



HAL
open science

Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates : conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments

Semra Aydin Aydin Gunay

► To cite this version:

Semra Aydin Aydin Gunay. Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates : conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments. Autre. Université de Bourgogne, 2012. Français. NNT : 2012DIJOS007 . tel-00767768

HAL Id: tel-00767768

<https://theses.hal.science/tel-00767768v1>

Submitted on 20 Dec 2012

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.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR des Sciences et Techniques
Ecole Doctorale Carnot
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Sciences
Spécialité : Chimie-Physique

Présentée par
Semra AYDIN GUNAY

Le 15 mai 2012 à 10h
A l'Amphithéâtre de l'ESIREM

Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates Conséquences sur l'Optimum de sulfatage des ciments

Manuscrit de soutenance

Jury

M. J-P BELLAT	Professeur, Université de Bourgogne	Président
Mme K. SCRIVENER	Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne	Rapporteur
M. G. ARTIOLI	Professeur, Université de Padoue	Rapporteur
M. P. TERMKHAJORNKIT	Ingénieur de recherche, Lafarge Centre de Recherche	Examineur
M. A. NONAT	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Bourgogne	Examineur
Mme S. GAUFFINET	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université de Bourgogne, au sein du Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, dans le cadre d'une convention CIFRE avec Lafarge Centre de Recherche.

Je remercie Monsieur A. Nonat, Directeur de Recherches au CNRS, qui dirige l'équipe « Réactivité des systèmes granulaires » pour m'avoir permis de m'intégrer au sein de cette composante du laboratoire lors de mon arrivée en stage de fin d'étude et de m'avoir guidée pendant ces quatre ans de recherche.

Ce travail a été dirigé par Madame S. Gauffinet, Professeur à l'Université de Bourgogne. Je tiens à lui témoigner ma profonde reconnaissance. Sandrine a toujours su m'épauler et me soutenir. Je la remercie pour son aide précieuse, sa disponibilité et sa générosité.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Michel Casabonne ancien responsable du service pôle composants actifs au LCR, pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis de travailler sur ce sujet et aussi Monsieur A. Pisch, responsable pôle composants actifs, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour le soutien industriel dont j'ai bénéficié.

Je remercie cordialement mon responsable industriel Monsieur P. Termkhajornkit, ingénieur de recherche, pour son aide et son soutien. Je tiens à remercier tous les ingénieurs de recherche du LCR qui ont participé aux réunions d'avancement de thèse et ont apporté leurs savoir : P.Bénard, J. Chen, R. Barbarulo, X. Pardal, C. Comparet, E. Gartner...

Je suis très reconnaissante envers Madame K. Scrivener, Professeur à l'école polytechnique fédérale de Lausanne et Monsieur G. Artioli, Professeur à l'Université de Padoue en Italie d'avoir rapporté et jugé ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Jean-Pierre Bellat pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie très chaleureusement Sylvie Pouchet, Isabelle Pochard et Christophe Labbez pour leur gentillesse et leurs encouragements tout au long de la thèse.

Je remercie de tout cœur Danièle Perrey qui a su, par sa bonne humeur et son dévouement, me faire bénéficier de ses compétences scientifiques et techniques. Merci à Agnès pour sa sympathie et pour tous les services qu'elle m'a rendus.

J'adresse aussi mes remerciements au service administratif de LCR, et plus particulièrement à madame S. Scapol, assistante ressources humaines pour son aide lors de mes démarches administratifs.

Je remercie tous les doctorants que j'ai rencontrés au cours de mes années de thèse et plus généralement j'adresse mes sincères remerciements à Farid, Fouzia, Jérémy, Florent, Franck, Gilles, Marion, Céline, Stéphanie, Jérôme, Maya, Claire, ...pour les bons moments passés au laboratoire. Merci particulièrement à Fouzia avec qui j'ai partagé mes soucis et mes joies en toute amitié.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à toute ma famille pour m'avoir encouragé et soutenu pendant toutes ces années et particulièrement à mes parents, mes sœurs Safiye, Meral, Emine et Sema et mon frère Şimşek; ils m'ont apporté leur soutien en toutes circonstances. Leur générosité est inestimable. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon affection.

Enfin je voudrais remercier celui qui partage ma vie, mon mari Erkan, pour son soutien sans faille pendant toutes ces années. Et bienvenue à Emin, qui a changé nos jours et nos nuits !

Résumé

Les propriétés mécaniques des ciments hydratés nécessitent d'être optimisées suivant la nature des ciments produits. Parmi les facteurs d'optimisation, l'ajout de sulfate de calcium destiné à réguler la réactivité de l'aluminate tricalcique (C_3A^*), en quantité et en qualité, dans le ciment est un paramètre primordial.

Enjeu industriel majeur, cette notion d'Optimum de sulfatage mérite aujourd'hui du fait de l'avancement des connaissances sur les mécanismes d'hydratation de chacune des phases du ciment qu'une étude lui soit entièrement consacrée. La démarche adoptée pour répondre à cette problématique a été l'étude de système simple que l'on a compliqué petit à petit. L'évolution de l'hydratation du ciment, de la porosité et des propriétés mécaniques du ciment a été déterminée à différentes échéances.

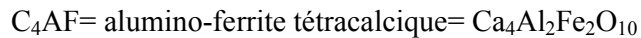
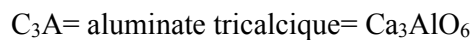
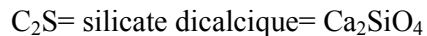
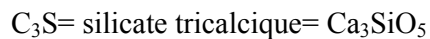
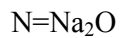
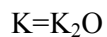
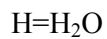
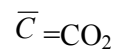
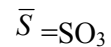
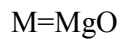
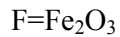
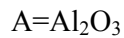
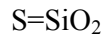
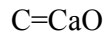
Le premier système étudié était le mélange $C_3S^*/$ gypse, l'objectif était de déterminer s'il existait un effet optimal du sulfate de calcium sur l'hydratation et les résistances mécaniques du C_3S tel que présenté dans la littérature [1]. Les résultats ont montré qu'il n'existait pas d'optimum de sulfatage dans le système $C_3S^*/$ gypse mais qu'il existait un effet spécifique du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du C_3S^* . L'adsorption des sulfates à la surface des C-S-H serait à l'origine de la modification du processus de germination croissance des C-S-H qui aurait pour conséquence l'augmentation du degré d'hydratation du C_3S et des résistances en compression.

Le deuxième système étudié était le clinker biphasique C_3S/C_3A cobroyé avec du semi-hydrate et avec du gypse. Un optimum de sulfatage a bien été observé, cet optimum se décale avec le temps vers les fortes teneurs en sulfate comme dans les cimenteries.

L'optimum de sulfatage a été constaté lorsque l'hydratation du C_3S , pendant la période accélérée, a lieu simultanément ou légèrement avant le pic exothermique dû à la forte dissolution du C_3A et à la précipitation d'AFm. Il a été montré que la présence d'AFm pendant la période accélérée de l'hydratation du C_3S , serait à l'origine de la modification observée de la microstructure de la pâte de ciment : la porosité augmente avec l'ajout du sulfate de calcium mais l'assemblage des hydrates est plus dense.

***La notation cimentière**

En chimie des ciments, une nomenclature particulière est utilisée; les symboles chimiques classiques sont remplacés par les initiales des oxydes :



Mot clé : optimum sulfatage, C₃S, C₃A, gypse, hémi-hydrate, sulfate de calcium, avancement d'hydratation du C₃S et C₃A, propriété mécanique, propriété microstructurale.

Abstract

The mechanical properties of hydrated cements need to be optimized according to the nature of cement products. Among the factors of optimization, the addition of calcium sulphate intended to regulate the reactivity of tricalcium aluminate (C_3A), in quantity and quality in cement is an essential parameter.

The advancement of knowledge on the mechanisms of hydration of each cement phase allows a study devoted entirely to the concept of optimum of sulphate. We studied simple system that we complicated and we studied the evolution of hydration, porosity and mechanical properties of cement at different age.

The first system studied was the mixture C_3S /gypsum, the objective was to determine whether there was an optimal effect of calcium sulfate on hydration and mechanical strength of C_3S as presented in the literature [1]. The results showed there was not optimum sulfate in the C_3S /gypsum system but there was a specific effect of calcium sulfate on the hydration and the mechanical properties of C_3S . The sulfate adsorption on the C-S-H surface is the cause of the change nucleation and growth process of C-S-H. This has resulted in increasing hydration degree of C_3S and compressive strength.

The second system studied was biphasic clinker C_3S/C_3A ground with hemi-hydrate and gypsum. An optimum sulfate has been observed, which move out with time to high rate of sulfate. The optimum sulfate was observed when the hydration of C_3S , during the accelerated period, takes place simultaneously or slightly before the exothermic peak due to the high dissolution of C_3A and precipitation of AFm. We showed the presence of AFm during the accelerated hydration of C_3S , is the cause of the microstructure modification in the cement paste: the porosity increases with calcium sulfate addition but the hydrate assembly is more dense.

Keywords: optimum sulphate, C_3S , C_3A , gypsum, hemi-hydrate, calcium sulphate, hydration advancement of C_3S and C_3A , mechanical properties, microstructural properties.

Table des matières

I. INTRODUCTION	29
I.1. Contexte de travail.....	29
I.2. Objectifs	30
I.3. Démarche expérimentale	31
II. ETAT DES CONNAISSANCES.....	35
II.1. Généralités sur les ciments Portland.....	35
II.1.1. Mécanismes d'hydratation du silicate tricalcique dans l'eau[21, 22].....	36
II.1.1.1. Evolution des concentrations en hydroxyde de calcium et silicates au cours de l'hydratation du C ₃ S.	37
II.1.1.2. Avancement d'hydratation du C ₃ S.....	38
II.1.1.3. Influence de la concentration en hydroxyde de calcium sur l'avancement de l'hydratation du C ₃ S	40
II.1.1.4. Modèle de croissance des C-S-H.....	41
II.2. La microstructure de la pâte de ciment durcie	42
II.2.1. Hydratation du C ₃ A dans l'eau	46
II.3. Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des phases principales du ciment Portland	47
II.3.1. Hydratation du C ₃ A en présence de gypse.....	47
II.3.2. Influence de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation du C ₃ A	49
II.3.3. Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation du C ₃ S	51
II.3.4. Adsorption spécifique des sulfates à la surface du C-S-H.....	53
II.3.5. Influence du sulfate de calcium sur les propriétés mécaniques de la pâte de C ₃ S hydratée	57
II.3.5.1. Influence du gypse sur les résistances en compression de la pâte de C ₃ S hydratée.....	57
II.3.5.2. Influence du gypse sur la cohésion de la pâte de C ₃ S hydratée	58
II.3.5.3. Réflexion sur l'influence de la fraction massique sur l'évolution des propriétés mécaniques	60

II.4. Influence des ions aluminates sur la germination et la croissance des C-S-H lors de l'hydratation de l'alite en pâte.....	61
II.5. Influence de la présence d'aluminate tricalcique sur l'hydratation et l'évolution du module élastique de la pâte d'alite.....	63
II.6. Interactions entre les différents constituants du mélange alite-C₃A-gypse.....	67
II.6.1. Etat des connaissances sur l'optimum de sulfatage.....	69
II.6.2. Les facteurs influençant l'optimum de sulfatage.....	72
II.7. Conclusions sur l'état des connaissances	73
III. MÉTHODOLOGIE	77
III.1. Caractéristiques au jeune âge.....	77
III.2. Caractéristiques à l'état durci	78
III.3. Les matériaux utilisés	79
III.3.1. Le C ₃ S.....	79
III.3.2. Clinker biphasique co-broyés avec du gypse et du semi-hydrate.....	80
IV. INFLUENCE DU SULFATE DE CALCIUM SUR L'HYDRATATION ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU C₃S	85
IV.1. Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation de la pâte de C₃S	86
IV.1.1. Influence du sulfate de calcium sur l'avancement de l'hydratation du C ₃ S au très jeune âge	86
IV.1.2. Influence du taux de gypse sur le degré d'hydratation du C ₃ S à 3 et 28 jours	88
IV.1.3. Influence de la concentration du sulfate de calcium sur la germination des C-S-H	90
IV.1.4. Influence de l'ajout du sulfate de calcium sur le mode de croissance des C-S-H	93
IV.1.5. Conclusion.....	95
IV.2. Influence du sulfate de calcium sur les propriétés mécaniques de la pâte de C₃S.....	96
IV.2.1. Influence de la concentration de sulfate de calcium sur la cohésion de la pâte de C ₃ S au jeune âge	96
IV.2.2. Influence de l'ajout du sulfate de calcium sur la porosité et les résistances mécaniques de la pâte de C ₃ S hydratée	98
IV.2.2.1. Evolution des résistances en compression et de la porosité en fonction du taux de gypse à 3	

jours de cures.....	99
IV.2.2.2. Evolution des résistances en compression et de la porosité en fonction du taux de gypse à 28 jours de cures.....	101
IV.2.3. Evolution des résistances en compression en fonction du degré d'hydratation du C_3S à 3 jours	103
IV.2.4. Discussion sur les évolutions des résistances mécaniques	105
IV.3. Conclusion générale sur l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du C_3S	111
V. INFLUENCE DU TAUX ET DE LA NATURE DU SULFATE DE CALCIUM SUR L'HYDRATATION ET LES PROPRIÉTÉS DES PÂTES DE CIMENT MODÈLES	115
V.1. Méthodologie.....	115
V.2. Influence du taux de sulfate du ciment sur les résistances en compression, la porosité et le degré d'hydratation des pâtes de ciment hydratées entre 3 et 28 jours... 116	
V.2.1. Evolution des résistances mécaniques en fonction du taux de sulfate à 3 jours.....	116
V.2.2. Influence du taux de sulfate du ciment sur les résistances mécaniques de la pâte de ciment hydratée 28 jours.....	118
V.2.3. Evolution des résistances mécaniques du ciment au semi-hydrate en fonction du temps	119
V.2.4. Influence du taux de sulfate du ciment sur la porosité de la pâte hydratée	119
V.2.5. Influence du taux de sulfate du ciment sur la porosité de la pâte hydratée déterminée par PIM	120
V.2.6. Influence du taux de sulfate du ciment sur la microstructure de la pâte hydratée	121
V.2.7. Influence du taux de sulfate du ciment sur l'avancement de l'hydratation du C_3S et C_3A	133
V.2.8. Evolution du degré d'hydratation du C_3S et C_3A dans le ciment au semi-hydrate en fonction du temps.....	135
V.3. Hydratation du ciment au semi-hydrate et du ciment au gypse au jeune âge ...137	
V.3.1. Hydratation du C_3A	141
V.3.2. Hydratation du C_3S	142
V.3.3. Détermination de l'avancement de l'hydratation du C_3S et du C_3A au jeune âge par DRX	144
V.4. Discussions	149

V.4.1.	L'optimum de sulfatage	149
V.4.2.	L'origine de l'optimum de sulfatage.....	149
V.4.2.1.	Calcul de la porosité totale du ciment au semi-hydrate hydraté pendant 3 et 28 jours	151
V.4.2.2.	L'origine de la différence de microstructure.....	158
V.5.	Conclusion générale sur l'influence du taux et de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés des pâtes de ciment modèle	162
VI.	CONCLUSION.....	165
VII.	PERSPECTIVES.....	167
VIII.	ANNEXE 1: SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX	171
VIII.1.	Le C₃S.....	171
VIII.2.	Le clinker biphasique C₃S-C₃A (85/15)	171
VIII.3.	Le ciment au gypse et au semi-hydrate	173
IX.	ANNEXE 2 : MÉTHODOLOGIES	174
IX.1.	Méthode de malaxage	174
IX.2.	Méthode de séchage	175
X.	ANNEXE 3 : MÉTHODES DE MESURE.....	175
X.1.	Caractéristique au jeune âge	175
X.1.1.	Rhéométrie pour l'étude du système C ₃ S/gypse.....	175
X.1.2.	Calorimétrie isotherme	177
X.1.3.	La spectrométrie d'émission atomique ICP.....	178
X.1.4.	L'analyse DRX in-situ par la méthode Rietveld.....	179
X.1.5.	Analyse quantitative par la méthode de Rietveld [86-90]	179
X.1.5.1.	La position des raies [91]	181
X.1.5.2.	La forme des raies [91].....	182
X.2.	Caractéristiques à l'état durci	183
X.2.1.	Résistance à la compression	183

X.2.1.1.	Préparation des échantillons	183
X.2.2.	Avancement de l'hydratation à l'état durci.....	184
X.2.2.1.	Analyse thermogravimétrique : système C ₃ S/gypse	184
X.2.2.2.	Analyse DRX ex-situ par la méthode Rietveld.....	187
X.2.3.	Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM).....	187
X.2.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	189
X.2.4.1.	Préparation des échantillons	190
X.2.4.2.	Imagerie.....	191
X.2.4.3.	Analyse des images [103].....	191
X.3.	Influence des fissures de la pâte sur les mesures de porosité.....	194
X.4.	Vérification des conditions isothermes des expériences	196
X.5.	Influence de l'ajout du sulfate de calcium sur le mode de croissance des C-S-H (système C₃S/gypse).....	196

Liste des tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif de l'hypothèse microstructurale émise par Hawkins [68]	71
Tableau 2 : Récapitulatif des expériences qui seront réalisées sur les différents systèmes.....	79
Tableau 3 : Pourcentages des phases présentes dans les ciments au gypse et au semi-hydrate déterminés par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction des rayons X.	81
Tableau 4 : Détermination du taux de gypse au maximum d'adsorption des sulfates à 3 jours d'hydratation calculé à partir des valeurs limites d'adsorption des sulfates déterminées par Medala et Barbarulo.....	107
Tableau 5 : Analyse minéralogique des lots de clinker bi-phasique C ₃ S-C ₃ A (85/15).....	172
Tableau 6 : Analyse minéralogique par diffraction des rayons X et quantification des phases par la méthode de Rietveld du ciment au gypse et du ciment au semi-hydrate.	173
Tableau 7 : Analyse chimique par Fluorescence X et mesure de perte au feu du clinker bi- phasique, des ciments au gypse et au semi-hydrate.....	174
Tableau 8 : Variation d'enthalpie d'hydratation pour la réaction $5C_3S + 12H_2O \rightarrow C_8S_5H_{10} +$ $7CH$ à 25°C	178
Tableau 9 : Description des étapes de calcul du % de C ₃ S initial.	187

Liste des figures

- Figure 1 : Evolution de la résistance en compression d'éprouvette de pâte de ciment en fonction du taux de sulfate à 1 et 28 jours [2].30
- Figure 2 : Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de l'hydratation de C₃S d'après Barret [21]. La courbe S est la courbe de solubilité de C-S-H. La solubilité de C₃S n'est jamais atteinte. La courbe I représente la sursaturation maximale que la phase liquide atteint avant que le C-S-H ne précipite. La courbe E est la courbe de solubilité de C₃S calculée à partir d'un produit de solubilité estimé à $K_s = 3,8 \cdot 10^{-18}$ ($\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 4 \text{OH}^-$).37
- Figure 3: Courbes de flux thermique et de l'avancement réactionnel de l'hydratation du silicate tricalcique dans une solution saturée par rapport à la portlandite superposées aux schémas représentant les différentes périodes d'hydratation d'un grain de C₃S (L/S=0,5).39
- Figure 4 : Courbes d'avancement de l'hydratation de C₃S dans des solutions initiales à différentes concentrations en hydroxyde de calcium, maintenues constantes. L/S=50....40
- Figure 5 : Evolution de l'avancement de l'hydratation du C₃S au cours du temps couplée à des images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) de C-S-H précipité pendant la période accélérée et pendant la période décélérée [40].44
- Figure 6 : Micrographie MET, d'une pâte de C₃S totalement hydratée d'après [38].45
- Figure 7 : Schéma de la microstructure d'une pâte de ciment et image obtenue par AFM de l'assemblage des C-S-H [41].46
- Figure 8 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations en ions calcium, sulfates, hydroxydes et aluminium au cours de l'hydratation de 2g de C₃A et 0,258g de gypse dans 50ml de solution saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium, L/S=25 à 25°C. On peut distinguer deux périodes : au cours de la période 1, les ions sulfates sont présents, la période 2 débute lorsque tous les ions sulfates ont été consommés [42].47
- Figure 9 : Evolution du flux thermique et de la conductivité lors de l'hydratation de 2g de C₃A et 0,258g de gypse dans 50ml de solution saturée par rapport à la portlandite, L/S=25 à 25°C [42]. Les deux périodes définies précédemment sont aussi reportées. Elles correspondent chacune à un flux initial intense suivi d'une période de plus faible activité

thermique.....	48
Figure 10 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du C3A dans une solution saturée par rapport à la portlandite pour différentes quantités de gypse introduites initialement dans le mélange C3A-gypse, L/S = 25, T = 25°C [49].....	49
Figure 11 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du C3A dans une solution saturée par rapport à la portlandite pour différentes quantités de semi-hydrate introduites initialement dans le mélange C3A-semi-hydrate, L/S = 25, T = 25°C [49]	50
Figure 12 : Evolution du degré d'hydratation du C ₃ S en fonction du pourcentage de gypse à 1, 2, 3, 28 et 90 jours - 25°C - L/S (C ₃ S+gypse)=0,43 –les échantillons déshydratés et broyés ont été analysé par DRX, l'analyse quantitative des diffractogrammes a été faite selon la méthode développée par Copeland et Bragg [51] en utilisant l'aire des pics caractéristiques du C ₃ S, du gypse et de la portlandite [1].....	51
Figure 13 : Evolution de l'avancement de l'hydratation du C ₃ S en fonction du pourcentage de gypse à 20 heures - 25°C - L/C (C ₃ S)=0,4 – Avancement de l'hydratation déterminé à partir de la mesure par calorimétrie du flux de chaleur libéré au cours de l'hydratation du C ₃ S [50].....	52
Figure 14 : Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H et de l'évolution de l'état de la surface des C-S-H en fonction du pH [63].....	54
Figure 15 : Potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension dans des solutions de sulfate de potassium et d'hydroxyde de calcium, issu de la thèse de Nachbaur [64].....	55
Figure 16 : La première figure correspond à la mesure de la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H pour différent rapport C/S, à 20 et 85°C en fonction de la concentration en sulfate de calcium [65] La deuxième figure correspond à la mesure de la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H pour un rapport C/S =1,48 à 20°C en fonction de la concentration en sulfate de calcium [66].....	55
Figure 17 : Mesure de la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H en fonction de la concentration en sulfate de calcium à 20 et 85°C, pour des C-S-H formés à partir de C ₃ S [65].....	56
Figure 18 : Evolution des résistances en compression de pâtes de C ₃ S en fonction du pourcentage de gypse à 1, 2, 3, 28 et 90 jours - 25°C - L/S (C ₃ S+gypse)=0,43 [1].....	57
Figure 19 : Evolution des résistances en compression en fonction du degré d'hydratation du C ₃ S en présence de 0, 2, 4 et 9% de gypse [1].	58
Figure 20 : Evolution du rendement mécanique de la pâte de C ₃ S en fonction de la quantité de gypse ajouté initialement au C ₃ S, L/S=0,4, le degré d'hydratation du C ₃ S est entre 0 et	

10%, le système est toujours en excès de gypse solide par rapport à la capacité d'adsorption du sulfate de calcium par le C-S-H [14].	59
Figure 21 : Schéma de l'influence de <i>l'effet de dilution</i> sur l'hydratation d'un mélange C ₃ S+gypse et l'évolution des résistances en compression en fonction du taux de gypse, à <i>L/S constant</i> .	60
Figure 22 : Schéma de l'influence de <i>l'effet filler du gypse</i> sur l'hydratation d'un mélange C ₃ S+gypse et l'évolution des résistances en compression en fonction du taux de gypse, à <i>L/C constant</i> .	61
Figure 23 : Evolution de l'avancement réactionnel de l'hydratation d'alite dans une solution d'hydroxyde de calcium ([Ca ²⁺]=7mmol/l) (1) et une solution contenant des ions aluminium ([Ca ²⁺]=7mmol/l, [Al ³⁺]=3,2mmol/l) (2), L/S=0,45. Les courbes d'avancement sont obtenues à partir de mesures calorimétriques [14].	62
Figure 24 : Evolution des modules G' en fonction de l'avancement pour des pâtes de C ₃ S gâché avec des solutions de composition indiquée sur le graphe. Le rapport L/S est de 0,45 [14].	63
Figure 25 : Quantités de chaleur dégagées lors de l'hydratation de mélanges (C ₃ S-C ₃ A) de différents pourcentages massiques dans l'eau auxquelles la contribution initiale due à l'hydratation du C ₃ A a été retirée, L/S=0,5, 25°C. Les quantités de chaleur sont exprimées pour 1 gramme d'alite [14].	64
Figure 26 : Evolution des modules G' en fonction du flux cumulé (par gramme d'alite) pour chaque pâte de mélange, L/S=0,5 [14].	65
Figure 27 : Evolution en fonction de la teneur en C ₃ A dans les mélanges étudiés de la taille de la matrice et des vitesses de croissance selon X et Z utilisés pour simuler les courbes expérimentales de la Figure 25.	66
Figure 28 : Evolution temporelle du flux thermique pour un mélange simulé 76%alite-17%C ₃ A-3%gypse-4%portlandite obtenu à partir des résultats expérimentaux de l'alite pure et du système C ₃ A-gypse-portlandite et pour le même mélange obtenu expérimentalement à partir de l'hydratation de 76%alite-17%C ₃ A-3%gypse-4%portlandite dans l'eau à L/S=0,42 [14].	67
Figure 29 : Evolutions temporelles des flux thermiques obtenus lors de l'hydratation de mélange 76%alite-17%C ₃ A-3%gypse-4% portlandite dans l'eau à L/S=0,42.	68
Figure 30 : Evolution du flux thermique d'un ciment dans le cas <i>d'un sous sulfatage</i> , le pic d'hydratation de C ₃ A en AFm intervient ici avant l'accélération de l'hydratation de l'alite.	70

