p. 2846–2850, Aout 2009.
- [MAK 15] MAKHLOUFI ., CHETTIH M., BEDERINA M., KADRI E. H., BOUHICHA M., « Effect of quaternary cementitious systems containing limestone, blast furnace slag and natural pozzolan on mechanical behavior of limestone mortars», *Construction and Building Materials*. n° 95, p. 647–657, 2015.
- [MAK 16] MAKHLOUFI Z., AGGOUN S., BENABED B., KADRI E.-H., BEDERINA M., « Effect of magnesium sulfate on the durability of limestone mortars based on quaternary blended cements», *Cement and concrete research*. n° 65, p.186-132] MAKHLOUFI Z., KADRI E.-H., BOUHICHA M., BENAÏSSA A., BENNACER R., «The strength of the limestone mortars with quaternary binders: Leaching effect by demineralized water», *Construction and Building Materials*, n° 36, p.171-181, 2012.
- [MEH 85] MEHTA P.-K., « Studies of chemical resistance of low water/cement ratio concretes», *Cement and concrete research*, n°15 (6), p. 969- 978, 1985.
- [SEO 25] SEO J., PARK S., KIM N., YOON H.-N., SEONHYEOK K. , JIN-HO B. , DAEIK J. , ALAM C. , LEE H.-K., Characterization of *hydrates* in quaternary *Portland cement*-blast furnace slag-calcium sulfoaluminate clinker-limestone or gypsum systems: Experimental and thermodynamic modeling approaches, *Cement and Concrete Composites*, n° 162, p. 106126, Septembre 2025.
- [SHA 22] SHARMA R., PEI J., JANG J.-G., Resistance of carbonation-cured belite-rich cement mortar to adverse environments: Magnesium sulfate and sulfuric acid exposure», *Cement and Concrete Composites*. n° 134, 104781, 2022.