Figure 31 : Evolution du flux thermique d'un ciment dans le cas d'un sulfatage provoquant la quasi simultanéité de l'hydratation de C ₃ A en AFm et l'accélération de l'hydratation de l'alite.	70
Figure 32 : Evolution du flux thermique d'un ciment dans le cas d'un <i>sur sulfatage</i> , le pic d'hydratation de C ₃ A en AFm intervient ici après le pic d'accélération de l'hydratation de l'alite.....	71
Figure 33 : Répartition granulométrique en volume du C ₃ S triclinique mesurée par granulométrie laser. La distribution des grains est bimodale et la valeur D50 est égale à 14,5 µm.	80
Figure 34 : Distributions granulométriques des ciments au gypse et au semi-hydrate mesurées par granulométrie laser. La distribution granulométrique des deux ciments est similaire et la valeur D50 est égale à 16,7 µm.	82
Figure 35 : Evolution du flux de chaleur au cours de l'hydratation du C ₃ S seul et en présence de 0,22%, 0,57%, 1% et 6% de gypse, à L/S=0,5.	86
Figure 36 : Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps de C ₃ S hydraté dans l'eau et dans une solution saturée de gypse (12 mmol/L), L/S= 0,4.	87
Figure 37 : Courbes d'avancement réactionnel de l'hydratation du silicate tricalcique dans des suspensions de gypse (L/S=0,4). a : eau (référence), b : suspension gypse 150 mmol/L (1% en masse de gypse), c : suspension gypse 250 mmol/L (1,72% en masse de gypse), d : suspension gypse 500 mmol/L (3,44% en masse de gypse).....	88
Figure 38 : Mesure à 3 jours de l'avancement de l'hydratation du C ₃ S en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés, à L/S et L/C =0,5.	89
Figure 39 : Mesure à 28 jours de l'avancement de l'hydratation du C ₃ S en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés, à L/S et L/C =0,5.	89
Figure 40 : Evolution de la concentration en calcium et silicate en fonction du temps, au cours de l'hydratation de C ₃ S dans une solution saturée de gypse, L/S=250	91
Figure 41 : Evolution de la concentration en calcium et silicate en fonction du temps, au cours de l'hydratation de C ₃ S dans l'eau, L/S=250	92
Figure 42 et Figure 43 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C ₃ S en présence de 0,22% de gypse à L/C=0,5, 23°C. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à 10µm et 30% à 150µm) du C ₃ S, la densité de germes égale à 1,7 10 ⁻⁵ , la croissance parallèle égale à 6,6x6, la croissance perpendiculaire égale à 6 et	

l'incrément de temps $\Delta t_0 = 15\text{mn}$. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques (TGA).....	94
Figure 44 : Evolution des vitesses de croissance en fonction du pourcentage de gypse utilisées pour les simulations des courbes de flux enregistré au cours de l'hydratation de C_3S , à 25°C et à L/C constant.	95
Figure 45 : Evolution du module élastique de la pâte de C_3S hydratée dans l'eau et dans des solutions de sulfate de calcium à différentes concentrations en fonction du temps. L/S=0,4.....	97
Figure 46 : Evolution du module élastique de la pâte de C_3S hydratée dans l'eau et dans des solutions de sulfate de calcium à différentes concentrations en fonction de l'avancement de la réaction.	98
Figure 47 : Mesure à 3 jours des résistances en compression des pâtes de C_3S hydraté en fonction de différents pourcentages de gypse ajouté initialement au C_3S , à L/S et L/C =0,5.	99
Figure 48 : Mesure à 3 jours de la porosité par PIM des pâtes de C_3S hydraté en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés, à L/S et L/C =0,5.	100
Figure 49 : Comparaison des évolutions du degré d'hydratation et de la porosité des pâtes de C_3S hydraté en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés à 3 jours, à L/S et L/C =0,5.	101
Figure 50 : Mesure à 28 jours des résistances en compression de pâtes de C_3S hydraté en fonction de différents pourcentages de gypse ajouté initialement au C_3S , à L/S et L/C=0,5.	102
Figure 51 : Mesure à 28 jours du degré d'hydratation et de la porosité des pâtes de C_3S hydraté en fonction de différents pourcentages de gypse ajouté initialement au C_3S	102
Figure 52 : Evolution des résistances en compression en fonction de l'avancement de l'hydratation du C_3S pour chaque taux de gypse à 3 jours, à L/S constant=0,5.	104
Figure 53 : Evolution des résistances en compression en fonction de l'avancement de l'hydratation du C_3S pour chaque taux de gypse à 3 jours, à L/C constant=0,5.	104
Figure 54 : Schéma de l'évolution des résistances en compression attendues à L/S et L/C constants en fonction du pourcentage de gypse.	108
Figure 55 : Mesure par microscopie à force atomique de la force de cohésion des particules de C-S-H en présence de sulfate de sodium à C/S~ 1,48 et C/S~ 1,00 [66].	109
Figure 56 : Evolution des résistances en compression en fonction du pourcentage de SO_3 en	

semi-hydrate, à 3 jours, L/S=0,35, à T=23°C. Chaque point correspond à la moyenne de résistance en compression de 9 éprouvettes de la même gâchée.	117
Figure 57 : Evolution des résistances en compression des pâtes de ciment au gypse en fonction du taux de sulfate ajoutés, à L/S=0,35, 23°C.	117
Figure 58 : Evolution des résistances en compression en fonction du pourcentage de SO ₃ en semi-hydrate, à 28 jours, L/S=0,35. Les trois séries de mesure sont réalisées sur des éprouvettes fabriquées à des dates différentes. On observe l'influence de la vitesse de montée sur les résistances en compression.	118
Figure 59 : Evolution des résistances en compression en fonction du temps des pâtes de ciment au semi-hydrate avec 1,5%, 2,5% et 4% de SO ₃ , L/S=0,35, T=23°C.....	119
Figure 60 : Evolution de la porosité des pâtes de ciment au semi-hydrate mesurée par PIM en fonction du pourcentage de SO ₃ , à 3, 7, 15 et 28 jours, à L/S=0,35.....	121
Figure 61 : Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (x400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 1,5% et 1,8% de SO ₃ hydratés pendant 3 jours, T=23°C.	123
Figure 62: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 2% et 2,5% de SO ₃ hydratés pendant 3 jours, T=23°C.	124
Figure 63: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 3% et 3,5% de SO ₃ hydratés pendant 3 jours, T=23°C.	125
Figure 64: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 4% de SO ₃ hydratés pendant 3 jours, T=23°C.	126
Figure 65: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(x400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 1,5% et 1,8% de SO ₃ hydratés pendant 28 jours, T=23°C.	127
Figure 66 : Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(x400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 2% et 2,5% de SO ₃ hydratés pendant 28 jours, T=23°C.	128
Figure 67: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 3% et 3,5% de SO ₃ hydratés pendant 28 jours, T=23°C.	129
Figure 68 : Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons	

rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 4% de SO ₃ hydratés pendant 28 jours, T=23°C.	130
Figure 69: Micrographies de MEB de pâtes de ciment au semi-hydrate hydraté pendant 28 jours illustrant les nombreuses fissures sur les zones denses avec peu de porosité, T=23°C.....	131
Figure 70: Evolution de la porosité, de pâtes de ciment au semi-hydrate, déterminée à partir de 20 micrographies de MEB en mode électrons rétrodiffusés en fonction du pourcentage de SO ₃ à 3 jours.	132
Figure 71 : Evolution de la porosité déterminée par PIM et par MEB des pâtes de ciment au semi-hydrate en fonction du taux de sulfate à 3 jours d'hydratation.....	133
Figure 72 : Evolution de l'avancement de l'hydratation du C ₃ S déterminé par analyse DX ex-situ par la méthode Rietveld en fonction du taux de SO ₃ pour le ciment au semi-hydrate, à 3 et 7 jours.	134
Figure 73: Evolution du degré d'hydratation du C ₃ S déterminé par analyse DX par la méthode Rietveld en fonction du taux de SO ₃ pour le ciment au semi-hydrate, à 15 et 28 jours.	134
Figure 74 : Evolution du degré d'hydratation de l'aluminate tricalcique déterminé par analyse DX par la méthode Rietveld en fonction du taux de SO ₃ pour le ciment au semi-hydrate, à 3, 7, 15 et 28 jours.....	135
Figure 75: Evolution du degré d'hydratation du C ₃ A en fonction du temps pour les ciments au semi-hydrate avec 1,5%, 2,5% et 4% de SO ₃ , L/S=0,35, T=23°C.....	136
Figure 76: Evolution du degré d'hydratation du C ₃ S en fonction du temps pour les ciments au semi-hydrate avec 1,5%, 2,5% et 4% de SO ₃ , L/S=0,35, T=23°C.....	137
Figure 77 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment au semi-hydrate avec 1,5% de SO ₃ , L/S=0,35 à 23°C.	138
Figure 78 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment au semi-hydrate avec 1.8%, 2% et 2,5% de SO ₃ , L/S=0,35 à 23°C.....	138
Figure 79 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment au semi-hydrate avec 3%, 3,5% et 4% de SO ₃ , L/S=0,35 à 23°C.....	139
Figure 80 : Evolution du flux thermique libéré au cours de l'hydratation du ciment + 2,5%, 3% et 3,5% de SO ₃ sous forme de gypse, L/S=0,35, 23°C.....	139
Figure 81 : Evolution du flux thermique libéré au cours de l'hydratation du ciment + 4%, 4,5%, 5% et 7% de SO ₃ sous forme de gypse, L/S=0,35, 23°C.....	140
Figure 82 : Comparaison de l'évolution du temps au pic d'hydratation du C ₃ A correspondant à la fin de la période de consommation du sulfate en fonction du taux de SO ₃ dans le	

ciment au gypse et au semi-hydrate, à L/S=0,35.....	142
Figure 83 : Comparaison de l'évolution du temps au maximum de vitesse d'hydratation du C ₃ S en fonction du taux de sulfate dans le ciment au gypse et au semi-hydrate, à L/S=0,35.....	143
Figure 84 : Comparaison de l'évolution du flux de chaleur au maximum de vitesse d'hydratation du C ₃ S en fonction du taux de sulfate dans le ciment au gypse et au semi-hydrate, à L/S=0,35.....	143
Figure 85 : Evolution du degré d'hydratation du C ₃ S et C ₃ A déterminé par DRX in situ, du degré d'hydratation du C ₃ S et C ₃ A à 3 jours déterminé par DRX ex situ et du flux de chaleur de l'hydratation du ciment avec 1,5% de SO ₃ , à T=23°C.	147
Figure 86 : Evolution du degré d'hydratation du C ₃ S et C ₃ A déterminé par DRX in situ, du degré d'hydratation du C ₃ S et C ₃ A à 3 jours déterminé par DRX ex situ et du flux de chaleur de l'hydratation du ciment avec 4% de SO ₃ , à T=23°C.	147
Figure 87 : Evolution du rapport $\frac{f_{éch}C_3S_0 - f_{éch}C_3S_t}{f_{éch}C_3S_0}$ représentatif du degré d'hydratation du C ₃ S dans le ciment au semi-hydrate avec différents taux de sulfate en fonction du temps, à L/S=0,5, T=23°C.....	148
Figure 88 : Evolution du rapport $\frac{f_{éch}C_3S_0 - f_{éch}C_3S_t}{f_{éch}C_3S_0}$ représentatif du degré d'hydratation du C ₃ S à 1 jour dans le ciment au semi-hydrate en fonction du taux de sulfate, à L/S=0,5, T=23°C.....	149
Figure 89 : Schéma de l'évolution des résistances en compression, du degré d'hydratation du C ₃ S et du C ₃ A et de la porosité mesurée à 3 jours et 28 jours du ciment au semi-hydrate en fonction du taux de SO ₃	150
Figure 90 : schéma illustrant les phases présentes dans la pâte de ciment au semi-hydrate avant son hydratation (t=0) et à un instant t.....	152
Figure 91 : Evolution de la porosité totale calculée ainsi que de la porosité déterminée par PIM et par analyse d'image MEB en fonction du pourcentage de SO ₃ à 3 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate, à L/S=0,35.	154
Figure 92: Evolution de la porosité totale calculée ainsi que de la porosité déterminée par PIM en fonction du pourcentage de SO ₃ à 28 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate, à L/S=0,35.....	155
Figure 93 : Evolution en fonction du taux de sulfate à 3 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate du volume de la pâte_ en jaune, du volume du solide_ en hachurée noir, du	

volume poreux déterminé par PIM_ en hachurée rouge, du volume poreux non envahi par le mercure_ en hachurée bleu et du volume de la porosité capillaire déterminé par analyse d'image_ en pointillée bleu.	156
Figure 94 : Evolution en fonction du taux de sulfate à 28 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate du volume de la pâte_ en jaune, du volume du solide_ en hachurée noir, du volume poreux déterminé par PIM_ en hachurée rouge et du volume poreux non envahi par le mercure_ en hachurée bleu.	157
Figure 95: Evolution de la résistance à la compression et de la quantité d'eau liée (eau non évaporable) en fonction du temps de cure à différentes températures (5, 25 et 45°C). Pâtes de C ₃ S à L/C=0,45, thèse Zajac [79].	158
Figure 96 : L'évolution du rapport $\frac{f_{éch}C_3S_0 - f_{éch}C_3S_t}{f_{éch}C_3S_0}$ représentatif de l'évolution du degré d'hydratation du C ₃ S à 1 jour est représentée avec trois évolutions du flux de chaleur au cours de l'hydratation du ciment +1,5%, 1,8% et 3% de SO ₃ en semi-hydrate, L/S=0,35 à 23°C.	160
Figure 97 : Photographie de l'outil plan-plan utilisé pour les mesures de module élastique des pâtes au jeune âge.	176
Figure 98 : Schéma du montage de l'outil plan-plan sur le rhéomètre permettant de maintenir le degré d'humidité relative à 100% (a). Schéma du principe de la mesure (b) [14, 79].	177
Figure 99 : Photographie et schéma de la presse utilisée pour la mesure des résistances à la compression des micro-éprouvettes de pâtes de ciment et de C ₃ S [79].	183
Figure 100 : ATG de la pâte de C ₃ S + 6% de gypse hydratée pendant 28 jours, à L/C=0,5.	185
Figure 101 : Exemple d'un porogramme obtenu à partir d'un échantillon de pâte de ciment avec 1,8% de SO ₃ en semi-hydrate hydratée pendant 3 jours puis déshydraté.	189
Figure 102 : Micrographie représentative des phases d'un échantillon de pâte hydratée.	190
Figure 103 : Exemple d'histogramme obtenu et méthode de détermination du seuil de niveaux de niveaux de gris.	191
Figure 104 : Trois micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (x400) (photos 1, 2 et 3) ayant différentes luminosités et contrastes, d'une même pâte de ciment au semi-hydrate avec 2% de SO ₃ hydraté pendant 3 jours.	193
Figure 105 : Courbes des variations de porosité en fonction du seuil choisi pour les photos 1, 2 et 3 présentés Figure 104 d'une même pâte de ciment au semi-hydrate à 2% de SO ₃ hydraté pendant 3 jours.	193

Figure 106 : Comparaison de la porosité déterminée par PIM des échantillons de ciment au semi-hydrate ayant et n'ayant pas subis des tests de compression en fonction du pourcentage de SO ₃ à 28 jours.	195
Figure 107 : Comparaison de la porosité déterminée par PIM des échantillons de ciment au semi-hydrate ayant et n'ayant pas subis des tests de compression en fonction du pourcentage de SO ₃ à 15 jours.	195
Figure 108 : Comparaison de la porosité déterminée par PIM des échantillons de ciment au semi-hydrate ayant et n'ayant pas subis des tests de compression en fonction du pourcentage de SO ₃ à 7 jours.	196
Figure 109 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C ₃ S seul à L/C=0,5, 23°C. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à 10µm et 30% à 150µm) du C ₃ S, la densité de germes égale à 1,9 10 ⁻⁵ , la croissance parallèle égale à 6x6, la croissance perpendiculaire égale à 5,5 et l'incrément de temps Δt ₀ =15mn. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques.....	197
Figure 110 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C ₃ S en présence de 0,57% de gypse, à L/C=0,5, 23°C. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à 10µm et 30% à 150µm) du C ₃ S, la densité de germes égale à 1,7 10 ⁻⁵ , la croissance parallèle égale à 7,4x6, la croissance perpendiculaire égale à 5,9 et l'incrément de temps Δt ₀ =15mn. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques.....	198
Figure 111 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C ₃ S en présence de 6% de gypse, à L/C=0,5, 23°C. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à 10µm et 30% à 150µm) du C ₃ S, la densité de germes égale à 1,7 10 ⁻⁵ , la croissance parallèle égale à 7x6, la croissance perpendiculaire égale à 5,7 et l'incrément de temps Δt ₀ =15mn. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques.....	199

Introduction

I. Introduction

Ce travail, consacré à l'étude de l'influence du taux de sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment Portland, a été mené dans l'équipe de Recherche Réactivité des Systèmes Granulaires, au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne et en collaboration avec Lafarge Centre de Recherche (LCR), à Saint Quentin Fallavier. Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux menés au laboratoire de recherche sur les processus d'hydratation des phases constituant le ciment Portland. Elle a pour objectifs de comprendre le rôle du sulfate de calcium sur l'hydratation du ciment et les propriétés mécaniques de la pâte de ciment hydraté.

I.1. Contexte de travail

Les ciments Portland, qui sont largement utilisés dans le domaine de la construction, sont majoritairement composés de phases silicates (silicates tricalcique Ca_3SiO_5 , noté C_3S et dicalcique Ca_2SiO_4 , noté C_2S), de phases aluminates (alumine tricalcique Ca_3AlO_6 , noté C_3A et alumino-ferrite tétracalcique $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, noté C_4AF) qui forment le clinker, auquel on ajoute du sulfate de calcium sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), de semi-hydrate ($\text{CaSO}_4, 0.5\text{H}_2\text{O}$), et d'anhydrite (CaSO_4). Ce mélange de phases finement broyé et mis au contact de l'eau permet d'obtenir un matériau qui fait prise et développe des résistances mécaniques au cours du temps. La notion de propriétés mécaniques est primordiale dans le cas des ciments, et nécessitent d'être régulièrement optimisées suivant les ciments produits. Parmi les facteurs d'optimisation, l'ajout de sulfate de calcium au clinker, destiné à réguler la réactivité de l'alumine tricalcique (C_3A), en quantité et en qualité, est un paramètre majeur. Il est souvent observé un optimum de résistance pour un certain taux de sulfate ajouté et à une échéance donnée. On appelle cela l'optimum de sulfatage, il varie selon le type de ciment et l'échéance étudiés.

Par exemple la Figure 1 présente l'évolution des résistances en compression d'une pâte de ciment hydratée pendant 1 et 28 jours en fonction du taux de sulfate, on observe un optimum de résistance en compression pour un certain taux de sulfate ajouté à chaque échéance. Cet optimum est décalé avec le temps vers les fortes teneurs en sulfate.

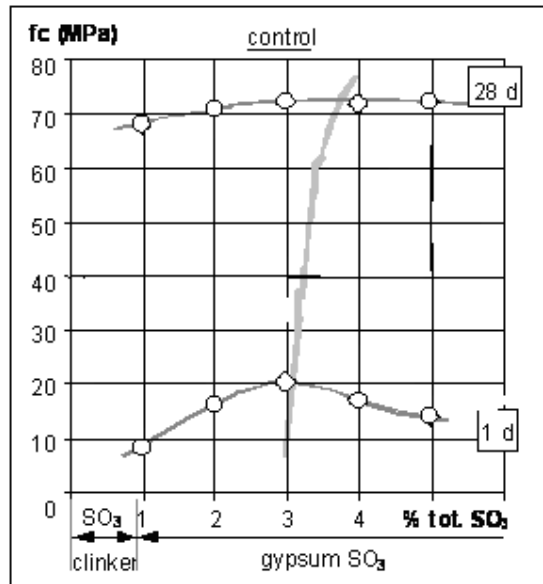


Figure 1 : Evolution de la résistance en compression d'éprouvette de pâte de ciment en fonction du taux de sulfate à 1 et 28 jours [2].

L'optimum de sulfatage est déterminé empiriquement de manière à obtenir le meilleur compromis de résistances mécaniques à différentes échéances (1 jour ou 28 jours par exemple), il ne repose aujourd'hui sur aucun fondement scientifique réel malgré les différentes études décrites dans la littérature [3-8].

Cependant, les paramètres influençant l'optimum de sulfatage sont bien connus [9-11] et sont utilisés par les industriels. D'ailleurs, Lafarge a défini un modèle statistique à partir des trois paramètres influençant le plus l'optimum de sulfatage. Ces paramètres sont le taux d'alcalins solubles, le taux d'alumine et la finesse des grains. Ce modèle est actuellement utilisé dans les cimenteries. Toutefois, il apparaît nécessaire d'établir un modèle basé sur la compréhension scientifique notamment dans le cadre de l'utilisation croissante de ciments avec ajouts.

I.2. Objectifs

L'avancement des connaissances sur les mécanismes d'hydratation de chacune des phases du ciment justifie qu'aujourd'hui une étude soit entièrement consacrée à l'optimum de sulfatage. Il est connu [12, 13] que c'est le produit d'hydratation de la phase silicate (phase majoritaire du ciment), l'hydrosilicate de calcium (C-S-H), qui est responsable de la prise et du durcissement de la pâte de ciment. Des études antérieures ont montré [14, 15] que dans bien des cas, les systèmes plus complexes ne se comportent pas forcément comme la somme des sous-systèmes plus simples : de multiples interactions interviennent entre chacun des

constituants. Afin de mieux comprendre le rôle du sulfatage sur l'acquisition de résistance mécanique de la pâte de ciment, il apparaît nécessaire d'étudier spécifiquement comment l'hydratation des phases aluminates en présence de sulfates de calcium agit sur celle des phases silicates. C'est dans cette démarche que s'inscrit ce travail.

On étudiera sur un système silicates/aluminates/sulfates modèle, les synergies possibles entre l'hydratation du sous-système silicate d'une part et l'hydratation du sous-système aluminate + sulfates d'autre part afin d'en faire ressortir les conséquences favorables ou défavorables sur le développement des propriétés mécaniques.

I.3. Démarche expérimentale

La prise et le durcissement du ciment sont les résultats des réactions chimiques qui se déroulent entre la poudre de ciment et l'eau de gâchage (le rapport entre la masse d'eau de gâchage et la masse de ciment est appelé *rapport eau/ciment* ; il est désigné dans ce travail par L/S ou L/C. Avant la prise du ciment les grains initialement dispersés, sous l'effet de la pesanteur et l'agitation, viennent en contact et forment par l'intermédiaire de forces interparticulaires, une structure connexe d'agrégats stables. C'est ce qui est appelé la coagulation [16]. Celle-ci intervient très rapidement dans les premières dizaines de secondes qui suivent le mélange, les grains ne sont alors pratiquement pas hydratés. Ensuite, au fur et à mesure que le silicate tricalcique se dissout et que les C-S-H précipitent à sa surface, la structure coagulée est renforcée : en suspension diluée (L/S élevé) il devient difficile de casser les agrégats et la pâte « prend » (faible L/S). C'est ce qui est appelé la rigidification [16]. La prise n'est donc pas une transition. Le début de prise et la fin de prise ne font référence qu'à une résistance donnée selon une norme établie. La résistance de la pâte évolue continûment avant et après ces points de repères.

Le paramètre du premier ordre qui contrôle la résistance du ciment, est la porosité [17, 18]. La microstructure de la pâte de ciment est complexe ; il existe plusieurs échelles de dimensions de pores [19] ce qui fait que la seule mesure de porosité ne suffit pas à décrire l'évolution des résistances. Cependant, étant donné qu'il n'était pas possible dans le cadre de ce travail d'obtenir une information complète sur la microstructure de la pâte de ciment hydratée, nous avons fait le choix de nous limiter à la mesure de porosité. Il convient également, pour comprendre les phénomènes observés, d'entreprendre les études cinétiques systématiques de l'hydratation et du développement des propriétés mécaniques des pâtes afin d'analyser et quantifier les conséquences que peuvent entraîner une modification de la microstructure de la pâte sur la cohésion et les résistances mécaniques du matériau. Pour cela, des systèmes

modèles seront utilisés : phases pures et clinkers modèles (grains biphasiques composé de C_3S et C_3A). Sur chacun de ces systèmes les résistances en compression, le taux d'avancement des réactions et la porosité seront étudiés à différents taux de sulfate et à différentes échéances.

Les phases silicates et en particulier le silicate tricalcique étant les phases majoritaires d'un ciment Portland, et l'évolution de la cohésion de la pâte de ciment étant reliée à son hydratation, une première étude expérimentale, a été réalisée sur l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation du silicate tricalcique seul et sur les propriétés mécaniques de la pâte de C_3S hydraté. Il s'agit de déterminer s'il existe aussi un effet optimal du sulfate de calcium sur l'hydratation et la résistance de pâte de C_3S comme cela a été suggéré par une étude antérieure [1] et dans quelles conditions celui-ci est mesurable. Puis l'étude proprement dite de l'origine de l'optimum de sulfatage sera réalisée à l'aide de ciments modèles préparés à partir d'un clinker biphasique (C_3S/C_3A) cobroyé avec différentes quantités de semi-hydrate ou de gypse.

Un premier chapitre sera consacré à l'état des connaissances sur l'hydratation de chaque phase du ciment et nous nous concentrerons en particulier sur le produit d'hydratation de la phase silicate, l'hydrosilicate de calcium (C-S-H), qui est le principal responsable de la résistance de la pâte de ciment. Nous nous intéresserons également à la microstructure de la pâte de ciment hydratée qui joue un rôle important dans les propriétés de la pâte. Nous présenterons ensuite les études antérieures relatives à l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des phases pures. Nous analyserons les différentes hypothèses émises pour expliquer l'optimum de sulfatage et nous verrons les paramètres qui l'influencent. A partir de l'analyse de ces données nous définirons la stratégie adoptée pour cette étude.

Le deuxième chapitre portera sur l'étude du système le plus simple C_3S /gypse. On verra plus particulièrement l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation, la porosité et les propriétés mécaniques de la pâte de C_3S hydratée.

Le chapitre trois sera consacré à l'étude de deux ciments modèles, composés d'un clinker biphasique (C_3S/C_3A) cobroyé avec 1% de SO_3 en semi-hydrate et 1% de SO_3 en gypse. A ces ciments, différents taux de SO_3 ont été ajoutés et une étude détaillée, à différentes échéances, de l'évolution de l'hydratation, de la porosité et des résistances mécaniques des pâtes de ciment hydraté a été effectuée en fonction du taux de sulfate.

Première partie

Etat des Connaissances

II. Etat des connaissances

Ce chapitre sera composé de quatre parties. Dans la première partie, nous verrons les mécanismes d'hydratation du C_3S et du C_3A dans l'eau et de la formation de la microstructure de la pâte de ciment durcie. La deuxième partie sera consacrée à l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques de chaque phase du ciment. Dans la troisième partie nous verrons l'influence des ions aluminates et des produits d'hydratation du C_3A sur l'hydratation du C_3S . Enfin, nous consacrerons une partie à l'optimum de sulfatage en décrivant les facteurs l'influençant et l'état des connaissances sur son origine.

II.1. Généralités sur les ciments Portland

Le ciment Portland, est constitué d'un mélange d'oxydes (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ...) [20]. Ces oxydes sont présents sous différentes phases :

- le silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C_3S), alite 50-70%
- le silicate dicalcique (Ca_2SiO_4 ou C_2S), bélite 15-30%
- l'aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_6$ ou C_3A) 5-10%
- l'aluminoferrite tetracalcique ($Ca_4A_2Fe_2O_{10}$ ou C_4AF) 5-15%
- le sulfate de calcium 5%

La première étape de fabrication du ciment est la formation de clinker par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire et d'argile. Le clinker regroupe les phases silicates et les phases aluminates. Par la suite, il est mélangé avec le sulfate de calcium pour donner le ciment Portland.

L'alite est la phase prépondérante dans ce type de ciment et les hydrosilicates de calcium ou C-S-H, produits de son hydratation, sont responsables de la prise et du durcissement de la pâte de ciment.

L'ajout de sulfate de calcium au clinker est essentiel car sans lui le C_3A présente une grande réactivité dans l'eau entraînant dans le cas d'une pâte, un phénomène de prise rapide liée à la précipitation des hydroaluminates de calcium ou AFm.

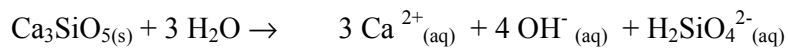
L'hydratation du ciment est un processus hétérogène: il y a au moins trois phases solides concernées, la première phase est l'anhydre, la deuxième phase est l'hydrate, et une phase liquide. Au cours de l'hydratation, l'anhydre se dissout avec une certaine vitesse de dissolution, et l'hydrate précipite avec une certaine vitesse de précipitation. Ces réactions hétérogènes sont des réactions interfaciales. Ainsi, la vitesse d'hydratation dépend de

l'étendue de l'interface entre le solide et la solution.

II.1.1. Mécanismes d'hydratation du silicate tricalcique dans l'eau[21, 22]

L'hydratation du C₃S se déroule selon trois réactions qui deviennent successivement simultanées :

* la dissolution du C₃S (1):



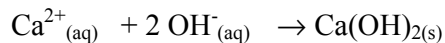
* la précipitation des C-S-H (2) :



avec $x < 2$

La réaction (2) intervient lorsque la sursaturation maximale par rapport aux hydrosilicates de calcium est atteinte. A partir de cet instant, les réactions (1) et (2) ont lieu simultanément.

* la précipitation de l'hydroxyde de calcium ou portlandite (3) :



D'après les réactions (1) et (2) pour chaque mole de C₃S dissoute et de C-S-H précipitée il s'ajoute 3-x mole d'hydroxyde de calcium en solution.

La réaction (3) intervient lorsque la sursaturation maximale par rapport à la portlandite est atteinte ; les trois réactions ont alors lieu simultanément. Tant qu'il reste du C₃S, la solution est toujours sursaturée par rapport au C-S-H et la portlandite.

L'étude du diagramme chaux-silice-eau permet de comprendre l'évolution de la composition de la solution par rapport aux réactions décrites précédemment.

II.1.1.1. Evolution des concentrations en hydroxyde de calcium et silicates au cours de l'hydratation du C₃S.

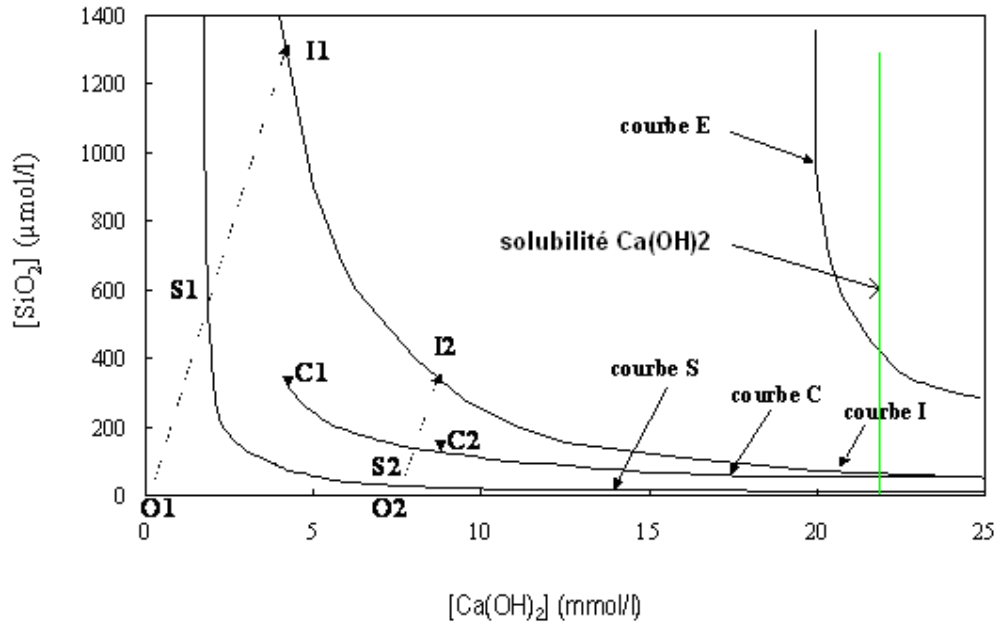


Figure 2 : Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de l'hydratation de C₃S d'après Barret [21]. La courbe S est la courbe de solubilité de C-S-H. La solubilité de C₃S n'est jamais atteinte. La courbe I représente la sursaturation maximale que la phase liquide atteint avant que le C-S-H ne précipite. La courbe E est la courbe de solubilité de C₃S calculée à partir d'un produit de solubilité estimé à $K_s = 3,8 \cdot 10^{-18}$ ($\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 4 \text{OH}^-$).

Lorsque l'hydratation débute dans l'eau, le système décrit le chemin O1S1I1C1 sur la figure 2. En revanche, si l'hydratation débute dans une solution d'hydroxyde de calcium à 8 mmol/l par exemple, le système suit le chemin O2S2I2C2.

La dissolution du C₃S (1) (O1S1I1) est congruente : elle libère le même nombre de mole de calcium et silicate en solution que sa stœchiométrie l'indique. Les concentrations en calcium et silicates atteignent rapidement la courbe de solubilité des C-S-H (points S1 et S2 sur la courbe S) mais l'hydrate ne précipite pas immédiatement. Il faut atteindre un niveau de sursaturation suffisant (courbe I) pour que l'hydrate précipite instantanément (sursaturation maximale). La dissolution de C₃S étant très rapide dans l'eau, ce niveau est atteint dans les premières secondes qui suivent le gâchage du silicate tricalcique. A partir des points I1 et I2, les réactions (1) et (2) ont lieu simultanément. La concentration en silicates chute et la

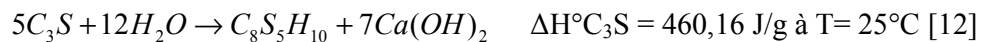
concentration en hydroxyde de calcium reste constante : ceci impose que la vitesse de formation du C-S-H soit environ trois fois plus grande que la vitesse de dissolution du C_3S (compte-tenu de la stœchiométrie de l'anhydre et de l'hydrate). Les segments [I1C1] et [I2C2] correspondent à la germination des C-S-H sur le C_3S , la quantité de C-S-H formée est proportionnelle à leur longueur : le nombre de germes de C-S-H qui précipitent est d'autant plus élevé que la concentration en hydroxyde de calcium est faible : le segment [I1C1] est plus long que le segment [I2C2].

A partir des points C1 et C2, les concentrations en solution suivent la courbe C appelée chemin cinétique par Barret [22]. Lorsque la vitesse de précipitation du C-S-H augmente, on se rapproche de la courbe d'équilibre de solubilité de l'hydrate et on s'éloigne de celle du C_3S . Par conséquent, la vitesse interfaciale de dissolution du C_3S augmente et la vitesse de précipitation du C-S-H diminue. La courbe C est donc déterminée par les vitesses relatives de précipitation et dissolution et est limitée par les courbes de solubilité de C_3S et du C-S-H.

Les concentrations vont suivre cette courbe d'état stationnaire jusqu'à atteindre la courbe de sursaturation maximum par rapport à la portlandite (qui correspond à $[Ca(OH)_2]=36$ mmol/l à $25^\circ C$). A cet instant, les trois réactions (1), (2) et (3) ont lieu simultanément.

II.1.1.2. Avancement d'hydratation du C_3S

La vitesse d'hydratation du silicate tricalcique peut être suivie à partir de la mesure du flux thermique ($Q(t)$) en calorimétrie. Dans une pâte de C_3S hydratée, les trois réactions (1), (2) et (3) sont très vite simultanées, l'avancement réactionnel en fonction du temps est déduit par intégration du flux ($Q(t)$) et en utilisant la variation d'enthalpie de la réaction globale:



$$\alpha(t)_{C_3S} = \frac{Q(t)_{C_3S}}{\Delta H^\circ_{C_3S}} \cdot 100\% .$$

La Figure 3 qui représente la courbe d'avancement d'hydratation du silicate tricalcique dans une solution saturée par rapport à la portlandite (calculé à partir du flux thermique), permet de distinguer 3 périodes.

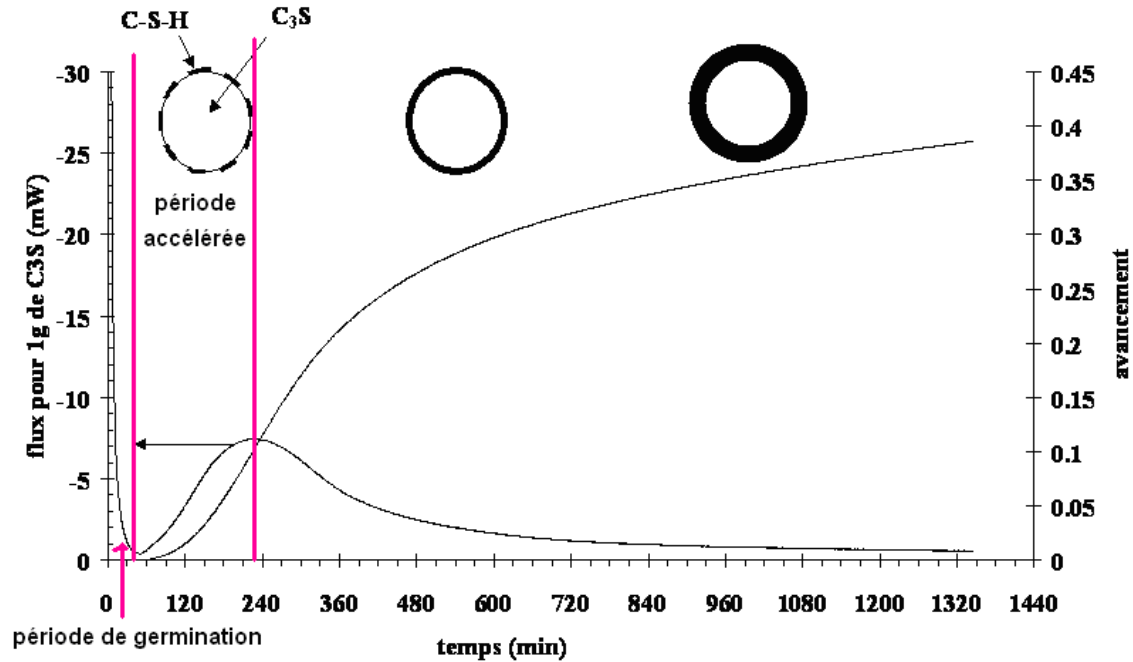


Figure 3: Courbes de flux thermique et de l'avancement réactionnel de l'hydratation du silicate tricalcique dans une solution saturée par rapport à la portlandite superposées aux schémas représentant les différentes périodes d'hydratation d'un grain de C_3S ($L/S=0,5$).

La période initiale correspond à un avancement très faible ; c'est la période de précipitation des germes de C-S-H à la surface des grains de C_3S : sa durée dépend du nombre de germes de C-S-H formés aux premiers instants [23].

Pendant la période accélérée, il est admis que l'hydratation est alors contrôlée par la vitesse de croissance du C-S-H.

L'origine de la décélération est encore controversée. La diminution de la vitesse est souvent attribuée à la diffusion de l'eau et des ions à travers la couche de C-S-H formée à la surface des grains d'anhydre. Il est plus probable qu'elle soit due à l'un ou aux deux processus interfaciaux, la croissance des C-S-H et la dissolution de l'anhydre. En effet l'étendue de la surface qui se dissout diminue constamment au cours de l'hydratation, mais également la surface de croissance des C-S-H passe par un maximum. Ce maximum peut être attribué soit à la limitation de la croissance des C-S-H qui coalescent entre les grains d'anhydres (Bishnoi et al [24]) soit à la coalescence des C-S-H sur la surface d'un même grain (Garrault et al [20]). Enfin, la réaction devient limitée par la diffusion des réactifs à travers la couche quasi-continue d'hydrate [20].

Pour plus de précision on se reportera aux articles de Bullard et al [25] et de Scrivener et al

[26] qui décrivent précisément chaque période de l'hydratation du C_3S en reprenant les travaux récents dédiés à la compréhension de ces phénomènes.

En ce qui concerne la croissance des C-S-H, il est établi que le contenu ionique de la solution, nature et concentration, influence sa vitesse. A titre d'exemple, nous allons décrire l'influence de la concentration en hydroxyde de calcium.

II.1.1.3. Influence de la concentration en hydroxyde de calcium sur l'avancement de l'hydratation du C_3S

Les courbes d'avancement de l'hydratation de C_3S présentées sur la Figure 4 sont obtenues en maintenant la concentration en hydroxyde de calcium en solution constante [23] au cours de la réaction.

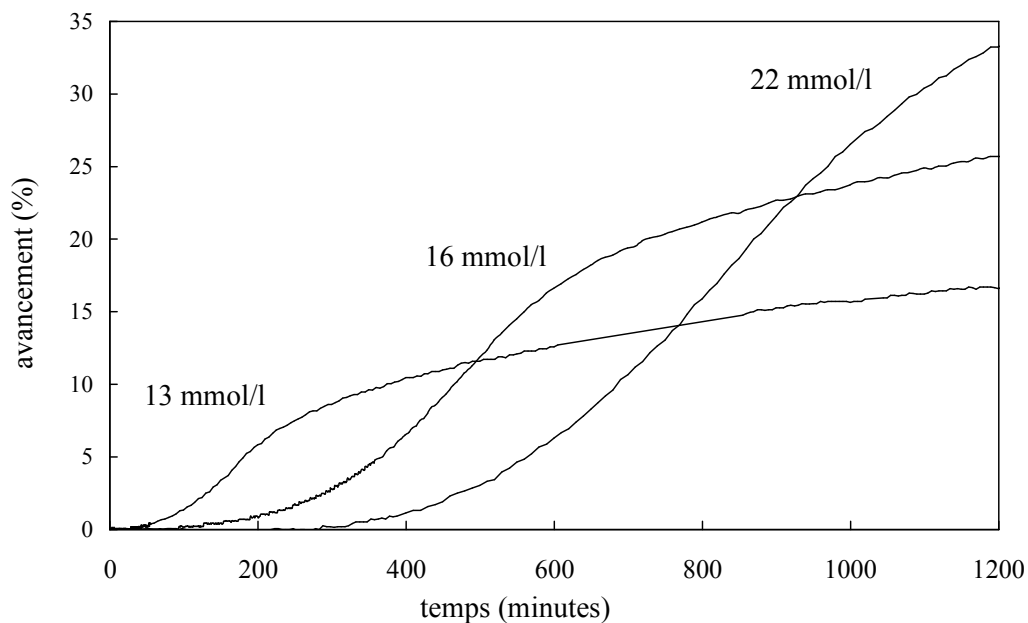


Figure 4 : Courbes d'avancement de l'hydratation de C_3S dans des solutions initiales à différentes concentrations en hydroxyde de calcium, maintenues constantes. L/S=50.

L'allure des courbes est différente suivant la concentration en hydroxyde de calcium. Plus la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'hydratation est grande, plus la réaction démarre lentement. En revanche, le taux d'avancement auquel la réaction ralentit est plus élevé.

Les différences observées au niveau de la durée de la période initiale sont attribuées à la variation du nombre de germes de C-S-H formés aux premiers instants de la réaction à partir des ions accumulés en solution. Plus la concentration en hydroxyde de calcium est faible, plus la quantité de C-S-H formée initialement est élevée. Ceci est en accord avec les constatations faites sur le diagramme chaux - silice (Figure 2) : le segment [I1C1] est plus long que le segment [I2C2], représentant tous deux un nombre de germes à deux concentrations en hydroxyde de calcium croissantes.

Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente, le taux d'avancement auquel la réaction devient limitée par la diffusion augmente. Damidot [27] et Lecoq [23] ont attribué cette évolution à une variation du mode de croissance des hydrates lorsque la concentration en hydroxyde de calcium varie. En effet, Garrault a montré [20] que plus cette concentration est élevée, plus la vitesse de croissance parallèle des C-S-H autour du grain anhydre diminue, plus l'avancement auquel la réaction est limitée par la diffusion est élevé et plus tard le grain anhydre sera couvert d'une couche continue d'hydrates. Si la concentration en hydroxyde de calcium est faible, la croissance parallèle est largement privilégiée et la surface de C_3S se recouvre plus vite pour un taux d'avancement plus faible.

II.1.1.4. Modèle de croissance des C-S-H

Garrault [20] a décrit et quantifié le mode de croissance des C-S-H à l'aide d'un modèle développé à partir de l'observation de la croissance des C-S-H par Microscopie Electronique à Balayage et par Microscopie à Force Atomique. L'observation directe par Microscopie à Force Atomique a montré que pendant les premières heures d'hydratation, la croissance des C-S-H se fait par agrégation de particules nanométriques latéralement et perpendiculairement à la surface du silicate anhydre avec des vitesses différentes. Les courbes cinétiques expérimentales d'hydratation peuvent être simulées en considérant que le processus consiste en une germination des C-S-H créant des îlots qui vont ensuite croître parallèlement et perpendiculairement à la surface disponible avec des vitesses différentes. Ce modèle de croissance permet de simuler l'avancement de l'hydratation du C_3S dans la période accélérée. Pour décrire l'ensemble de l'hydratation, il a plus récemment été étendu pour prendre en compte la dissolution de l'anhydre. La description suivante est très schématique, les informations plus complètes sont disponibles dans [20, 28, 29].

Le volume du grain est décrit par un nombre donné de particules cubique ($10*10*10$ nm) et sa surface par un réseau carré dont la dimension est définie à partir du diamètre du grain. La nucléation hétérogène est modélisée par une distribution aléatoire de particules cubiques sur

le réseau carré représentant la surface anhydre [30] [31]. La croissance des C-S-H est alors décrite par l'agrégation de nouvelles particules cubiques autour des premières. Cette croissance ou agrégation est anisotrope comme suggéré par les observations AFM [20] et se produit à des vitesses parallèles et perpendiculaires différentes à la surface du grain. A chaque itération, les îlots de croissance grossissent sur la surface parallèlement et perpendiculairement jusqu'à la couverture complète de la surface. Ces croissances se font parallèlement selon les vitesses V_x et V_y et perpendiculairement selon la vitesse V_z . Lorsque la surface est complètement couverte, les C-S-H croissent perpendiculairement à la surface jusqu'à la consommation complète du C_3S . Simultanément, le grain est consommé et la surface de dissolution est calculée. On distingue la dissolution de la surface qui n'est pas encore couverte par du C-S-H et la surface couverte par le C-S-H. Dans ce dernier cas la diffusion à travers la couche formée est prise en compte à travers un coefficient de perméabilité. La vitesse de l'hydratation est la vitesse du processus le plus lent; au début c'est la précipitation, ensuite c'est la dissolution.

Les données d'entrée sont les tailles des grains qui déterminent la surface de la croissance; les paramètres ajustables du modèle sont le nombre de germes initiaux, les vitesses de croissance parallèle et perpendiculaire et le coefficient de perméabilité. Les données recueillies sont le degré d'hydratation, la surface développée par les C-S-H, l'épaisseur de la couche des C-S-H au cours du temps.

Le modèle de croissance des C-S-H a pu être validé par des simulations numériques de courbes expérimentales obtenues en ne faisant varier expérimentalement et dans les simulations qu'un seul des paramètres du modèle [28, 29] :

- la surface de croissance en travaillant avec des grains de tailles différentes
- la quantité de germes de C-S-H en réalisant des prétraitements des grains de C_3S .

Les informations concernant le modèle de croissance et sa validité sont disponibles dans le mémoire de l'HDR de Garrault [28].

II.2. La microstructure de la pâte de ciment durcie

Le processus d'hydratation et la formation de la microstructure de la pâte du ciment, commencent par la production des hydrates solides qui naissent à la surface des grains anhydres et qui vont, au fur et à mesure que l'hydratation progresse, remplacer l'espace initialement rempli par l'eau, le volume molaire des hydrates étant plus important que celui des anhydres. La microstructure de la pâte de ciment prend en compte la porosité et l'assemblage des nanoparticules de C-S-H qui dépend du mode de croissance.

Dans la microstructure de la pâte de ciment hydratée on distingue deux types de porosité :

- La porosité capillaire; la taille des pores est relativement grande (de l'ordre du micromètre). Elle est due à l'absence des hydrates qui ne remplissent pas entièrement l'espace disponible, initialement occupé par l'eau.

- La porosité des hydrates ou la porosité des C-S-H, appelée aussi porosité intragel ; la taille des pores est petite, de l'ordre de quelques nanomètres. La densité de l'assemblage des particules de C-S-H, appelé aussi gel de C-S-H, dépend de cette porosité. Il est souvent décrit dans la littérature, à partir de l'observation en microscopie électronique, deux types de C-S-H, « inner et outer products » [32], phenograins et ground mass [33], middle and later product [34]. Jennings [35, 36] propose aussi deux types de C-S-H, qu'il distingue par leur différence de densité, nommés respectivement C-S-H (HD) pour haute densité et C-S-H (LD) pour faible densité. Selon lui les C-S-H (LD) se formeraient exclusivement pendant la première période de l'hydratation. Les C-S-H (HD) seraient principalement formés pendant la seconde période [36].

Des observations par microscopie à force atomique (AFM) de Garrault [37], les observations par microscopie électronique à transmission (MET) de Courault [38] et les mesures de nanoindentation de Constantinides [39] vont à l'encontre de cette affirmation. L'observation in situ par AFM de C-S-H à la surface de l'alite (Figure 5), montre que l'assemblage des C-S-H est très dense dès le début de la précipitation du C-S-H jusqu'à ce que la surface de l'alite soit pratiquement couverte. Ensuite, lorsque la réaction se poursuit, la morphologie des C-S-H est tout à fait différente. L'assemblage des C-S-H est plus chaotique et plus poreux.

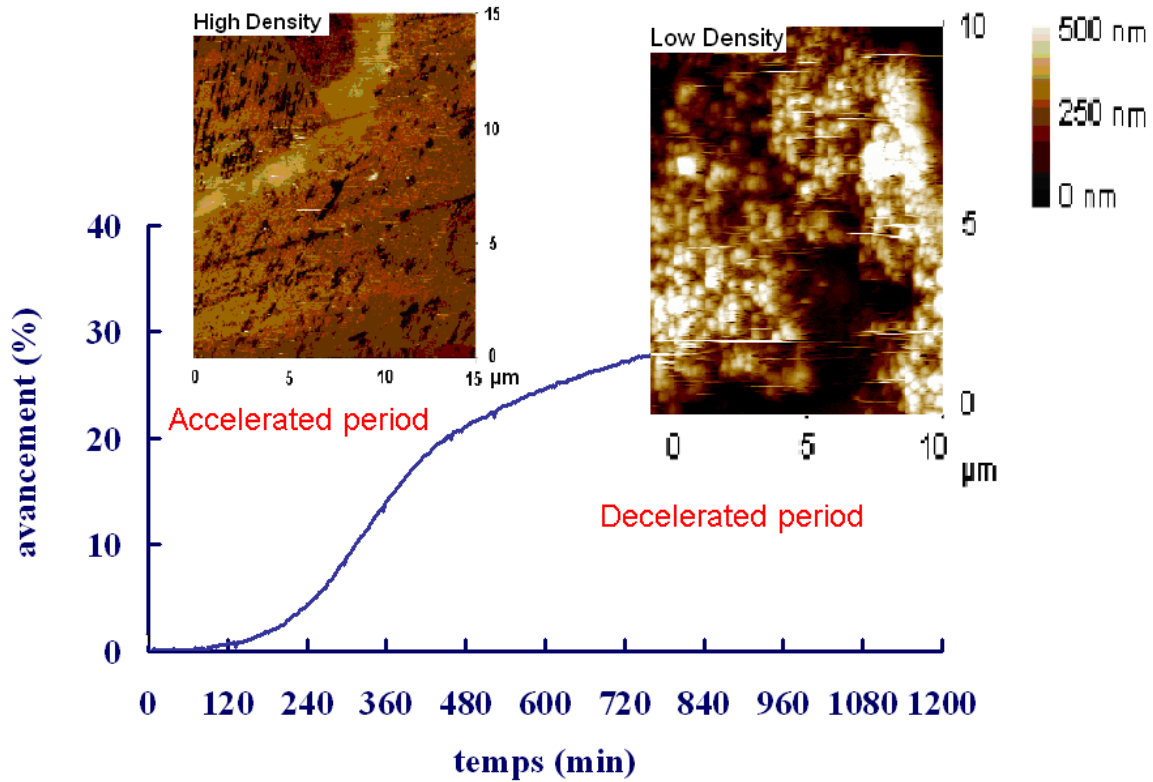


Figure 5 : Evolution de l'avancement de l'hydratation du C_3S au cours du temps couplée à des images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) de C-S-H précipité pendant la période accélérée et pendant la période décélérée [40].

De même, une micrographie MET d'un grain de silicate tricalcique complètement hydraté d'un diamètre initial de $3\ \mu\text{m}$ (Figure 6) montre une couche dense de C-S-H, plus sombre sur la micrographie, entourée de part et d'autre de C-SH moins dense. La couche dense correspond à la couche d'hydrate formée pendant la première étape de l'hydratation. Constantinides [39] a d'ailleurs montré, par des mesures de nanoindentation sur des pâtes de ciment totalement hydratées, que la fraction volumique des C-S-H est de l'ordre de 70% pour les C-S-H de plus basse densité contre 30% pour les C-S-H de plus haute densité. Le degré d'hydratation de la pâte de ciment étant inférieur à 40% lorsque la réaction décélère fortement, le C-S-H qui précipite initialement serait le C-S-H haute densité.

Par conséquent, il semble que le C-S-H précipité dans la première étape soit le plus dense.

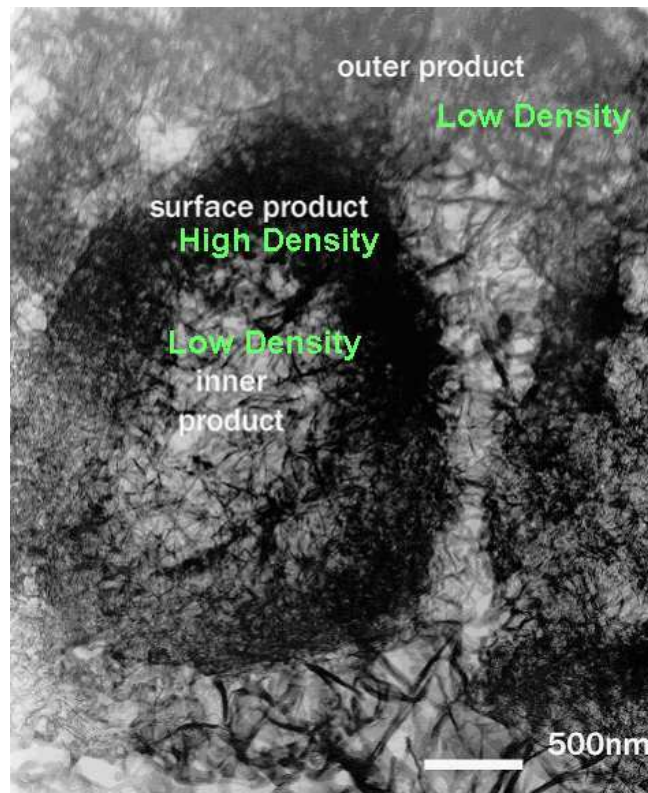


Figure 6 : Micrographie MET, d'une pâte de C₃S totalement hydratée d'après [38]

La porosité totale du ciment prend en compte la porosité capillaire et la porosité des C-S-H. Elle est fixée par le rapport eau/ciment utilisé, le degré d'avancement de la réaction et le mode de croissance des C-S-H.

Ainsi, les dimensions des pores de la pâte de ciment couvrent une large gamme, de 0,5nm pour la porosité intragel des C-S-H jusqu'à 10 μ m pour la porosité capillaire. La Figure 7 illustre ces notions.

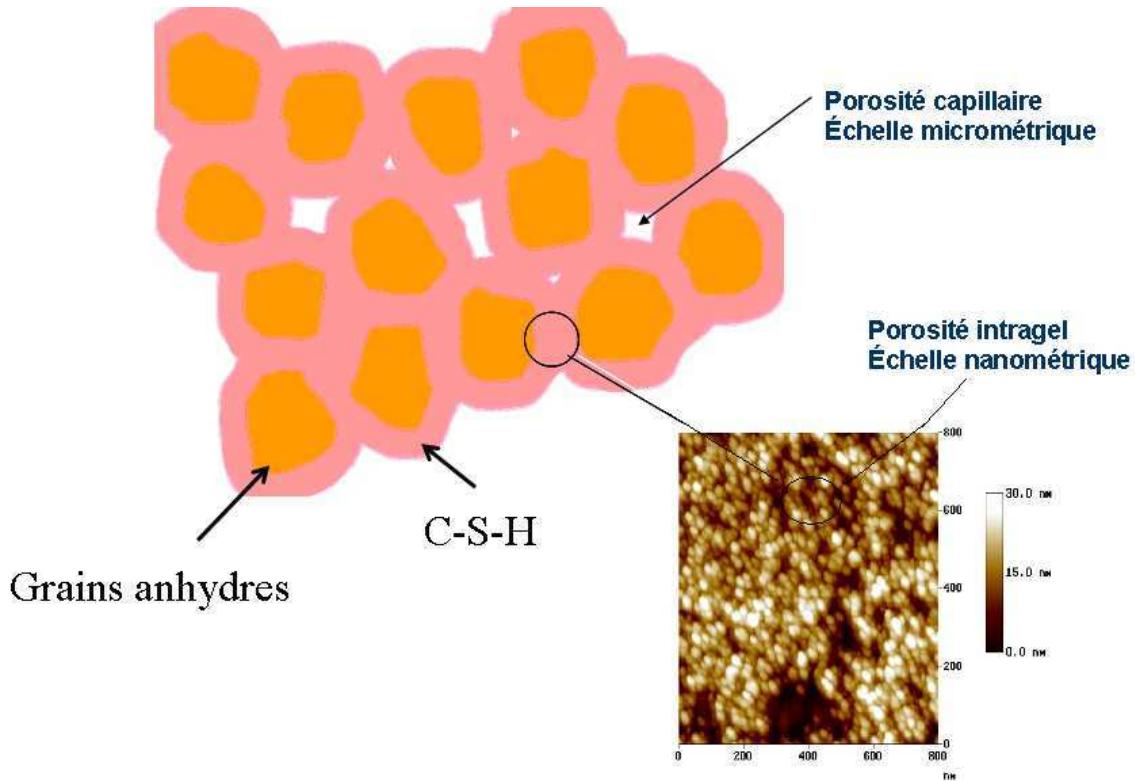


Figure 7 : Schéma de la microstructure d'une pâte de ciment et image obtenue par AFM de l'assemblage des C-S-H [41].

Dans les micrographies de la pâte de ciment, on peut parfois voir aussi des grands pores créés par des bulles d'air introduites au moment de la fabrication de coulis du ciment, qui peuvent atteindre un diamètre de 1,0mm.

II.2.1. Hydratation du C₃A dans l'eau

La réaction du C₃A avec l'eau en suspension diluée comme en pâte, à température ordinaire aboutit à la formation d'hydroaluminates de calcium Ca₂Al₂(OH)₁₀,3H₂O (C₂AH₈ en notation cimentière) et Ca₄Al₂(OH)₁₄,6H₂O (C₄AH₁₃), lesquels sont convertis en hydrogrenats Ca₃Al₂(OH)₁₂ (C₃AH₆). Les hydrates Ca₂Al₂(OH)₁₀,3H₂O et Ca₄Al₂(OH)₁₄,6H₂O sont des hydrates métastables par rapport à l'hydrate Ca₃Al₂(OH)₁₂ parce que plus solubles.

Les hydroaluminates de calcium sont regroupés communément dans le cas d'un ciment sous le nom de phases AFm (Al₂O₃-Fe₂O₃-mono) qui définit l'ensemble des alumino-ferrites monosubstitués.

La phase aluminates présente une grande réactivité dans l'eau entraînant dans le cas d'une pâte, un phénomène de prise rapide liée à la précipitation de ces hydroaluminates de calcium.

Cela se traduit par un raidissement de la pâte et des résistances mécaniques faibles.

C'est pour éviter cette prise rapide que le sulfate de calcium est ajouté sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ou d'anhydrite (CaSO_4).

II.3. Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des phases principales du ciment Portland

II.3.1. Hydratation du C_3A en présence de gypse

En présence de gypse, l'hydratation de l'aluminate tricalcique peut être divisée en deux principales périodes (Figure 8) : une première période correspondant à la consommation du gypse, période pendant laquelle les ions sulfates sont présents en solution et une seconde période qui débute dès la disparition des ions sulfate en solution. Chaque période est caractérisée par un pic thermique intense suivi d'une période de plus faible activité thermique que cela soit en suspension diluée ou en pâte (Figure 9).

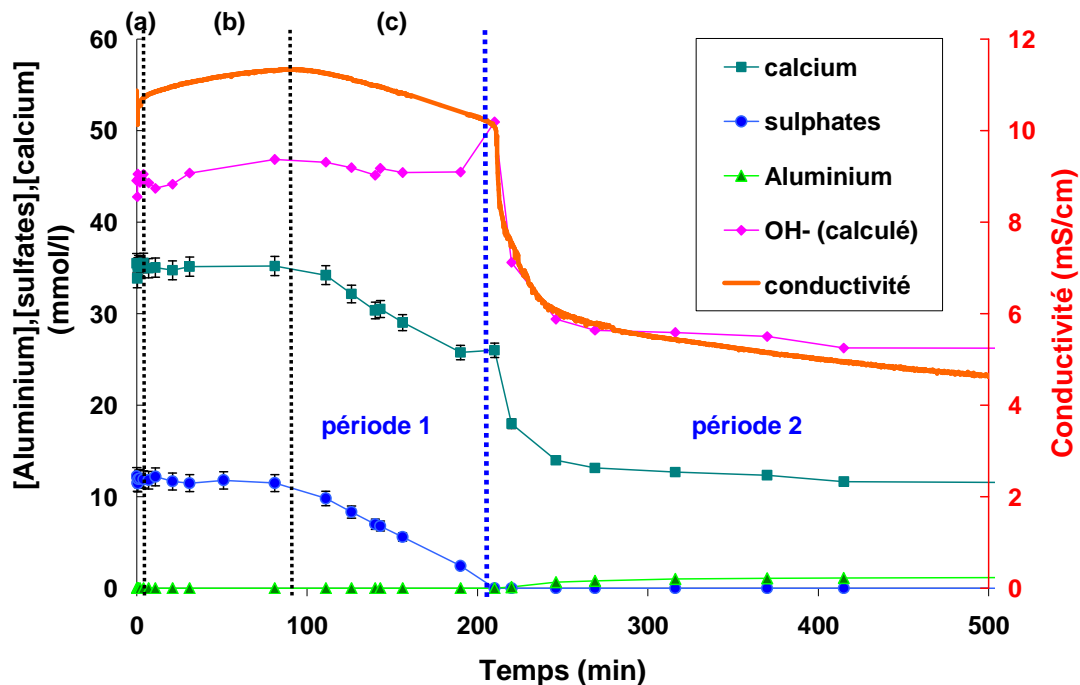


Figure 8 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations en ions calcium, sulfates, hydroxydes et aluminium au cours de l'hydratation de 2g de C_3A et 0,258g de gypse dans 50ml de solution saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium, $L/S=25$ à 25°C . On peut distinguer deux périodes : au cours de la période 1, les ions sulfates sont présents, la période 2 débute lorsque tous les ions sulfates ont été consommés [42].

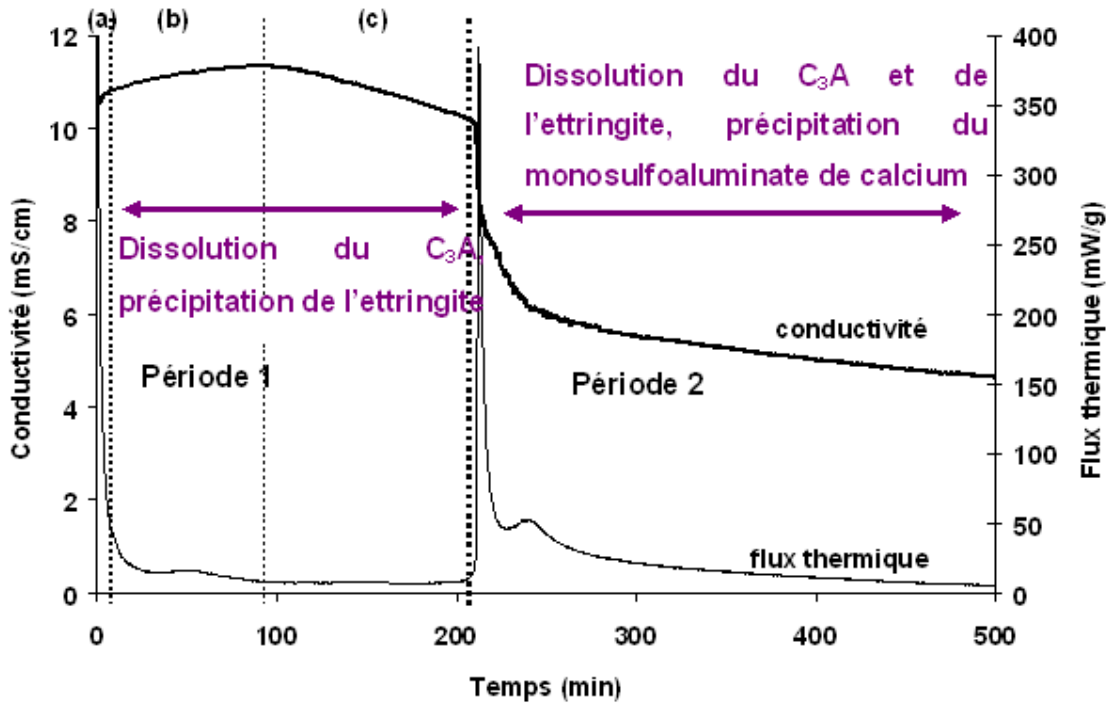


Figure 9 : Evolution du flux thermique et de la conductivité lors de l'hydratation de 2g de C₃A et 0,258g de gypse dans 50ml de solution saturée par rapport à la portlandite, L/S=25 à 25°C [42]. Les deux périodes définies précédemment sont aussi reportées. Elles correspondent chacune à un flux initial intense suivi d'une période de plus faible activité thermique.

L'évolution du flux thermique fait apparaître deux pics exothermiques principaux. Le premier pic de flux thermique est le plus intense. Il résulte de la dissolution du C₃A ainsi que de la précipitation des premiers hydrates AFm. A l'issue de ce pic, commence une période d'activité thermique plus faible et relativement constante. Au cours de cette phase, le réservoir de gypse ainsi que le C₃A sont consommés pour la formation d'ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂, 26H₂O). Plus la quantité de sulfate de calcium introduite est importante, plus la quantité d'ettringite précipitée est importante et par conséquent plus longue est cette période.

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer le ralentissement de l'hydratation en présence de gypse par comparaison avec la réactivité de l'aluminate tricalcique seul :

- Celles qui font intervenir l'existence d'une couche protectrice qui limite la diffusion de l'eau et des ions [43, 44].
- Celles qui considèrent l'adsorption des ions sulfates comme étant responsable du blocage de sites actifs de dissolution du C₃A [45, 46]. Les travaux de Minard [42] ont conforté cette

hypothèse.

- Celles qui avancent une diminution de surface de croissance de l'ettringite du fait de la coalescence des cristaux [47]

En ce qui concerne la seconde période, le pic très fortement exothermique qui en marque le début est attribué à la poursuite de dissolution du C_3A avec une très grande vitesse [48]. Cette dissolution conduit à la précipitation d'hydroaluminates de calcium. L'ettringite devient alors instable et se redissout. Il en résulte la précipitation de monosulfoaluminate de calcium.

II.3.2. Influence de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation du C_3A

La Figure 10 et la Figure 11 présentent les courbes de flux thermiques obtenues lors de l'hydratation du C_3A en présence de différentes quantités de gypse ou semi-hydrate variant entre 6% et 30% en masse par rapport à la masse de C_3A , dans une solution saturée par rapport à la portlandite. Le gypse et le semi-hydrate ont été introduits initialement dans la solution saturée par rapport à la Portlandite en quantité telle qu'il reste un réservoir de solide (solubilité du sulfate de calcium est atteinte avant que tout ne soit dissout initialement).

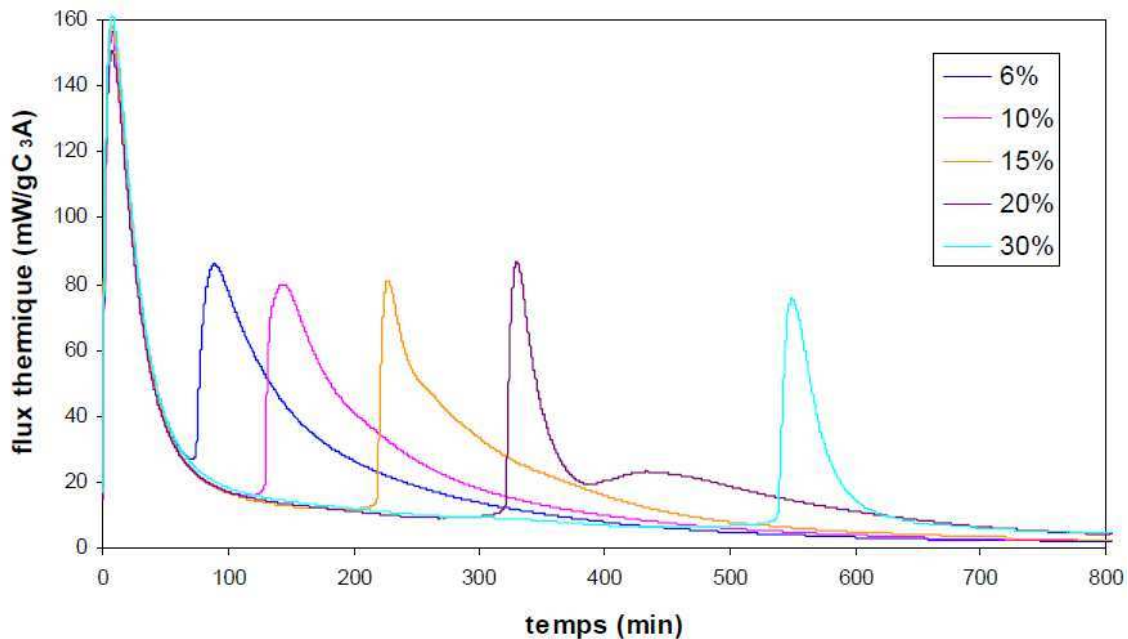


Figure 10 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du C_3A dans une solution saturée par rapport à la portlandite pour différentes quantités de gypse introduites initialement dans le mélange C_3A -gypse, $L/S = 25$, $T = 25^\circ C$ [49]

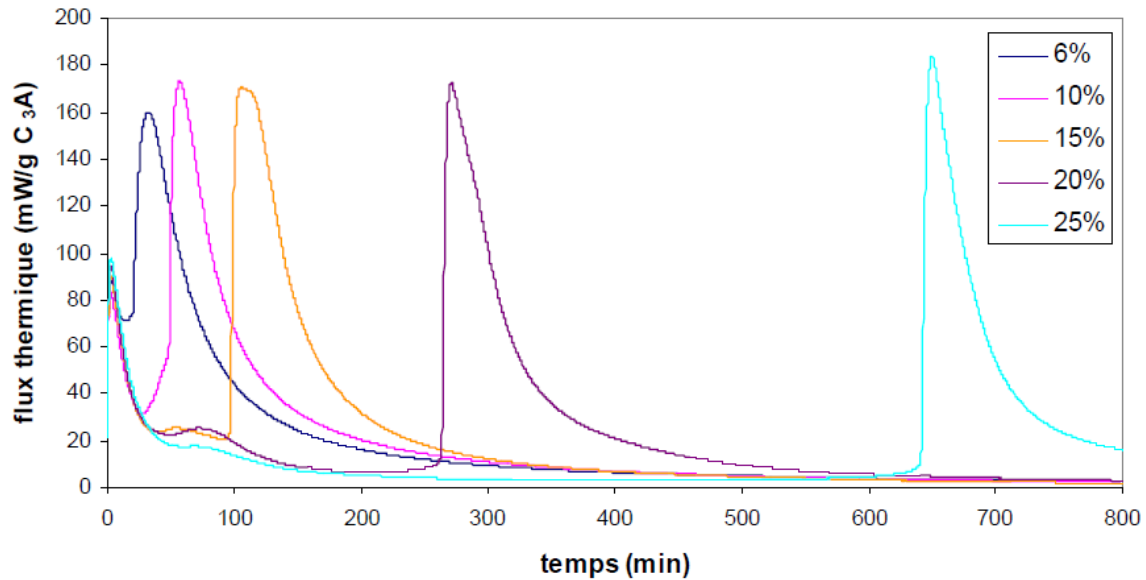


Figure 11 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du C₃A dans une solution saturée par rapport à la portlandite pour différentes quantités de semi-hydrate introduites initialement dans le mélange C₃A-semi-hydrate, L/S = 25, T = 25°C [49]

Les courbes de flux thermiques obtenues au cours de l'hydratation du mélange C₃A-semi-hydrate (Figure 11) ont des allures différentes de celles obtenues en présence de gypse (Figure 10). Elles mettent en évidence que le premier pic exothermique attribué en partie à la formation d'AFm en présence de gypse est beaucoup plus faible en présence de semi-hydrate. Regnaud [49] a montré à partir des mesures de calorimétrie en suspension diluée sur les mélanges C₃A/gypse, C₃A/semi-hydrate et C₃A/gypse +semi-hydrate, que l'hydratation du C₃A en présence de semi-hydrate précipite directement de l'ettringite alors qu'en présence de gypse, 30% du C₃A précipite initialement des AFm, l'ettringite est pourtant l'hydrate le plus stable thermodynamiquement. Le mélange gypse+semi-hydrate permet de précipiter directement de l'ettringite comme dans le cas du semi-hydrate seul.

Elle explique ceci par le fait que, la solubilité du semi-hydrate (52 mmol/L) étant plus élevée que la solubilité du gypse (12 mmol/L), en présence de semi-hydrate, de plus grands degrés de sursaturation par rapport à l'ettringite sont atteints, la fréquence de nucléation de l'ettringite augmente et l'ettringite précipite directement. Le fait qu'en présence de cristaux d'ettringite on précipite directement de l'ettringite indique que c'est bien la nucléation de l'ettringite qui est l'étape limitante de la précipitation de l'ettringite.

II.3.3. Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation du C₃S

Bentur [1] et plus récemment Sauvaget [50] ont étudié l'évolution de l'hydratation du C₃S en présence d'ajouts croissants de gypse (Figure 12 et Figure 13). Ils montrent que l'ajout de gypse augmente l'avancement de l'hydratation du C₃S d'une valeur quasiment constante quelque soit le taux de gypse à une échéance donnée.

Etant donné que l'avancement de l'hydratation du C₃S est contrôlé dans les premières heures par le processus de germination croissance des C-S-H, l'augmentation du degré d'hydratation du C₃S en présence de sulfate de calcium suggère que le mode de croissance des C-S-H est modifié en présence de sulfate de calcium.

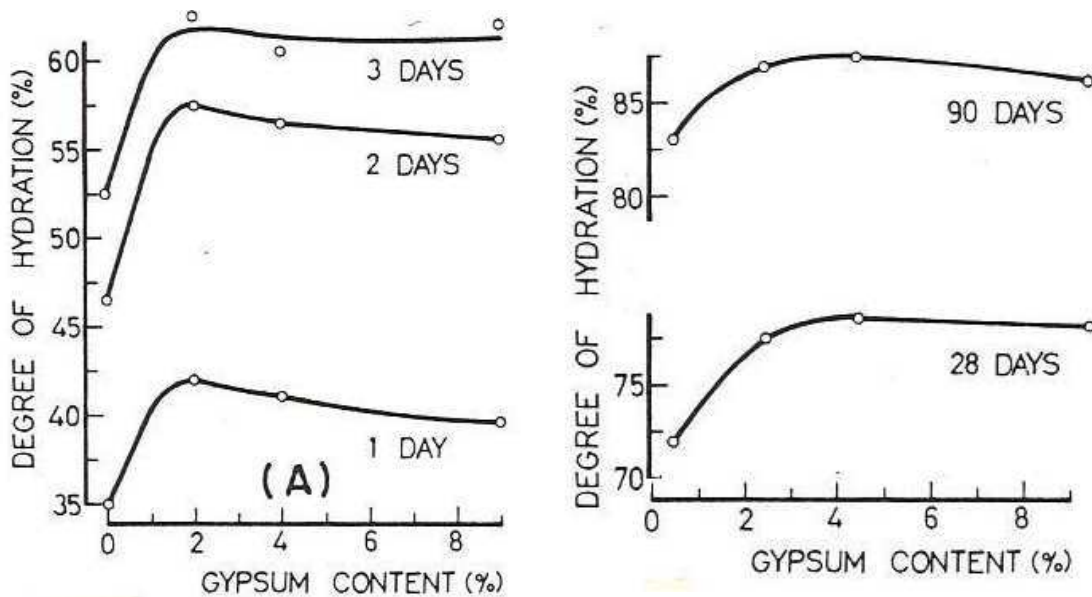


Figure 12 : Evolution du degré d'hydratation du C₃S en fonction du pourcentage de gypse à 1, 2, 3, 28 et 90 jours - 25°C - L/S (C₃S+gypse)=0,43 –les échantillons déshydratés et broyés ont été analysé par DRX, l'analyse quantitative des diffractogrammes a été faite selon la méthode développée par Copeland et Bragg [51] en utilisant l'aire des pics caractéristiques du C₃S, du gypse et de la portlandite [1].

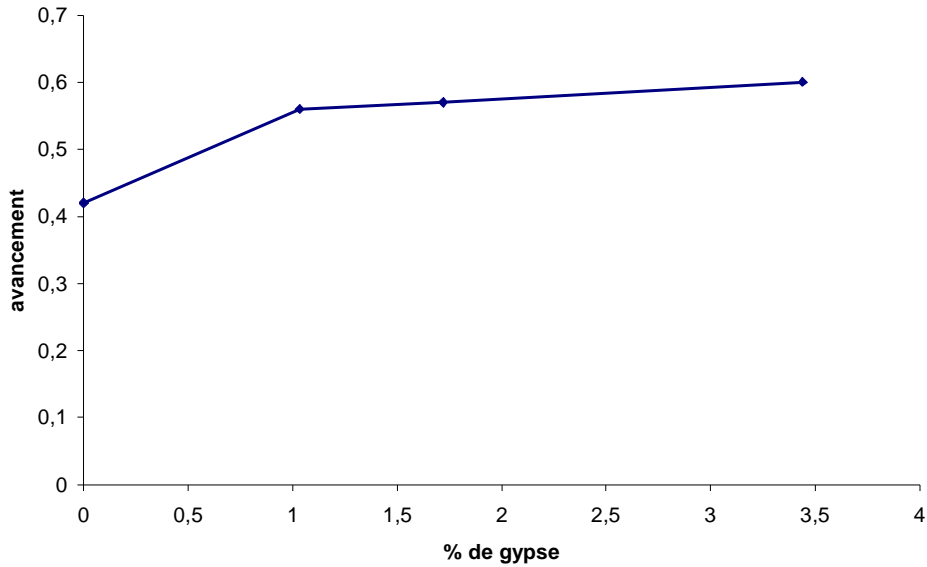


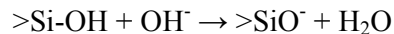
Figure 13 : Evolution de l'avancement de l'hydratation du C_3S en fonction du pourcentage de gypse à 20 heures - $25^{\circ}C$ - $L/C (C_3S)=0,4$ – Avancement de l'hydratation déterminé à partir de la mesure par calorimétrie du flux de chaleur libéré au cours de l'hydratation du C_3S [50]

De nombreuses études ont montré que l'adsorption d'un ion à la surface d'un cristal pouvait en modifier sa croissance [52-60]. La modification du mode de croissance des C-S-H en présence de sulfate de calcium peut être reliée à l'adsorption des sulfates à la surface des C-S-H qui fait l'objet du paragraphe suivant.

II.3.4. Adsorption spécifique des sulfates à la surface du C-S-H

Pour comprendre l'adsorption des sulfates à la surface du C-S-H, il est tout d'abord nécessaire de décrire la structure cristallographique du C-S-H. Les C-S-H présentent une structure lamellaire (Figure 14); chaque feuillet est constitué d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdres de silicates. Les silicates se présentent sous forme de chaînes parallèles de dimères. Une partie plus ou moins importante de ces dimères peut être pontée par un troisième tétraèdre formant ainsi des pentamères [42]. L'interfeuillet contient des molécules d'eau et plus ou moins d'ions calcium. Le nombre de tétraèdres pontants et de calcium en interfeuillet dépend de la concentration de la solution interstitielle en hydroxyde de calcium ; cette dépendance est à l'origine de la variation du rapport Ca/Si des C-S-H. Lecoq [17] a distingué trois phases de stoechiométrie différente. Elles sont désignées respectivement par : α -C-S-H, β -C-S-H et γ -C-S-H. La phase α correspond à un domaine de concentration en hydroxyde de calcium inférieur à 2 mmol/l. Elle se caractérise par un Ca/Si inférieur à 1. Le C-S-H β correspond à un domaine de concentrations comprises entre 2 et 22 mmol/l. Il a un Ca/Si compris entre 1 et 1,5. Le C-S-H γ est obtenu pour une concentration en hydroxyde de calcium supérieure à 22 mmol/l, ce qui correspond à la solubilité de l'hydroxyde de calcium à 25°C. Il se caractérise par un Ca/Si variant de 1,7 à 2. Dans le cas de l'hydratation du C₃S en pâte, on se retrouve très vite à un rapport Ca/Si variant de 1,7 à 2.

La surface de C-S-H est caractérisée par une forte densité de charge électrique. En effet, les tétraèdres de silicates portent un oxygène à chacun de leur sommet (Figure 14). Si ces oxygènes ne sont pas engagés pour connecter deux tétraèdres ou pour coordiner un ion calcium, ils portent des protons et forment des groupes silanols >Si-OH. En milieu basique, les groupes silanols de la surface sont ionisés selon :



A haut pH comme c'est le cas dans la pâte de ciment, la plupart des sites sont ionisés ce qui donne une densité de charges de surface très élevée. La forte densité électrique de surface des C-S-H est à l'origine de la prise du ciment [61] [62].

Evolution de l'état de surface des C-S-H

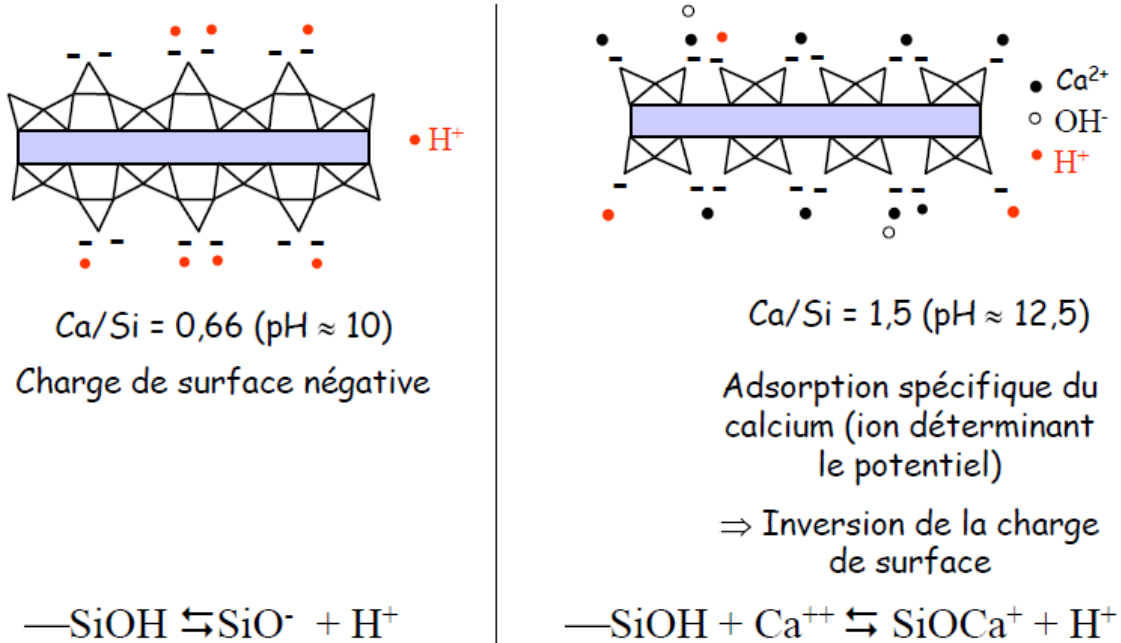


Figure 14 : Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H et de l'évolution de l'état de la surface des C-S-H en fonction du pH [63].

Nachbaur [64] a étudié l'effet des sulfates sur des particules de C-S-H à partir des mesures de potentiel zéta en faisant varier la concentration en calcium et la concentration en sulfate (sulfate de potassium). Il a observé un déplacement du point isoélectrique vers les grandes concentrations en calcium lorsque la concentration en sulfate augmente (Figure 15). Le phénomène est interprété par une adsorption des sulfates à la surface des C-S-H, ce qui en accentue le caractère négatif et expliquerait le déplacement du point isoélectrique.

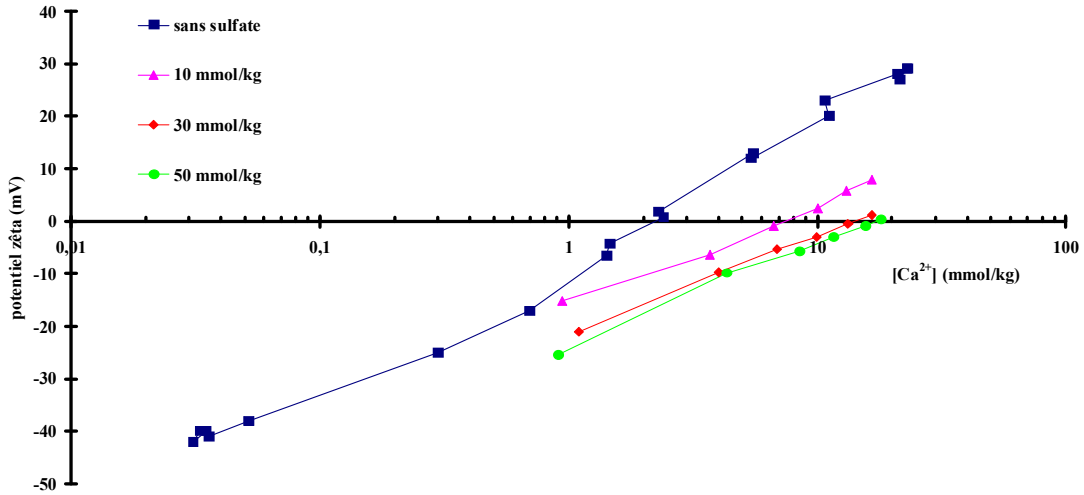


Figure 15 : Potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension dans des solutions de sulfate de potassium et d'hydroxyde de calcium, issu de la thèse de Nachbaur [64]

Barbarulo [65] et Médala [66] ont déterminé la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H (formé à partir du mélange de CaO, SiO₂ dans l'eau) en fonction du rapport C/S du C-S-H et de la concentration de sulfate de calcium (Figure 16). Le rapport C/S le plus élevée étudié est ~1,5 car pour un rapport C/S supérieur à 1,5 la concentration en hydroxyde de calcium devient trop élevée et la portlandite précipite.

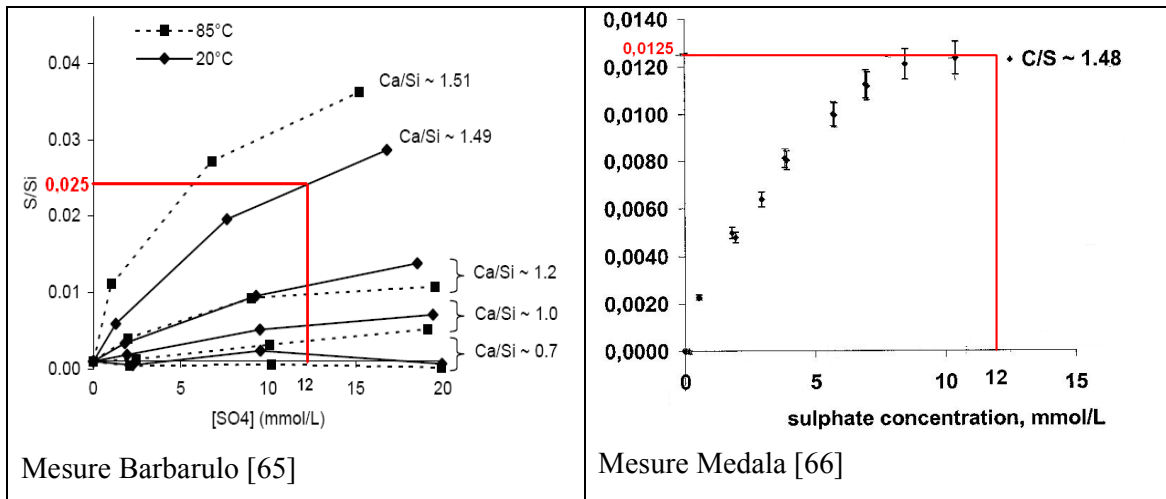


Figure 16 : La première figure correspond à la mesure de la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H pour différent rapport C/S, à 20 et 85°C en fonction de la concentration en sulfate de calcium [65] La deuxième figure correspond à la mesure de la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H pour un rapport C/S = 1,48 à 20°C en fonction de la concentration en sulfate de calcium [66].

La quantité de sulfates adsorbés dépend de leur concentration en solution et essentiellement du rapport Ca/Si des C-S-H (Figure 16). Plus le rapport Ca/Si des C-S-H est élevé plus la capacité de sorption augmente. Par exemple, à 20°C, pour un rapport C/S~1,49 et en considérant que la concentration de sulfate de calcium dans la solution interstitielle du ciment est égale à la solubilité du gypse (12 mmol/L), la valeur limite d'adsorption des sulfates est égale à 0,025 mole de SO_4^{2-} par mole de C-S-H pour les mesures de Barbarulo et 0,0125 mole de SO_4^{2-} par mole de C-S-H pour les mesures de Medala. La valeur limite d'adsorption est très différente entre les deux mesures.

Barbarulo a également mesuré la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H en fonction de la concentration en sulfate de calcium à 20°C, pour des C-S-H synthétisés à partir de C_3S (Figure 17). Dans ce cas, on se rapproche de la réalité et le rapport C/S est élevé et environ égal à 1,7. Néanmoins, il est difficile d'être sûr de l'absence de la portlandite. La valeur limite d'adsorption des sulfates à la surface des C-S-H, à 20°C, en considérant la concentration en sulfate égale à la solubilité du gypse, 12 mmol/L, est estimée à 0,08 mole de SO_4^{2-} par mole de C-S-H (formé à partir de la dissolution du C_3S) dans ce cas (Figure 17). La concentration en hydroxyde de calcium et/ou le rapport C/S est plus élevé dans le C-S-H formés à partir du C_3S , ce qui explique que la capacité d'adsorption soit plus élevée.

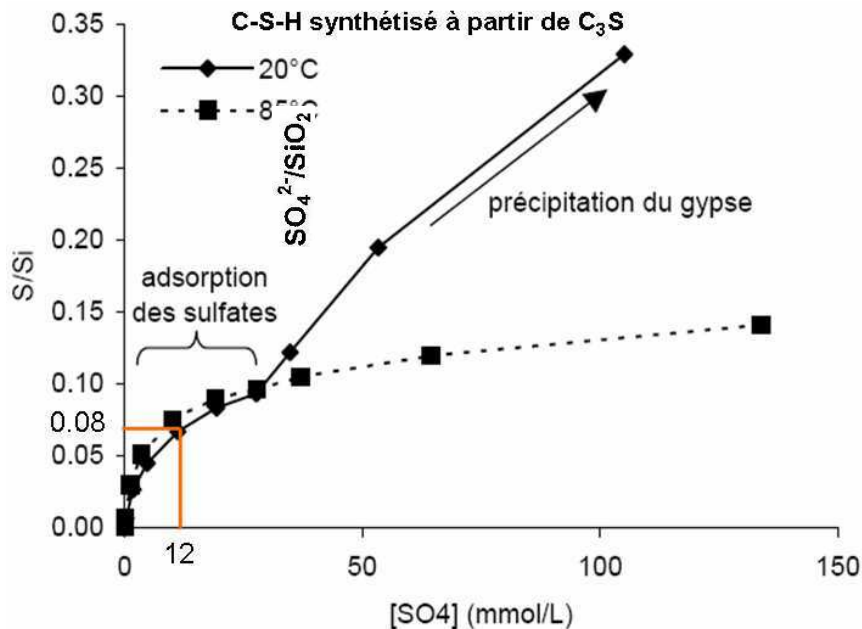


Figure 17 : Mesure de la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H en fonction de la concentration en sulfate de calcium à 20 et 85°C, pour des C-S-H formés à partir de C_3S [65].

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence du sulfate de calcium sur les propriétés mécaniques de la pâte de C_3S hydratée.

II.3.5. Influence du sulfate de calcium sur les propriétés mécaniques de la pâte de C_3S hydratée

II.3.5.1. Influence du gypse sur les résistances en compression de la pâte de C_3S hydratée

Bentur a étudié l'évolution des résistances en compression de pâtes de C_3S en présence d'ajouts croissants de gypse variant de 0 à 6% et pour des échéances allant de 1 à 90 jours (Figure 18) à un rapport Liquide/Solide (C_3S +gypse) constant. Il a observé un optimum de résistance à toutes les échéances (1 jusqu'à 90 jours) pour le pourcentage de gypse testé de 2%. Cependant, il n'y a pas de point exploré entre 0 et 2% et entre 2 et 4% ainsi l'optimum de résistance (s'il existe vraiment) peut se trouver dans l'intervalle compris entre 0 et 4% de gypse.

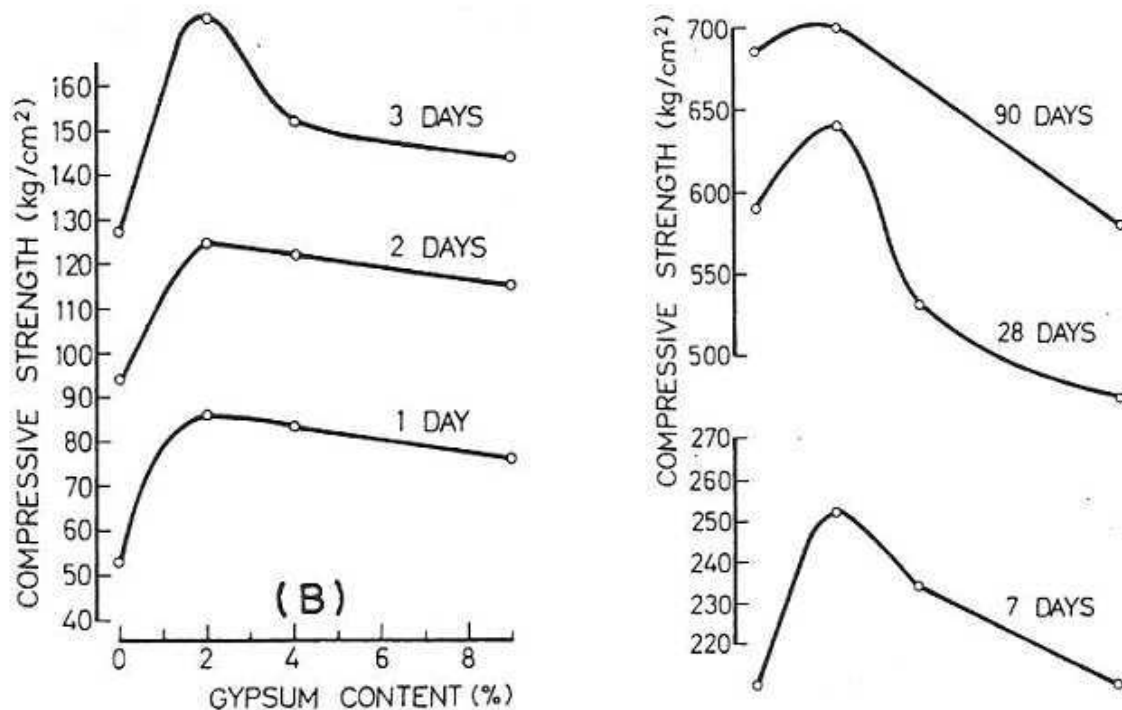


Figure 18 : Evolution des résistances en compression de pâtes de C_3S en fonction du pourcentage de gypse à 1, 2, 3, 28 et 90 jours - 25°C - L/S (C_3S +gypse)=0,43 [1]

Lorsqu'il reporte les résistances en compression en fonction du degré d'hydratation du C_3S pour différents pourcentages de gypse (Figure 19), il observe que pour un même degré d'hydratation supérieur ou égal à 50%, la résistance à la compression des éprouvettes est inférieure en présence de gypse. A l'inverse, pour un même degré d'hydratation inférieur à 50%, les résistances en compression semblent être supérieures en présence de gypse. Ainsi pour un même taux de sulfate, il semblerait que le sulfate de calcium augmente les résistances en compression au jeune âge ($\alpha_{C_3S} < 50\%$) et les diminue à long terme ($\alpha_{C_3S} \geq 50\%$).

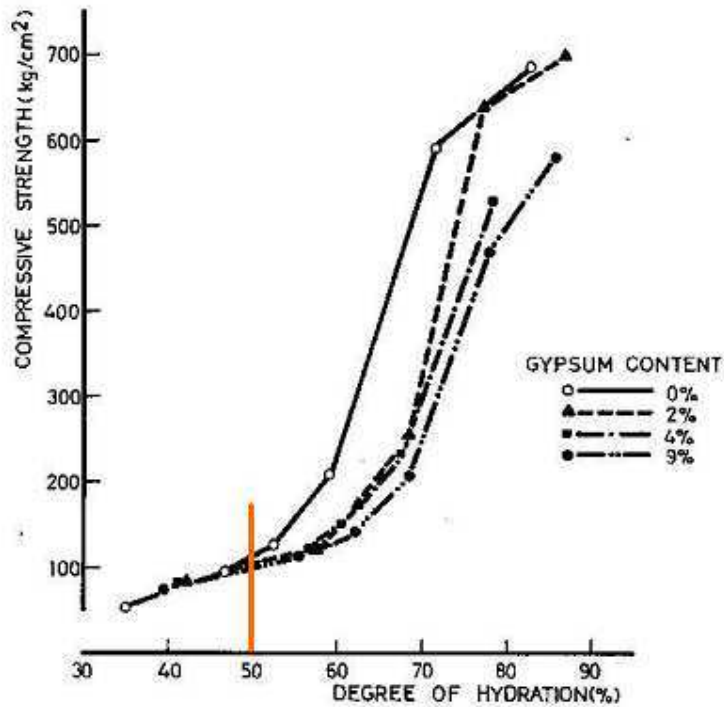


Figure 19 : Evolution des résistances en compression en fonction du degré d'hydratation du C_3S en présence de 0, 2, 4 et 9% de gypse [1].

II.3.5.2. Influence du gypse sur la cohésion de la pâte de C_3S hydratée

Sauvaget [50] a travaillé sur l'influence du gypse sur la cohésion de la pâte de C_3S hydratée, à partir de mesure de calorimétrie isotherme et de rhéométrie dynamique. Ces expériences ont été réalisées sur des pâtes de C_3S avec des ajouts de gypse allant jusqu'à 3,44% en masse à un rapport Liquide/ C_3S constant. Les mesures ont été réalisées jusqu'à un degré d'hydratation inférieur à 10%.

A 10% de degré d'hydratation, le maximum de sulfate qui peut être adsorbés à la surface des C-S-H correspond à 0,6% de gypse en considérant les valeurs de Barbarulo (Figure 17) sur

des C-S-H formés à partir du C_3S . Cette valeur serait encore plus petite en considérant les valeurs limites d'adsorption des sulfates de Medala [66] et Barbarulo [65] (Figure 16) déterminées sur des C-S-H synthétisés.

Ainsi, le système est toujours en excès de sulfate de calcium par rapport à la capacité d'adsorption des C-S-H [14].

A partir des résultats expérimentaux de Sauvaget, Minard [14] a calculé un rendement mécanique des C-S-H en rapportant l'augmentation initiale du module élastique (G') mesuré par rhéométrie dynamique à la quantité de C-S-H formé estimée par microcalorimétrie isotherme (Q) (Rendement mécanique = dG' / dQ) (Figure 20). Elle trouve que le rendement mécanique augmente avec le pourcentage de gypse dans la plage étudiée (0 à 3,4 % de gypse ajouté).

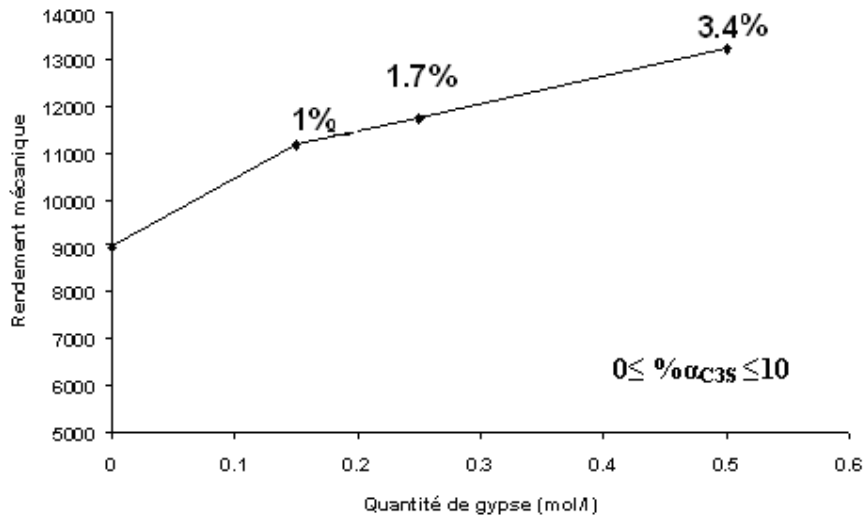


Figure 20 : Evolution du rendement mécanique de la pâte de C_3S en fonction de la quantité de gypse ajouté initialement au C_3S , $L/S=0,4$, le degré d'hydratation du C_3S est entre 0 et 10%, le système est toujours en excès de gypse solide par rapport à la capacité d'adsorption du sulfate de calcium par le C-S-H [14].

Les résultats de Minard obtenus au jeune âge semblent suivre l'évolution des résistances en compression en fonction du degré d'hydratation décrit par Bentur (Figure 19). En effet pour un degré d'hydratation inférieur à 50%, l'évolution des résistances à la compression semblait augmenter en présence de gypse (Figure 19). Néanmoins les conditions expérimentales des deux études sont différentes. Bentur a travaillé à un rapport Liquide/Solide (C_3S +gypse)

constant et Sauvaget a travaillé à un rapport Liquide/C₃S constant. Les expériences ont été réalisées à des fractions massiques différentes. Le paragraphe suivant discute de l'influence de la fraction massique sur l'évolution des propriétés mécaniques.

II.3.5.3. Réflexion sur l'influence de la fraction massique sur l'évolution des propriétés mécaniques

Les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures sont faites peuvent influencer l'évolution des résistances en compression à long terme ou le rendement mécanique au jeune âge. Lorsque l'on travaille sur l'influence du taux de gypse sur l'hydratation ou les résistances en compression du C₃S, on peut faire le choix de travailler soit à un rapport Liquide/Solide (Solide=C₃S+gypse) constant ou à un rapport Liquide/C₃S constant :

- Si les expériences sont réalisées avec des rapports L/S constants (S=C₃S+gypse), telles que les a menées Bentur, alors lorsque la quantité de gypse ajouté augmente, la quantité de C₃S introduit initialement diminue et par conséquent la quantité d'hydrate formé (C-S-H) est plus faible. La diminution de la quantité d'hydrate formé, diminue le comblement de la porosité et devrait donc diminuer la résistance mécanique à long terme. C'est ce que l'on peut appeler l'effet de dilution du gypse (Figure 21).

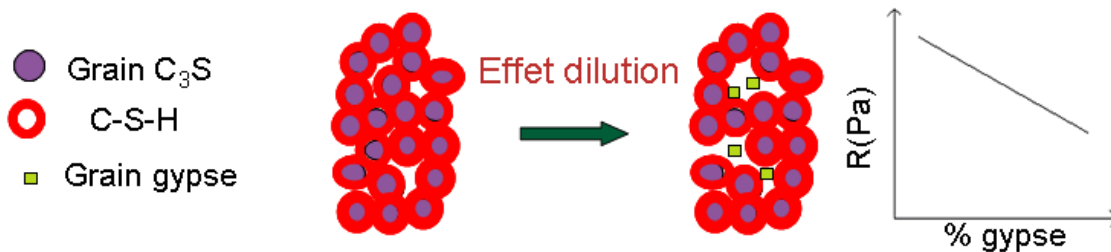


Figure 21 : Schéma de l'influence de *l'effet de dilution* sur l'hydratation d'un mélange C₃S+gypse et l'évolution des résistances en compression en fonction du taux de gypse, à *L/S constant*.

- Si les expériences sont réalisées avec des rapports L/C constant (C=C₃S), telles que les a menées Sauvaget, alors la quantité d'anhydre ne varie pas avec la quantité de gypse ajouté, l'ajout de gypse conduit à une fraction volumique solide plus grande ce qui devrait conduire à des résistances plus élevées. Le gypse aurait alors un effet filler (Figure 22).

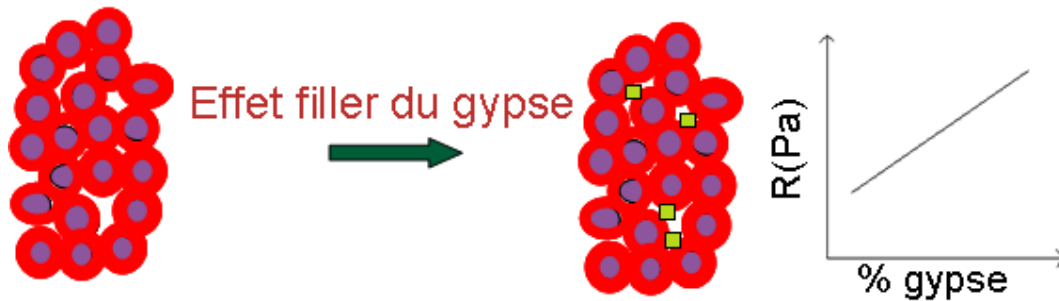


Figure 22 : Schéma de l'influence de l'*effet filler du gypse* sur l'hydratation d'un mélange C₃S+gypse et l'évolution des résistances en compression en fonction du taux de gypse, à *L/C constant*.

Bentur a travaillé à fraction massique constante (*L/S constant*), dans ce cas l'ajout de gypse devrait diminuer les résistances mécaniques. Or expérimentalement un optimum de résistance est observé.

Sauvaget a travaillé à un rapport massique Liquide/C₃S constant, et il a observé l'augmentation du rendement mécanique avec le taux de gypse. L'augmentation du rendement mécanique pourrait être attribuée à l'effet filler du gypse mais Bentur, qui a travaillé à *L/S constant*, a également observé une augmentation des résistances en compression pour les degrés d'hydratations inférieurs à 50%. Pour lever cette ambiguïté il conviendra de mener parallèlement l'étude de l'effet du gypse sur les caractéristiques de la pâte de C₃S à *L/S* et *L/C constant*.

Nous venons de voir l'influence du sulfate de calcium sur les phases pures, or dans un système plus complexe, par exemple le mélange C₃S/C₃A/Semi-hydrate, le sulfate de calcium peut interagir différemment avec chaque phase qu'il ne le fait dans le système simple. Il est donc important de préciser tout d'abord comment se comporte le système C₃S/C₃A puis le système C₃S/C₃A/sulfate de calcium.

Dans le système C₃S/C₃A, nous verrons l'influence sur l'hydratation et la prise de l'alite des ions aluminate en solution et de l'aluminate tricalcique.

II.4. Influence des ions aluminate sur la germination et la croissance des C-S-H lors de l'hydratation de l'alite en pâte

Minard a étudié l'influence des ions aluminates sur l'hydratation et la cohésion de la pâte

d'alite au jeune âge. Elle montre que la présence d'ions aluminates diminue le degré d'hydratation du C_3S à une échéance donnée (Figure 23) et que pour un même degré d'avancement, la présence d'ions aluminates diminue la cohésion de la pâte (Figure 24).

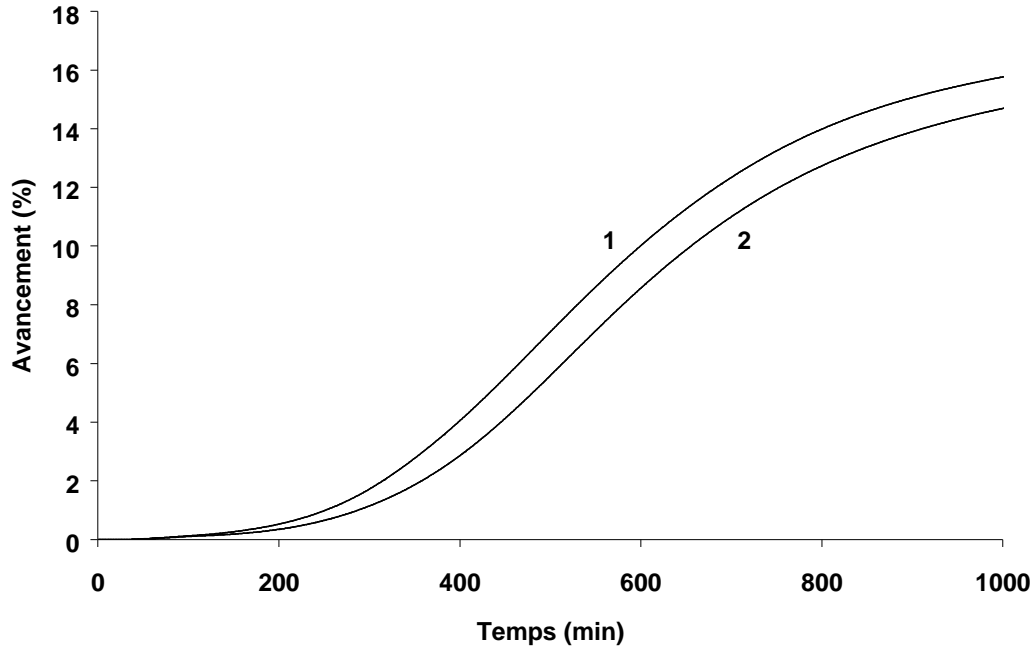


Figure 23 : Evolution de l'avancement réactionnel de l'hydratation d'alite dans une solution d'hydroxyde de calcium ($[Ca^{2+}] = 7 \text{ mmol/l}$) (1) et une solution contenant des ions aluminium ($[Ca^{2+}] = 7 \text{ mmol/l}$, $[Al^{3+}] = 3,2 \text{ mmol/l}$) (2), $L/S = 0,45$. Les courbes d'avancement sont obtenues à partir de mesures calorimétriques [14].

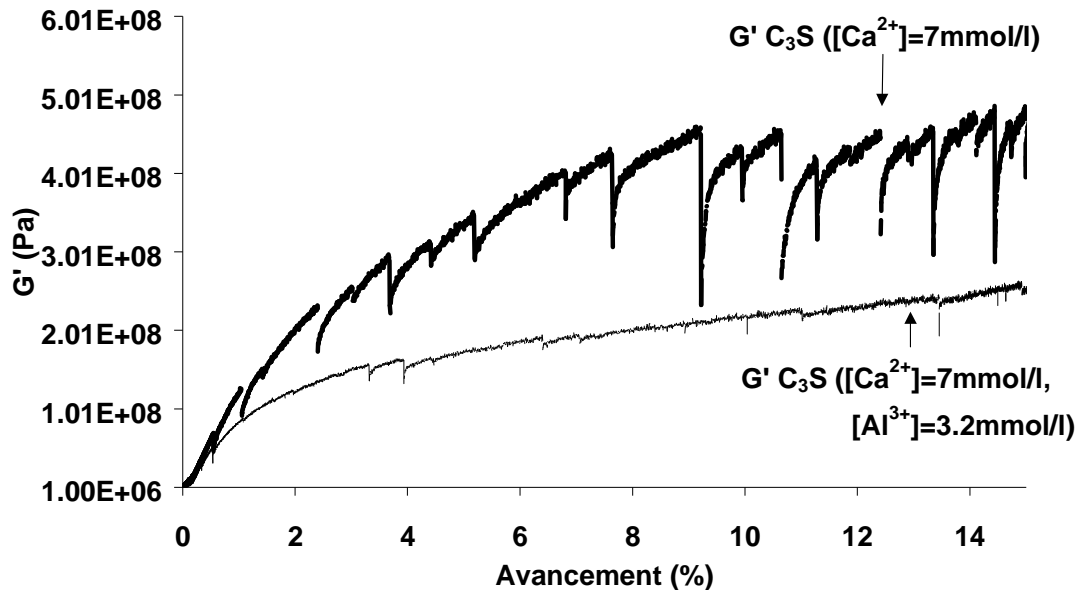


Figure 24 : Evolution des modules G' en fonction de l'avancement pour des pâtes de C_3S gâché avec des solutions de composition indiquée sur le graphe. Le rapport L/S est de 0,45 [14].

A partir du modèle de croissance des C-S-H décrit au § II.1.1.4, elle montre que la vitesse de croissance parallèle et perpendiculaire des C-S-H diminue en présence des ions aluminates [14]. La modification du processus de germination croissance des C-S-H en présence d'ions aluminates expliquerait la diminution du degré d'hydratation à une échéance donnée et de la cohésion de la pâte d'alite pour un même degré d'hydratation.

II.5. Influence de la présence d'aluminate tricalcique sur l'hydratation et l'évolution du module élastique de la pâte d'alite

Minard [14] a également étudié l'influence de la présence d'aluminate tricalcique sur l'hydratation et l'évolution du module élastique de la pâte d'alite. L'évolution temporelle du flux cumulé (Figure 25), correspondant à l'avancement de l'hydratation de l'alite, de différents mélanges (alite- C_3A) montre que l'hydratation de l'alite est ralentie en présence d'une faible quantité de C_3A (95% alite – 5% C_3A). Néanmoins, à partir de 10% en masse de

C_3A dans le mélange alite- C_3A , l'avancement de l'hydratation de l'alite à une échéance donnée augmente d'autant plus que la quantité de C_3A dans le mélange augmente.

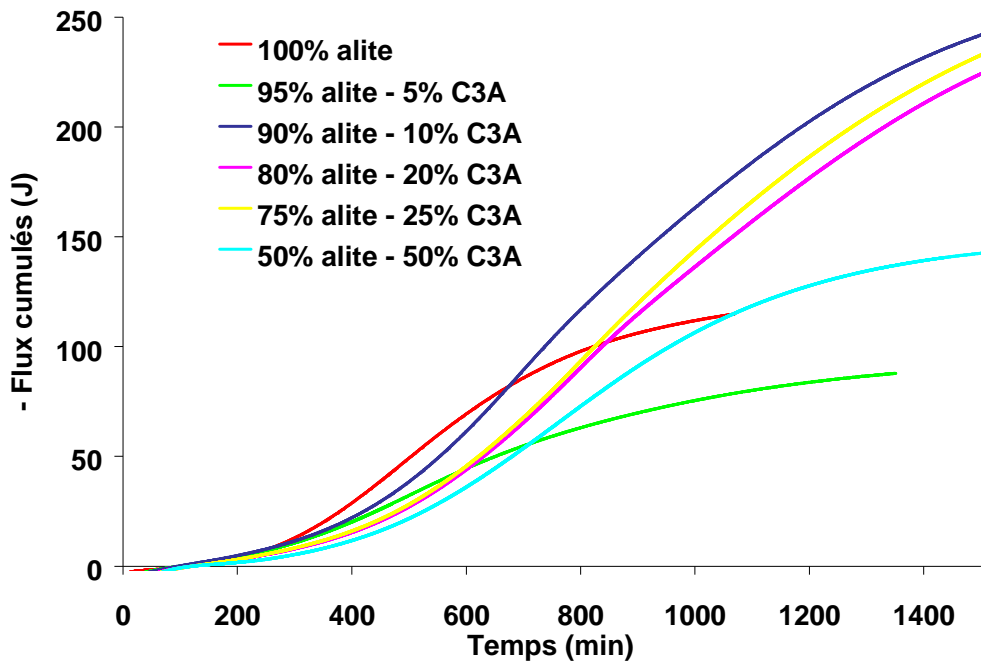


Figure 25 : Quantités de chaleur dégagées lors de l'hydratation de mélanges (C_3S - C_3A) de différents pourcentages massiques dans l'eau auxquelles la contribution initiale due à l'hydratation du C_3A a été retirée, $L/S=0,5$, $25^\circ C$. Les quantités de chaleur sont exprimées pour 1 gramme d'alite [14].

Concernant l'évolution du module élastique en fonction du flux de chaleur cumulé (Figure 24) des mélanges alite- C_3A , on observe que pour un même degré d'avancement, la cohésion de la pâte de l'alite diminue lorsque l'on ajoute une faible quantité de C_3A (95% alite – 5% C_3A). A partir de 10% en masse de C_3A dans le mélange (alite- C_3A), la cohésion de la pâte est augmentée d'autant plus que la quantité de C_3A dans le mélange augmente, pour un même degré d'avancement.

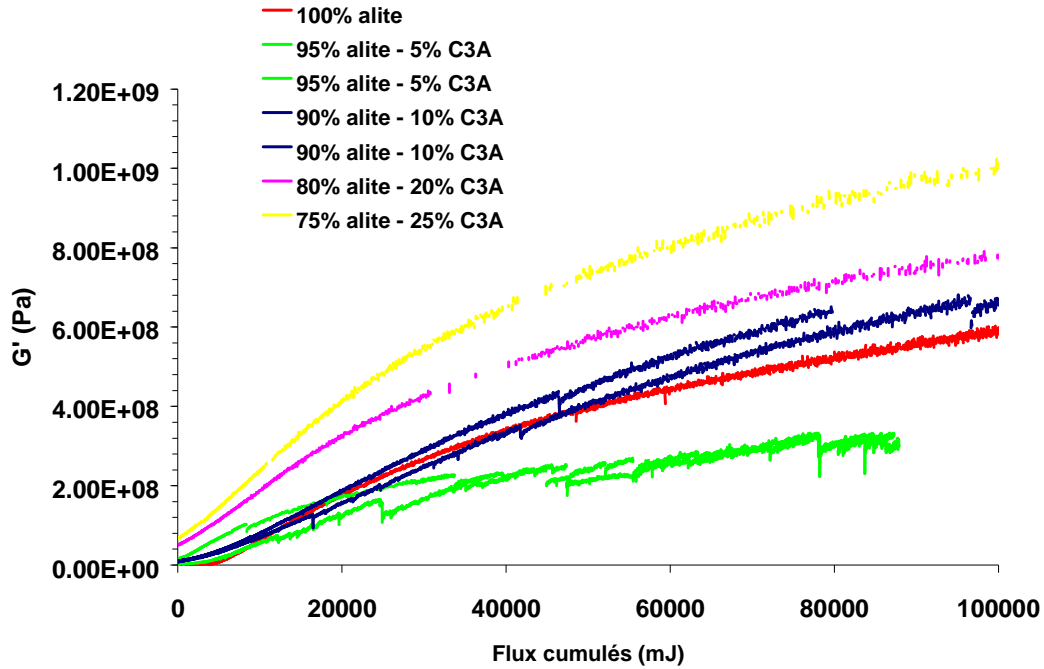


Figure 26 : Evolution des modules G' en fonction du flux cumulé (par gramme d'alite) pour chaque pâte de mélange, $L/S=0,5$ [14].

Des simulations ont été faites par Minard [14], à partir du modèle de croissance des C-S-H [20], des courbes cinétiques d'hydratation du C_3S en fonction de teneur initiale en C_3A dans les mélanges C_3A-C_3S . Les simulations (Figure 27) ont montré que :

- la vitesse de croissance des C-S-H selon X et Z diminue avec le pourcentage de C_3A dans le mélange $C_3S - C_3A$, comme dans le cas de l'hydratation de l'alite en présence d'ions aluminates.
- la taille de la matrice surface augmente avec la quantité de C_3A

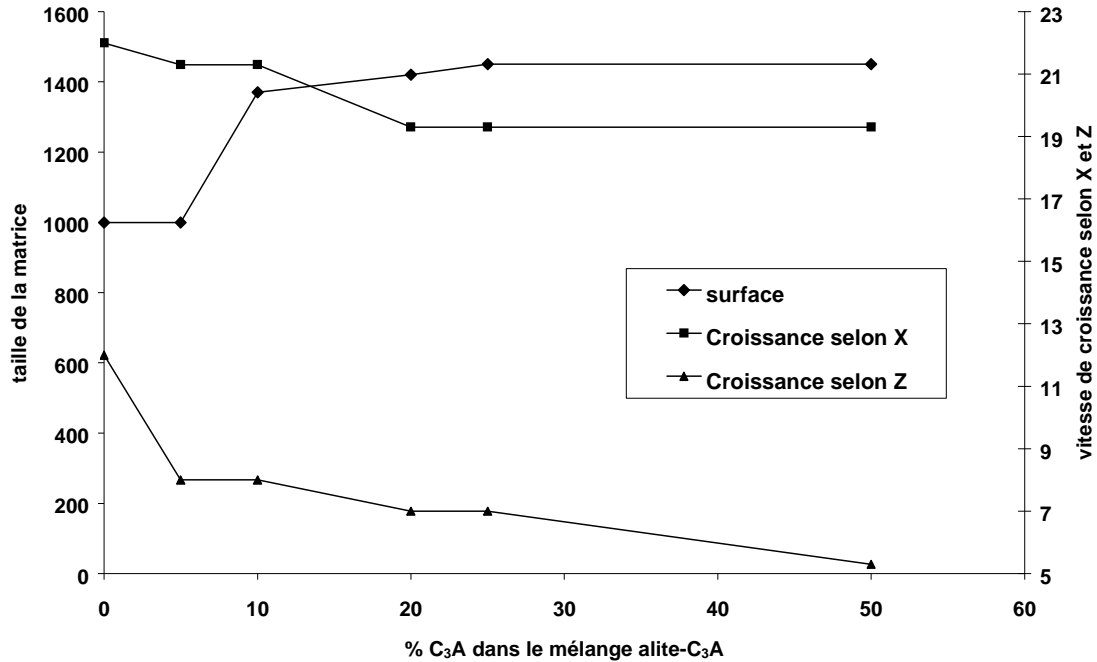


Figure 27 : Evolution en fonction de la teneur en C₃A dans les mélanges étudiés de la taille de la matrice et des vitesses de croissance selon X et Z utilisés pour simuler les courbes expérimentales de la Figure 25.

La présence du C₃A a deux effets antagonistes sur l'hydratation et la cohésion de la pâte d'alite :

L'effet négatif des ions aluminates qui est l'effet prépondérant tant que la quantité de C₃A par rapport au C₃S est faible (inférieure à 10%). Les ions aluminates diminuent alors la vitesse de croissance des C-S-H, l'avancement de l'hydratation du C₃S et la cohésion de la pâte diminuent.

L'effet positif des AFm, qui offre une surface de croissance supplémentaire au C-S-H, devient l'effet prépondérant à partir du moment où la quantité de C₃A par rapport au C₃S atteint 10%. Alors l'avancement de l'hydratation du C₃S augmente et la cohésion de la pâte augmente par l'accroissement des chemins de percolation dans la pâte dû aux hydroaluminates. Cet effet est d'autant plus marqué que la quantité de C₃A par rapport au C₃S augmente.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de l'aluminate tricalcique en présence de gypse sur l'hydratation, la microstructure et l'évolution mécanique de la pâte de C₃S.

II.6. Interactions entre les différents constituants du mélange alite- C₃A-gypse

Minard a réalisé des expériences sur des mélanges C₃S-C₃A-gypse en faisant varier le taux de gypse ajouté. L'étude systématique de l'hydratation de l'alite et de l'aluminate tricalcique en présence de gypse a permis de mettre en évidence les interactions entre les différents constituants du mélange. La Figure 28 montre l'évolution temporelle du flux thermique dégagé lors de l'hydratation du mélange expérimental 76%alite-17%C₃A-3%gypse-4%portlandite, comparé aux évolutions de l'alite pure, du système C₃A-gypse-portlandite et au flux thermique simulé d'un même mélange sans interaction. La courbe simulée a été obtenue en additionnant simplement le flux expérimental de l'hydratation du C₃S seul dans l'eau et celui de l'hydratation du mélange d'aluminate tricalcique en présence de gypse et portlandite en pâte.

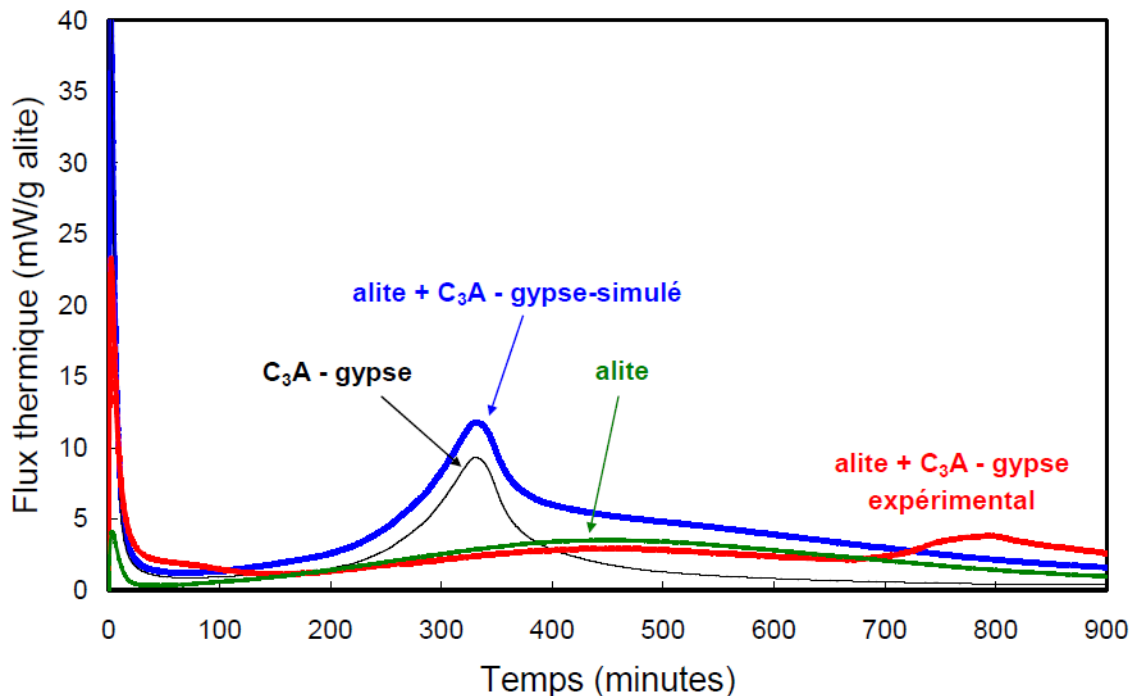


Figure 28 : Evolution temporelle du flux thermique pour un mélange simulé 76%alite-17%C₃A-3%gypse-4%portlandite obtenu à partir des résultats expérimentaux de l'alite pure et du système C₃A-gypse-portlandite et pour le même mélange obtenu expérimentalement à partir de l'hydratation de 76%alite-17%C₃A-3%gypse-4%portlandite dans l'eau à L/S=0,42 [14].

Le maximum d'intensité du premier pic de flux thermique est très inférieur au flux simulé pour le mélange expérimental, ce qui signifie que la vitesse d'hydratation du C₃A en AFm, à

l'origine de ce pic, est significativement réduite. Le deuxième pic caractéristique du maximum d'hydratation de l'alite est peu modifié en présence de C_3A -gypse dans les conditions de l'expérience. En ce qui concerne le troisième pic, caractéristique de l'hydratation de l'aluminate tricalcique après épuisement du sulfate, il intervient beaucoup plus tard dans le mélange expérimental ce qui traduit un ralentissement de la formation de l'ettringite. L'intensité maximale de ce pic est fortement modifiée : elle est nettement plus faible expérimentalement que dans le cas du flux thermique simulé. Il est donc clairement établi que les ions et hydrates issus de l'hydratation de l'alite ralentissent la vitesse de formation des phases AFm en présence de gypse et aussi celle de l'ettringite, les mécanismes à l'origine des ces ralentissements sont cependant encore à déterminer.

Minard a réalisé ces études sur des mélanges de grains monophasiques (C_3S - C_3A -gypse), or le ciment est composé de grains polyphasiques (C_3S - C_3A - C_4AF). Le mélange de phases pures pose souvent des problèmes de reproductibilité du fait que les mélanges sont moins homogènes. Par exemple la Figure 29 présente deux évolutions différentes de flux de chaleur en fonction du temps, d'un même mélange 76%alite-17% C_3A -3%gypse-4% portlandite dans l'eau, à $L/S=0,42$.

Il apparaît donc nécessaire de ne pas travailler sur des mélanges de phases pures mais sur des clinkers composés de grains polyphasiques.

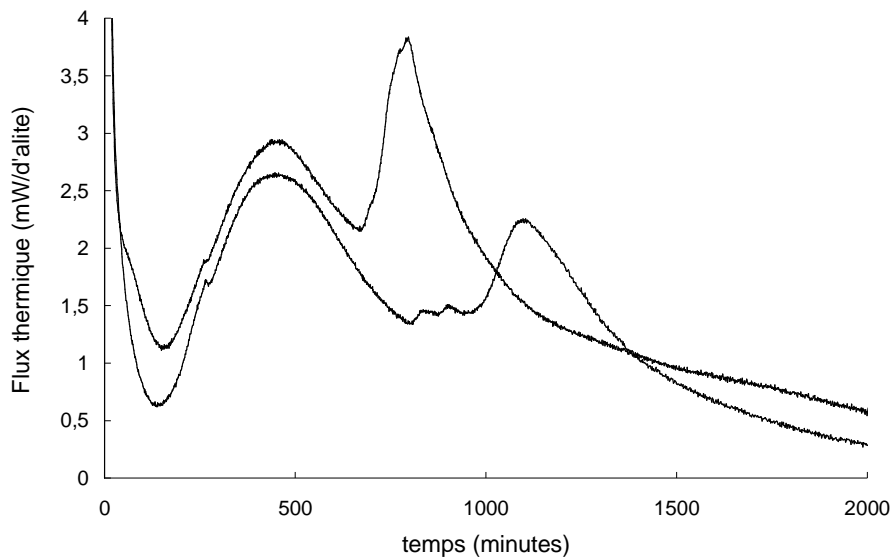


Figure 29 : Evolutions temporelles des flux thermiques obtenus lors de l'hydratation de mélange 76%alite-17% C_3A -3%gypse-4% portlandite dans l'eau à $L/S=0,42$.

Après cet état des lieux concernant l'hydratation des phases pures du ciment et de leurs mélanges il convient de s'intéresser à la notion d'optimum de sulfatage, problématique à la base de cette étude.

II.6.1. Etat des connaissances sur l'optimum de sulfatage

Un sulfatage optimum est généralement réalisé pour chaque ciment. Il correspond à une échéance donnée à la variation des résistances en compression avec le taux de sulfate qui passe par un maximum. Ce maximum de résistance se décale vers les plus hautes teneurs en SO_3 avec le temps d'hydratation. Le choix de l'optimum de sulfatage est un compromis pour de bonnes propriétés mécaniques à 1 et à 28 jours.

Diverses études [1, 3, 67] ont été réalisées pour tenter de déterminer les origines de l'optimum de sulfatage. Deux hypothèses ressortent, l'optimum de sulfatage dû à un effet cinétique (Lerch [3]) et/ou à un effet microstructural (Hawkins [67]).

L'hypothèse cinétique suppose que l'optimum de sulfatage s'observe lorsqu'il y a simultanément entre le pic d'accélération d'hydratation des silicates et le pic de dissolution des aluminates/précipitation des AFm, consécutive à la fin de consommation des sulfates. Compte tenu de la forte exothermicité de l'hydratation du C_3A en AFm, la simultanéité de ces phénomènes serait susceptible de thermo-activer l'hydratation des phases silicates et d'améliorer les résistances mécaniques du fait de l'augmentation du degré d'hydratation à une échéance donnée.

Dans le cas où la quantité de sulfate introduite dans le système est inférieure à la quantité optimale, on dit que le système est *sous sulfaté*, la fin de consommation du sulfate de calcium intervient avant le pic d'accélération de l'hydratation de l'alite (Figure 30), la pâte se raidit et n'est plus malléable. L'ajout de sulfate de calcium permet de rendre la pâte malléable.

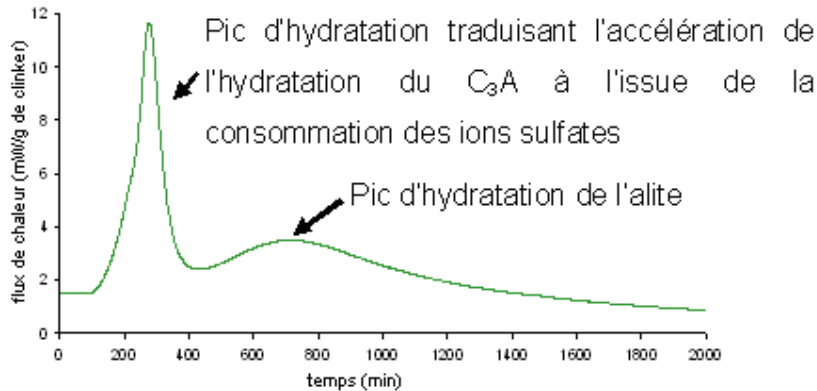


Figure 30 : Evolution du flux thermique d'un ciment dans le cas *d'un sous sulfatage*, le pic d'hydratation de C_3A en AFm intervient ici avant l'accélération de l'hydratation de l'alite.

Dans le cas où le pic d'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium et le pic d'accélération de l'hydratation du C_3S sont simultanés (Figure 31), la chaleur dégagée par l'hydratation du C_3A thermoactiverait l'hydratation du C_3S , et ainsi améliorerait les résistances mécaniques.

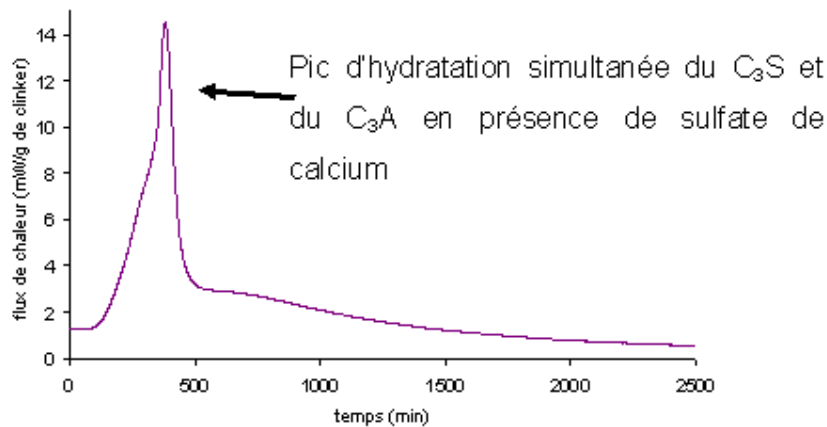


Figure 31 : Evolution du flux thermique d'un ciment dans le cas d'un sulfatage provoquant la quasi simultanité de l'hydratation de C_3A en AFm et l'accélération de l'hydratation de l'alite.

Dans le cas où la quantité de sulfate introduite dans le système est supérieure à la quantité optimale, on dit que le système est *sur sulfaté*, la fin de consommation des sulfates intervient

après le pic d'accélération de l'hydratation des silicates (Figure 32), le système, ne bénéficiant pas de la thermo-activation due à la simultanéité des phénomènes décrit plus haut, se retrouverait avec un avancement plus faible et par conséquent une quantité d'hydrates précipitée moindre et des résistances plus faibles.

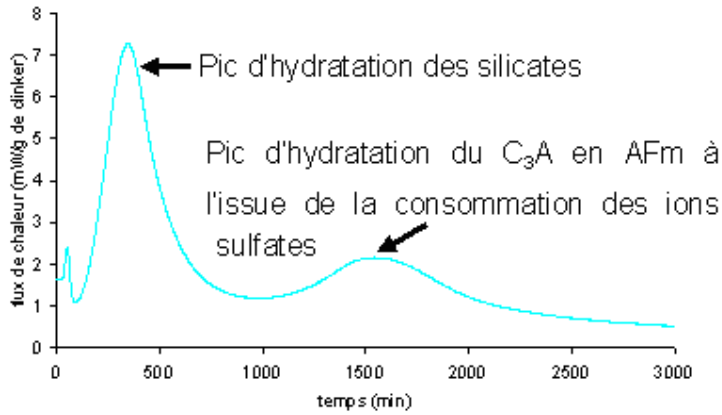


Figure 32 : Evolution du flux thermique d'un ciment dans le cas d'un *sur sulfatage*, le pic d'hydratation de C₃A en AFm intervient ici après le pic d'accélération de l'hydratation de l'alite.

L'hypothèse microstructurale, quand à elle, suppose que l'optimum de sulfatage à une échéance donnée coïncide à la teneur en sulfates nécessaire pour former la quantité d'ettringite correspondant exactement à l'espace poreux laissé par les C-S-H. Une quantité inférieure laisserait une plus grande porosité donc une résistance mécanique moindre, une plus grande quantité provoquerait une fissuration due à la croissance de l'ettringite dans un espace confiné.

Le Tableau 1 résume ces phénomènes à une échéance donnée, c'est-à-dire pour une même quantité de C-S-H formés :

SO ₃ < optimum	SO ₃ = optimum	SO ₃ > optimum
V _{ettringite} < V _{poreux C-S-H} Formé à une échéance	V _{ettringite} = V _{poreux C-S-H} Formé à une échéance	V _{ettringite} > V _{poreux C-S-H} Formé à une échéance
Espaces vides diminuent les résistances mécaniques	Les résistances mécaniques sont maximales	Les microfissures altèrent les résistances mécaniques

Tableau 1 : Récapitulatif de l'hypothèse microstructurale émise par Hawkins [68]

Ces différentes hypothèses montrent l'importance de réaliser une étude complète de l'évolution de l'hydratation, de la microstructure et des résistances mécaniques du ciment en fonction du taux de sulfate. Cela afin de déterminer les effets de premier ordre influençant l'optimum de sulfatage. Nous allons maintenant voir les principaux paramètres qui ont été identifiés comme influençant l'optimum de sulfatage pour les contrôler.

II.6.2. Les facteurs influençant l'optimum de sulfatage

Les facteurs d'influence de l'optimum de sulfatage s'articulent autour de deux axes :

- les paramètres liés davantage à la physique du système. On trouve les notions de finesse et de broyabilité respectives du clinker et du gypse, ainsi que le procédé d'ajout du système de sulfatage en mélange ou par co-broyage [69].
- les paramètres liés davantage à la chimie du système : le sulfatage du système et les teneurs en phases aluminates (C_3A et C_4AF).

L'utilisation en cimenterie de combustibles de plus en plus soufrés augmente la teneur en sulfate des clinkers industriels. Le soufre va former avec les alcalins, présents dans la matière première pour la fabrication du clinker, des sulfates alcalins. Le ratio $SO_3/Alcalin$ est très souvent supérieur à 1. Si le ratio $SO_3/Alcalin$ se situe entre 1 et 2, les phases arcanite K_2SO_4 et aphaltite $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ sont prépondérantes et pour un rapport molaire $SO_3/Alcalin > 3$, la langbeinite de calcium $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ se forme préférentiellement.

Les références bibliographiques concernant l'optimum de sulfatage montrent que les sulfates alcalins du clinker [8, 10, 69] accélèrent les réactions d'hydratation de l'alite et de l'aluminate. Ils augmentent les résistances mécaniques du ciment au jeune âge (1 jour), mais diminuent les résistances du ciment à long terme (28 jours). La diminution des résistances mécaniques à long terme peut être compensée en ajoutant davantage de gypse au clinker. Cela signifie que le taux de sulfate de calcium pour lequel les résistances sont maximales est décalé vers les forts taux de sulfate avec le temps pour compenser la présence de sulfates alcalins. Dès lors il faut trouver un compromis entre les optima de sulfatages pour de bonnes propriétés mécaniques à 1 et à 28 jours.

D'autres paramètres influencent l'optimum de sulfatage tels que la température et les sels inorganiques (principalement les sels de calcium, le plus connu est le chlorure de calcium) utilisés dans le domaine de la formulation de bétons afin d'accroître leurs qualités d'usage [68].

Nous allons dans notre étude contrôler ces différents paramètres pour déterminer l'origine de l'optimum de sulfatage.

II.7. Conclusions sur l'état des connaissances

Le sulfate de calcium a un rôle important dans la régulation de la réactivité du C_3A qui évite le raidissement de la pâte de ciment. Il a été observé que le sulfate de calcium influence l'hydratation et la prise du C_3S seul. Les travaux de Bentur réalisés sur le système C_3S /gypse à long terme ont montré un optimum de résistance dans les conditions de ses expériences. Les travaux de Sauvaget, au jeune âge, ont montré que la cohésion de la pâte de C_3S hydratée augmente en fonction du taux de gypse. La conclusion importante concernant le système C_3S /gypse est que le résultat obtenu est fortement dépendant des conditions expérimentales. Comme on a pu le voir, selon que l'on travaille à un rapport massique Liquide/Solide constant ou Liquide/ C_3S constant, l'effet de dilution du gypse ou l'effet filler du gypse peut être observé. Bentur a travaillé à un rapport Liquide/Solide constant, dans ce cas l'effet de dilution du gypse peut être observé. Sauvaget quand à lui a travaillé à un rapport Liquide/ C_3S constant, l'effet filler du gypse peut être observé. Pour faire la part des choses entre l'effet spécifique du sulfate de calcium, l'effet dilution et l'effet filler du gypse, et voir s'il existe un optimum de sulfatage, je vais étudier le système le plus simple C_3S /gypse. Tout d'abord une étude sera menée au jeune âge sur l'influence de la concentration de sulfate de calcium sur l'hydratation et la cohésion de la pâte du C_3S hydratée. Les mesures d'avancement de l'hydratation seront faites par calorimétrie et l'évolution mécanique par rhéométrie. Les expériences seront réalisées avec des solutions sous-saturées par rapport au sulfate de calcium, ainsi il ne sera pas question d'effet de dilution ou d'effet filler comme cités ci-dessus. Il sera possible d'étudier l'effet de la concentration du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques de la pâte de C_3S .

D'autre part une étude sera menée à plus long terme pour vérifier l'existence de l'optimum de sulfatage. Pour cela, l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les résistances en compression de la pâte de C_3S hydratée sera menée à L/S et L/C constants. Il sera ainsi possible d'observer l'impact de la fraction massique sur l'évolution des résistances mécaniques.

Concernant l'optimum de sulfatage dans le ciment, deux hypothèses ressortent :

- L'hypothèse cinétique qui suppose que l'optimum de sulfatage s'observe lorsqu'il y aurait simultanément entre le pic d'accélération de l'hydratation des silicates et le pic de dissolution des aluminates/précipitation des AFm. La forte exothermicité de l'hydratation du C_3A en AFm serait susceptible de thermo-activer l'hydratation des phases silicates et d'améliorer les

résistances mécaniques.

- L'hypothèse microstructurale qui suppose que l'optimum de sulfatage à une échéance donnée coïncide à la teneur en sulfates nécessaire pour former la quantité d'ettringite correspondant exactement à l'espace poreux laissé par les C-S-H.

Dans les deux cas, l'origine de l'optimum de sulfatage serait reliée au système C_3A /sulfate de calcium. D'ailleurs, beaucoup de paramètres influençant l'optimum de sulfatage sont susceptibles d'influencer le système C_3A /sulfate de calcium.

Ce serait donc l'influence de l'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium sur l'hydratation du C_3S qui serait à l'origine de l'optimum de sulfatage. Il est aussi généralement observé que l'effet du sulfate de calcium sur l'hydratation du C_3S n'est pas le même en présence de C_3A .

Ainsi, je vais travailler en seconde partie sur un système C_3S/C_3A /sulfate de calcium, système le plus simple représentatif d'un ciment Portland. Nous prendrons soin de contrôler tous les paramètres influençant l'optimum de sulfatage. L'étude sera menée sur deux ciments, un ciment au semi-hydrate et un ciment au gypse. Ces ciments seront composés de clinker biphasique (85% de C_3S / 15% de C_3A) cobroyé avec 1% de SO_3 en semi-hydrate et 1% de SO_3 en gypse. Les distributions granulométriques des deux ciments seront les mêmes, il sera donc possible de comparer leur réactivité. Dans les deux cas, seule la teneur en sulfate de calcium dans le système sera variée. Les expériences seront réalisées en conditions isothermes à $T=23^\circ C$, cela permettra également de vérifier l'hypothèse de la thermoactivation de l'hydratation du C_3S qui ne devrait pas avoir lieu dans ces conditions. Aussi pour faire la part des choses entre modifications cinétiques et modifications microstructurales, une étude complète sera réalisée de l'influence du taux de sulfate de calcium sur l'hydratation, la microstructure et les propriétés mécaniques du ciment. Le chapitre suivant décrit la méthodologie adoptée dans l'étude des différents systèmes.

Deuxième partie

Méthodologie

III. Méthodologie

La température a été maintenue constante à 23°C durant toutes les expériences.

L'évolution temporelle de l'hydratation et des propriétés mécaniques des matériaux étudiés a été divisée en deux étapes :

La première, « le jeune âge » débute dès la fin du gâchage jusqu'à un jour

La seconde correspond à "l'état durci" à 3 et 28 jours de cure

Les conditions opératoires ont été déterminées afin d'obtenir une bonne reproductibilité des expériences (annexe § IX et § X.2.1.1). La préparation des éprouvettes pour les tests de compression était la même pour les deux systèmes étudiés :

Le ciment ou C₃S a été mélangé avec le sulfate de calcium. Après l'ajout de l'eau dans le mélange de poudre, la pâte a été gâchée une fois pendant 1 minute à l'aide d'un malaxeur à vitesse contrôlée. Un gramme de la pâte a été placé dans le calorimètre et le reste a été utilisé pour confectionner neuf éprouvettes cylindriques de 11 mm de hauteur et 6 mm de diamètre à l'aide d'un moule spécialement conçu. Le moule rempli a été conservé 2 jours dans un dessiccateur contenant de l'eau et fermé afin d'être dans une atmosphère à 100% d'humidité relative. Les éprouvettes ont été placées dans des solutions saturées de chaux jusqu'aux essais de compression. Les éprouvettes cassées ont été lavées avec de l'acétone pendant 15 minutes pour le système C₃S/gypse et ont été imbibées pendant une semaine dans de l'isopropanol pour le ciment au semi-hydrate.

III.1. Caractéristiques au jeune âge

Au jeune âge, les propriétés des pâtes ont été suivies en continu et en conditions isothermes par différentes méthodes. L'avancement de l'hydratation a été suivi par calorimétrie isotherme par la mesure du flux de chaleur instantané dégagé par la réaction qui est proportionnel à sa vitesse (annexe X.1.2).

Dans le cas du système C₃S/gypse, les propriétés mécaniques ont été évaluées par rhéométrie dynamique qui donne accès au module élastique du matériau (annexe X.1.1). Un suivi ionique des solutions a été réalisé par ICP-OES (annexe X.1.3). Pour ces techniques, les échantillons ne nécessitent aucune préparation particulière.

Dans le cas du ciment, l'avancement de l'hydratation du C₃S et du C₃A a été déterminé par analyse DRX in-situ (annexe X.1.4). Cette technique permet de suivre l'hydratation d'un même échantillon de ciment introduit dans un tube capillaire, au cours du temps. La pâte de ciment est préparée selon le même mode opératoire que les éprouvettes préparées pour les

tests de compression. La pâte de ciment est introduite après gâchage à $L/S=0,5$, dans un tube capillaire (diamètre 0,7 mm) qui est scellé. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés à l'aide d'un détecteur à localisation spatiale qui permet d'enregistrer simultanément l'ensemble du diagramme. Les intensités diffractées sont accumulées pendant une demi heure puis sauvegardées dans un fichier. L'opération est renouvelée pendant 24 à 48 heures. L'analyse quantitative des phases présentes est faite par la méthode de Rietveld (annexe X.1.5) à l'aide du logiciel TOPAS [70, 71].

III.2. Caractéristiques à l'état durci

A l'état durci, les propriétés mécaniques ont été évaluées par la mesure de la résistance à la compression. La mise en œuvre des mini-éprouvettes et d'une presse spécialement adaptée, développées au laboratoire, a permis de faire de telles mesures dans de bonnes conditions sur des pâtes pures de ciment et de silicate tricalcique (annexe X.2.1). Les éprouvettes sont écrasées avec une vitesse d'augmentation de contrainte constante égale à $1 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{-1}$. Les mesures de porosité et de degré d'hydratation ont été faites sur les échantillons ayant subi des tests de compressions puis déshydratés. La porosité des échantillons a été étudiée par porosimétrie à intrusion de mercure (PIM) (annexe X.2.3). La PIM est une méthode classique d'estimation de la porosité et est largement utilisée dans les laboratoires des sociétés cimentières, elle permet de déterminer le volume des pores supérieur ou égal à 3nm. Cette méthode est limitée, elle ne permet pas de déterminer la porosité totale, de plus si on est en présence de pores capillaires dont la taille d'entrée est inférieure à 3 nm, le mercure ne pénètre pas ce volume poreux. Nous avons également évalué quantitativement la porosité des échantillons par analyse d'images obtenues en microscopie d'électrons rétrodiffusés. En même temps, la microstructure des échantillons à 3 et 28 jours a pu être observée.

Les tests de compression peuvent créer des fissures au niveau de la pâte, pour vérifier que ces fissures ne fausse pas les mesures de porosité, on a comparé l'évolution de la porosité mesurée par PIM sur des éprouvettes ayant subi et n'ayant pas subi de test de compression (annexe X.3). Il a été montré que la présence des fissures provenant des tests de compression ne change pas les valeurs du volume poreux mesurées par PIM.

Dans le cas du système C_3S /gypse, l'avancement de l'hydratation a été estimé au moyen d'une méthode gravimétrique qui permet d'analyser simplement une quantité importante d'échantillons sans préparation particulière. L'appareil utilisé est le Nietsch STA- 449 C. Les analyses thermogravimétriques sont effectuées à une vitesse de montée de température de

10°C/minute sous flux d'azote. Le degré d'hydratation du C₃S est déterminé en considérant la perte de masse associée à la déshydratation de la portlandite (Ca(OH)₂) entre 500°C et 550°C (annexe X.2.2.1).

Dans le cas du ciment, le degré d'hydratation du C₃S et du C₃A à une échéance a été déterminé par analyse DRX. L'analyse est faite sur un échantillon de ciment qui a été séché, broyé et tamisé à 63µm pour l'analyser sous forme de poudre. La quantification des phases est faite par la méthode Rietveld. L'avantage de cette mesure est qu'elle permet de déterminer le degré d'hydratation du C₃S et du C₃A indépendamment, ce qui n'est pas possible ou difficile par ATG et par calorimétrie.

Le Tableau 2 présente les expériences réalisées sur les différents systèmes.

	Au jeune âge			A long terme				
	Mesure cohésion de la pâte	Avancement hydratation	Flux de chaleur	Degré d'hydratation		Mesure porosité		Rc
Techniques expérimentales	rhéométrie	DRX in-situ	calorimétrie	ATG	DRX ex-situ	pim	analyse d'image MEB	
C ₃ S/gypse	X		X	X		X		X
C ₃ S/C ₃ A/Semi-hydrate		X	X		X	X	X	X
C ₃ S/C ₃ A/Gypse			X		X			X

Tableau 2 : Récapitulatif des expériences qui seront réalisées sur les différents systèmes.

III.3. Les matériaux utilisés

III.3.1. Le C₃S

Le C₃S triclinique utilisé dans cette étude a été synthétisé par Lafarge Centre de Recherche à partir de mélanges pures de CaCO₃ et SiO₂. La synthèse du C₃S est décrite en annexe VIII.1. La distribution granulométrique du C₃S est présentée Figure 33. La distribution de la taille des grains est bimodale et la valeur D50 est égale à 14,5 µm.

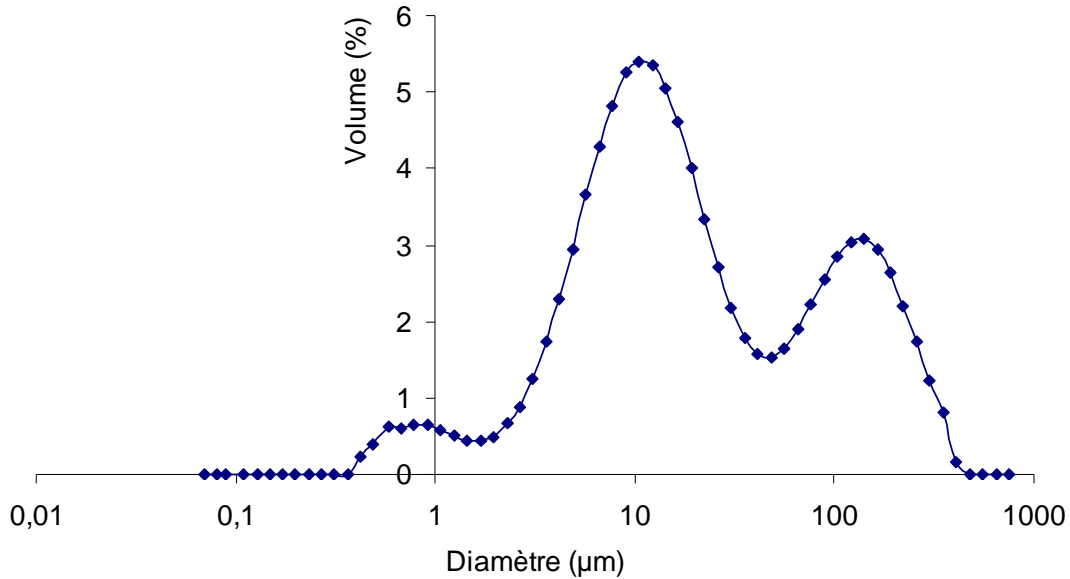


Figure 33 : Répartition granulométrique en volume du C_3S triclinique mesurée par granulométrie laser. La distribution des grains est bimodale et la valeur D50 est égale à 14,5 μm .

III.3.2. Clinker biphasique co-broyés avec du gypse et du semi-hydrate

Le ciment est réalisée à partir d'un clinker biphasique contenant $\sim 85\%$ en masse de C_3S et 15% en masse de C_3A . Le clinker biphasique a été divisé en deux lots. Une partie du lot a été co-broyée avec du gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et l'autre partie avec du semi-hydrate ($\text{CaSO}_4, 0,5\text{H}_2\text{O}$), à raison de 1% en SO_3 . Le clinker biphasique permet de se rapprocher des conditions réelles puisqu'il est composé de grains polyphasiques.

L'étude du ciment au gypse et du ciment au semi-hydrate permet d'étudier l'influence de la nature du sulfate de calcium [47] sur l'optimum de sulfatage.

La fabrication des deux ciments, ciment au semi-hydrate et ciment au gypse, est décrite en annexe VIII.2 et VIII.3.

Le Tableau 3 décrit le pourcentage des phases présentes dans les ciments au gypse et au semi-hydrate déterminé à partir de l'analyse du diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld, l'erreur relative de la mesure est estimée à 3% de la valeur.

DX Rietveld	C ₃ S/C ₃ A avec gypse	C ₃ S/C ₃ A avec Semi-Hydrate
Alite monoclinique %	80,6	80,6
Belite %	2,8	3,3
Aluminate tricalcique cubique %	13,2	13,1
Chaux CaO %	0,3	0,3
Portlandite Ca(OH) ₂ %	0,6	0,6
Calcite %	0,6	0,4
Gypse %	1,4	0,0
Semi-hydrate %	0,1	1,1
Anhydrite %	0,2	0,1

Tableau 3 : Pourcentages des phases présentes dans les ciments au gypse et au semi-hydrate déterminés par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction des rayons X.

Les phases majoritaires obtenues sont bien l'alite (80%) et l'aluminate tricalcique (13,2%). Il y a environ 3% de bélite dans les deux ciments. La présence de la bélite est inévitable puisque durant la cuisson c'est d'abord la bélite qui apparaît puis elle réagit avec la chaux (CaO) avec la montée en température pour donner l'alite et il est presque impossible d'obtenir 100% d'alite. Le pourcentage de SO₃ en gypse et en semi-hydrate dans le ciment avait été fixé à 1%, ce qui est à peu près vérifié puisqu'il y a 0,95% de SO₃ en gypse (~1,4% de gypse) et 0,98% de SO₃ en semi-hydrate (~1,1% de semi-hydrate). Par la suite la quantité de sulfate de calcium ajouté au ciment sera présentée sous forme de pourcentage de SO₃. La comparaison de la réactivité des ciments ne peut se faire que si la distribution granulométrique des ciments est la même. Comme le montre la Figure 34, la distribution granulométrique des deux ciments est similaire et se situe entre 1 et 100 microns. L'étude comparative des deux ciments sera ainsi possible.

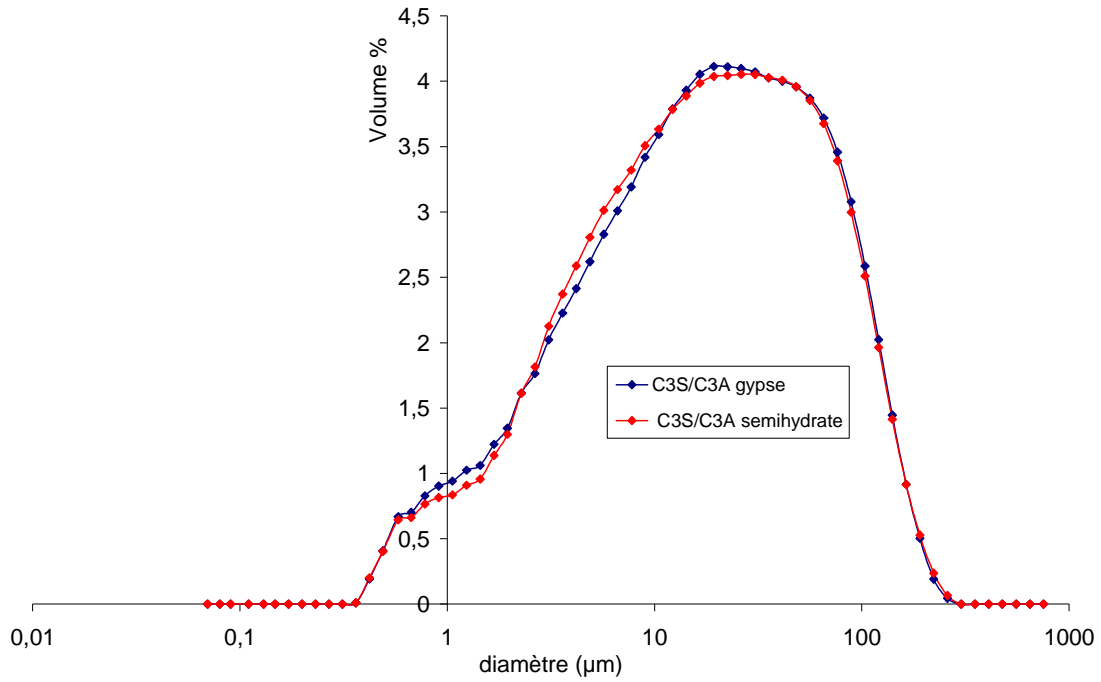


Figure 34 : Distributions granulométriques des ciments au gypse et au semi-hydrate mesurées par granulométrie laser. La distribution granulométrique des deux ciments est similaire et la valeur D50 est égale à 16,7 µm.

Troisième partie

Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du C₃S

IV. Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du C₃S

Ce chapitre est divisé en deux parties, nous verrons tout d'abord l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation du C₃S dans les premières heures puis après 3 et 28 jours de cure. Nous nous intéresserons ensuite à l'influence du sulfate de calcium sur la germination et le mode de croissance des C-S-H. Dans la deuxième partie nous nous focaliserons sur l'influence du sulfate de calcium sur les propriétés mécaniques des pâtes de C₃S. Nous verrons tout d'abord l'influence de la concentration en sulfate de calcium sur l'évolution de la cohésion de la pâte au jeune âge. Puis nous nous intéresserons à l'influence de l'ajout du sulfate de calcium sur les résistances mécaniques de la pâte de C₃S hydratée à 3 et 28 jours.

Avant et pendant la prise (au jeune âge), l'avancement de l'hydratation du C₃S et la cohésion de la pâte ont été mesurés au cours du temps à partir de mesures de calorimétrie isotherme et de rhéométrie dynamique. L'étude a été menée avec des solutions sous saturées par rapport au sulfate de calcium afin d'éviter l'effet de dilution ou l'effet filler du gypse (présenté § II.3.5.3). Les concentrations en sulfate de calcium étudiées sont 2,63 ; 6 et 12 mmol/L qui correspond à la solubilité du gypse, à température constante de 23°C et à L/S=0,4.

Pour ce qui concerne l'état durci (à long terme), il a été convenu de travailler respectivement avec un rapport L/S et L/C de 0,5 pour quantifier l'effet de dilution (L/S constant) et l'effet filler du gypse (L/C constant).

Le degré d'hydratation a alors été déterminé par Analyse thermogravimétrique (annexe X.2.2.1) et la porosité mesurée par porosimétrie à intrusion de mercure (annexe X.2.3).

Comme l'étude de Bentur [1] a montré un optimum de sulfatage entre 0 et 4% de gypse, les expériences ont été menées à des pourcentages de gypse faibles. Les pourcentages de gypse étudiés à 3 et 28 jours sont légèrement différents car il est connu que l'optimum de sulfatage est décalé vers les forts pourcentages en sulfate avec le temps.

A 3 jours, sept pourcentages de gypse ont été étudiés à L/S et L/C constant : 0 ; 0,2 ; 0,56 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 6% en masse de gypse.

A 28 jours, cinq pourcentages de gypse ont été étudiés à L/S et L/C constant : 0 ; 0,4 ; 0,73 ; 2 et 6% en masse de gypse.

IV.1. Influence du sulfate de calcium sur l'hydratation de la pâte de C_3S

IV.1.1. Influence du sulfate de calcium sur l'avancement de l'hydratation du C_3S au très jeune âge

La Figure 35 regroupe les courbes de flux thermique enregistrées lors de l'hydratation de pâte de C_3S en présence d'une quantité initiale croissante de gypse. Les courbes sont pratiquement identiques quelque soit la quantité initiale de gypse et se distinguent de celle du témoin (hydratation dans l'eau). Les plus faibles pourcentages de gypse correspondent à des quantités inférieures à la solubilité du gypse, c'est-à-dire que l'hydratation a lieu dans une solution de sulfate de calcium sans gypse solide. L'effet majeur observé est donc dû à la présence des ions en solution.

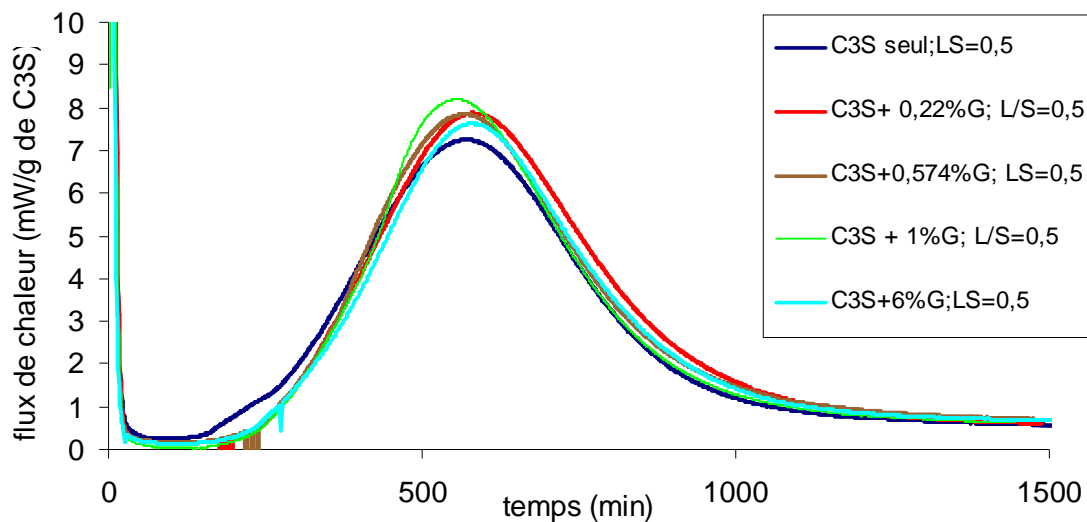


Figure 35 : Evolution du flux de chaleur au cours de l'hydratation du C_3S seul et en présence de 0,22%, 0,57%, 1% et 6% de gypse, à $L/S=0,5$.

L'évolution de l'avancement de l'hydratation du C_3S obtenu par intégration des courbes précédentes, est pratiquement identique dans des solutions de 2,63, 6 et 12 mmol/L de sulfate de calcium. Ceci est illustré sur la Figure 36 qui compare l'avancement de l'hydratation du C_3S dans l'eau et dans une solution saturée en gypse (12 mmol/L).

Durant les premières minutes, le degré d'hydratation du C_3S dans l'eau augmente légèrement

plus rapidement que celui obtenu au cours de l'hydratation dans une solution saturée de gypse. A partir de 450 minutes les courbes se croisent et le degré d'hydratation devient plus élevé pour l'hydratation dans une solution saturée de gypse.

Les résultats obtenus corroborent les résultats de Minard [14] qui a comparé, à partir des résultats de Sauvaget [50], l'évolution de l'avancement de l'hydratation du C_3S dans l'eau et dans des suspensions de gypse. On retrouve la même évolution de l'avancement de l'hydratation du C_3S dans l'eau et dans des solutions contenant différentes quantités de gypse en excès (Figure 37).

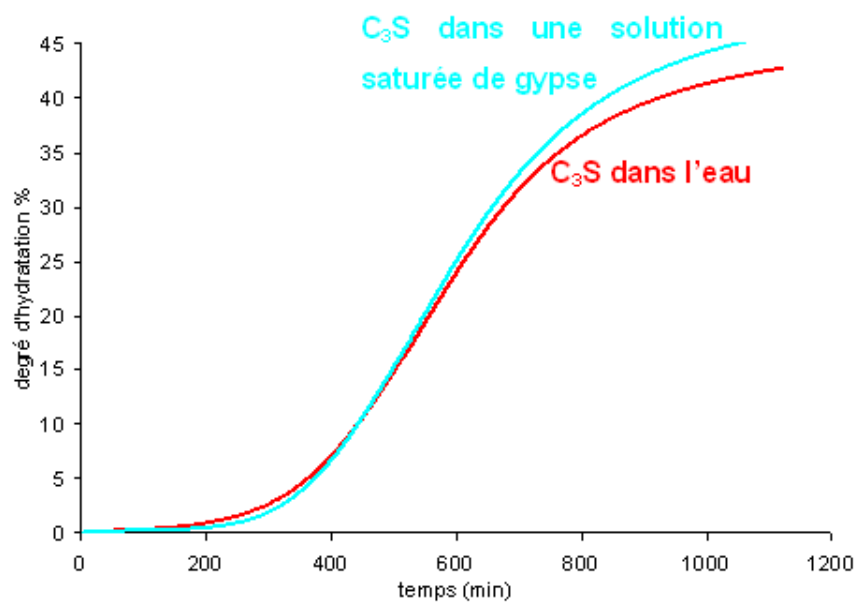


Figure 36 : Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps de C_3S hydraté dans l'eau et dans une solution saturée de gypse (12 mmol/L), $L/S=0,4$.

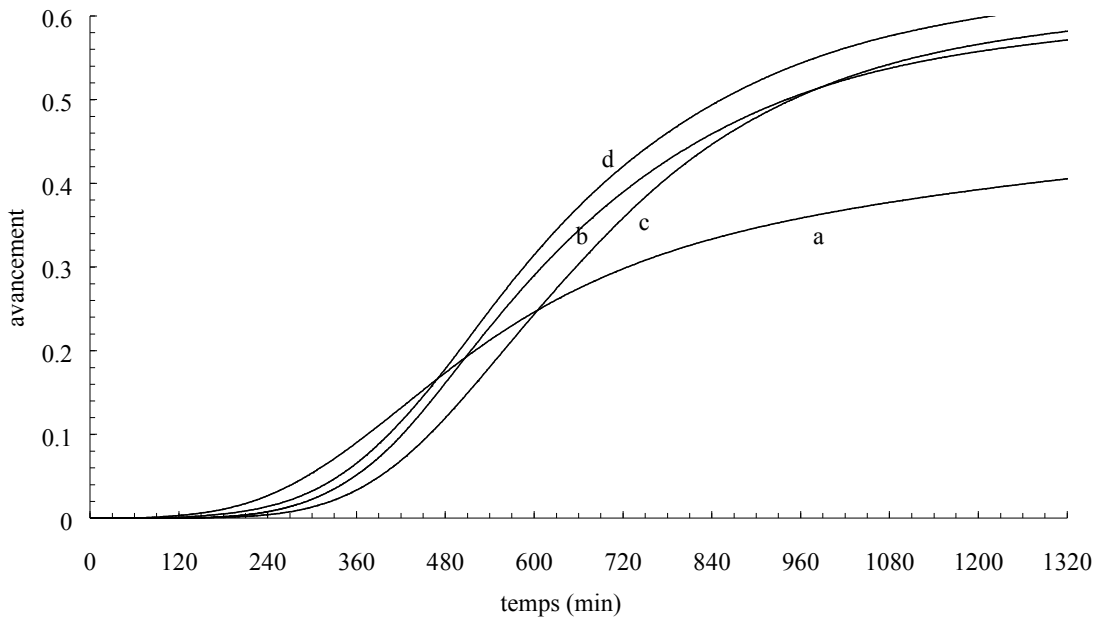


Figure 37 : Courbes d'avancement réactionnel de l'hydratation du silicate tricalcique dans des suspensions de gypse ($L/S=0,4$). a : eau (référence), b : suspension gypse 150 mmol/L (1% en masse de gypse), c : suspension gypse 250 mmol/L (1,72% en masse de gypse), d : suspension gypse 500 mmol/L (3,44% en masse de gypse).

IV.1.2. Influence du taux de gypse sur le degré d'hydratation du C_3S à 3 et 28 jours

Les Figure 38 et Figure 39 rapportent l'évolution du degré d'hydratation du C_3S mesurées respectivement après 3 et 28 jours de cure dans le cas des pâtes à L/S et L/C constant. A 3 jours, le degré d'hydratation du C_3S (Figure 38), augmente lorsque l'on ajoute du gypse puis ne varie pas avec la quantité de gypse ajouté. Les résultats obtenus confirment ceux de Bentur et Sauvaget, c'est-à-dire l'ajout de gypse augmente l'avancement de l'hydratation du C_3S d'une valeur constante quelque soit le taux de gypse. On rejoint également les résultats du paragraphe précédent où on observait que le degré d'hydratation devient plus élevé en présence de sulfate de calcium au moment où l'hydratation du C_3S est fortement ralentie.

A 28 jours, le degré d'hydratation reste constant avec l'ajout de gypse, il est environ égal à 0,8. Il est clair qu'après 28 jours, la quantité de C-S-H formé est importante, ce qui peut niveler les valeurs mesurées. Les différences observées à 3 jours d'hydratation ne sont dans ce

cas plus observées.

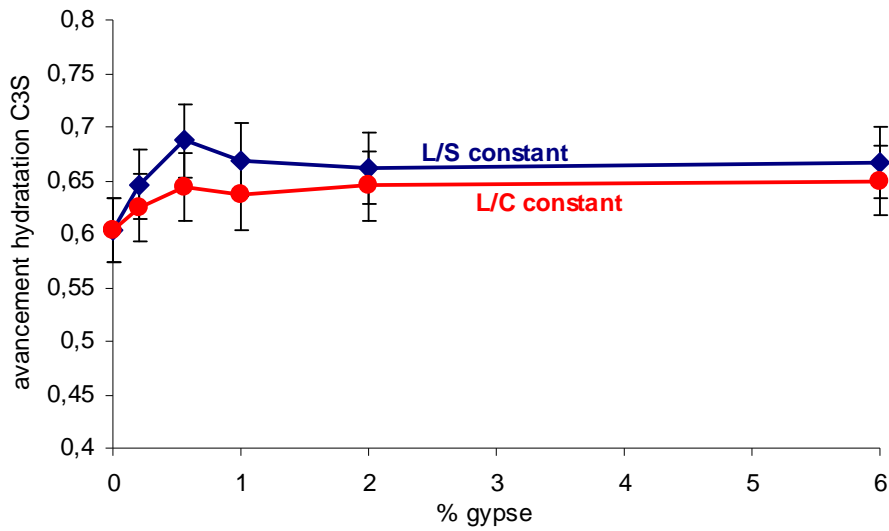


Figure 38 : Mesure à 3 jours de l'avancement de l'hydratation du C_3S en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés, à L/S et L/C =0,5.

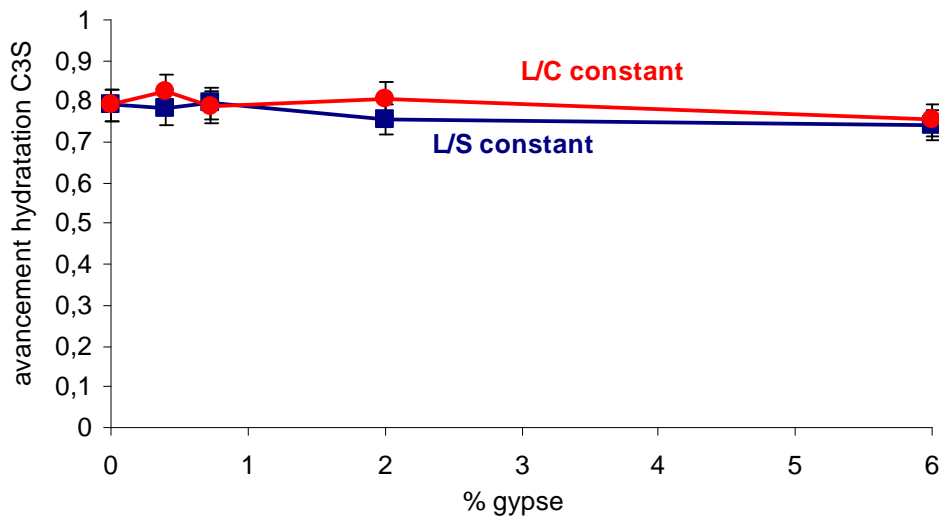


Figure 39 : Mesure à 28 jours de l'avancement de l'hydratation du C_3S en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés, à L/S et L/C =0,5.

Les mesures d'avancement d'hydratation, réalisées dans les premières heures et à long terme, montrent que l'ajout de sulfate de calcium rallonge légèrement la période avant l'accélération

de l'hydratation et augmente significativement la quantité d'hydrate formée pendant la période d'accélération de l'hydratation. Nous avons vu dans le chapitre II que l'évolution du taux d'hydratation du C₃S en fonction du temps dépend essentiellement du nombre de germes de C-S-H précipités initialement à partir de la solution sursaturée par la dissolution initiale du C₃S et du mode de croissance des C-S-H. Ainsi, la durée de la période initiale dépend du nombre de germes de C-S-H formés aux premiers instants de la réaction à partir des ions accumulés en solution. Du fait que l'accélération de l'hydratation se déroule plus tard en présence de gypse, l'ajout de sulfate de calcium diminuerait la quantité de C-S-H formée initialement [20].

L'augmentation du degré d'hydratation avec l'ajout de sulfate de calcium au cours de la période accélérée de l'hydratation peut quand à lui être attribué à la modification du mode de croissance des C-S-H.

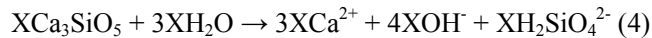
Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse de la diminution du nombre de germes de C-S-H formé, aux premiers instants de la réaction, en présence de sulfate de calcium, la quantité de germes de C-S-H précipités initialement dans l'eau et dans une solution saturée de gypse a été quantifiée au cours de l'hydratation du C₃S. D'autre part, pour estimer dans quelle mesure le sulfate de calcium modifie le mode de croissance des C-S-H, des simulations, de l'évolution du flux de chaleur obtenu au cours de l'hydratation du C₃S en présence de différents taux de gypse, ont été réalisées à partir du modèle de croissance des C-S-H développé à Dijon.

IV.1.3. Influence de la concentration du sulfate de calcium sur la germination des C-S-H

Lorsque le C₃S est mis en suspension dans l'eau, les concentrations en silicium et en calcium augmentent brusquement jusqu'à observer un pic de concentration pour le silicium. Cette augmentation est due à la dissolution pure du C₃S. Lorsque la sursaturation nécessaire à la précipitation des C-S-H est atteinte, la précipitation des C-S-H a lieu. Après ce pic, la concentration en calcium reste quasi constante quelques minutes, la vitesse de précipitation des C-S-H est trois fois plus élevée que celle de la dissolution du C₃S [27]. Les germes primaires de C-S-H sont formés durant cette période. Ensuite, la concentration en calcium augmente. Cette période correspond à la croissance des C-S-H.

La quantité de C-S-H précipitée peut être estimée à partir de la différence entre la concentration maximale en silice atteinte à la fin de la dissolution pure du C₃S et la concentration en silice avant la forte augmentation de concentration en ions calcium, qui

traduit le début de croissance des germes en tenant compte de la stœchiométrie des réactions de dissolution du C₃S et précipitation de C-S-H [20] et § II.1.1.1 :



L'influence du sulfate de calcium sur la germination des C-S-H a été étudiée lors de la mise en suspension des grains de C₃S pendant environ 30 minutes dans l'eau et dans une solution saturée de gypse, à L/S=250. Des prélèvements de la suspension d'hydratation ont été effectués après 20s, 40s, 1min, 1min20s, 1min40s, 2 min, 2min30s, 3min, 5 min, 10 min, 20min et 30min. Après filtration, la solution a été acidifiée pour éviter toute précipitation.

Les solutions ont ensuite été analysées par ICP-OES afin de déterminer la concentration en silicium et en calcium dans chaque prélèvement.

La quantité de germes initiaux de C-S-H précipités sur la surface des particules de C₃S a été obtenue, dans chaque cas, à partir de la variation de la concentration en ions silicates dans la phase liquide. Les Figure 40 et Figure 41 présentent respectivement les évolutions des concentrations en calcium et silicate en fonction du temps d'hydratation de C₃S dans une solution saturée de gypse et dans l'eau.

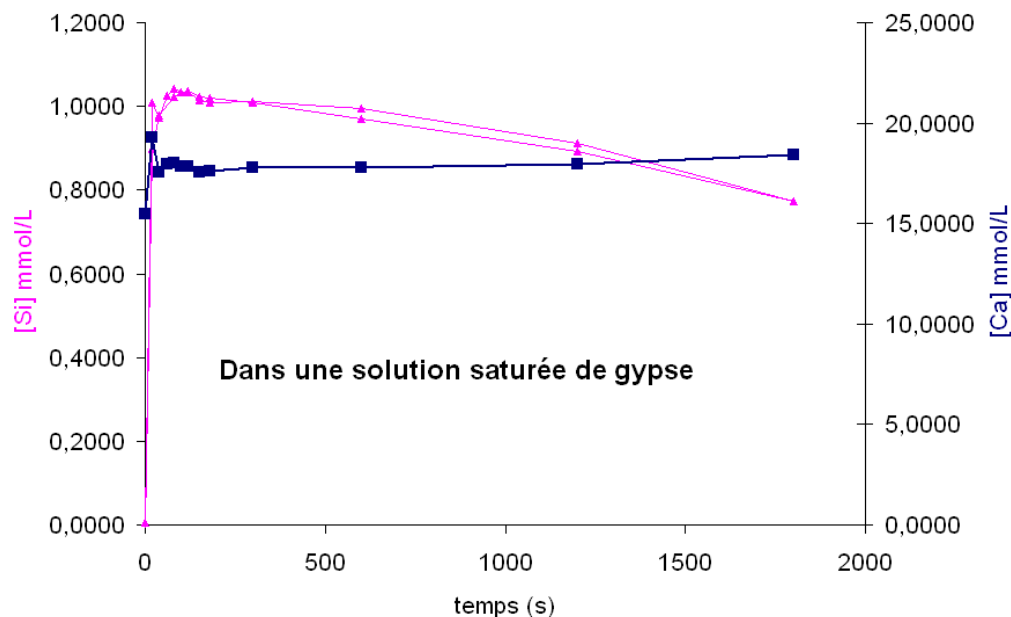


Figure 40 : Evolution de la concentration en calcium et silicate en fonction du temps, au cours de l'hydratation de C₃S dans une solution saturée de gypse, L/S=250

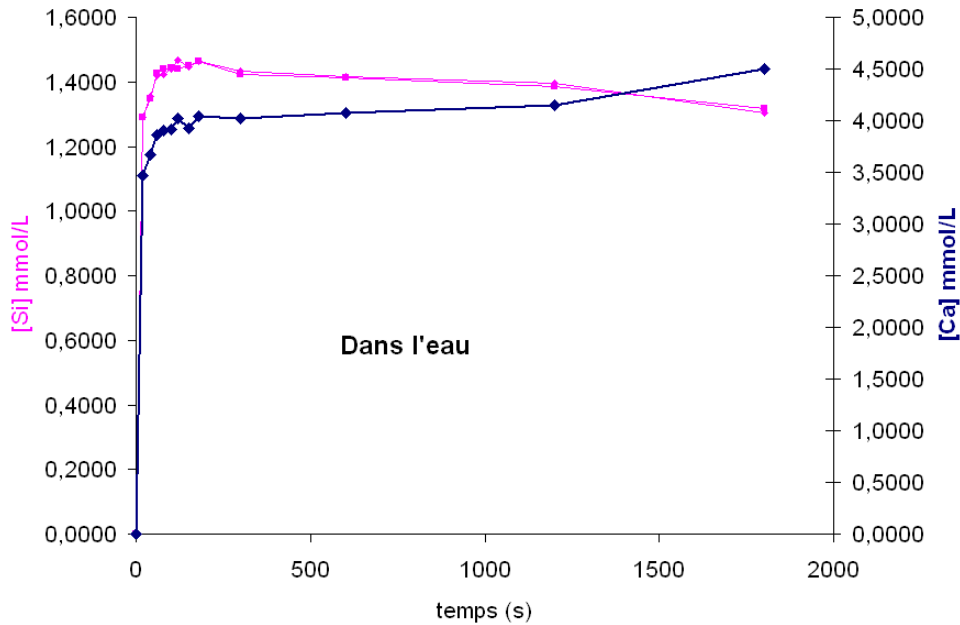


Figure 41 : Evolution de la concentration en calcium et silicate en fonction du temps, au cours de l'hydratation de C₃S dans l'eau, L/S=250

La quantité de C-S-H contenue dans les germes de C-S-H est déterminée comme suit pendant la période de précipitation initiale des CSH :

D'après (4) et (5): $n(\text{Ca}^{2+} \text{ dissout}) = n(\text{Ca}^{2+} \text{ précipité})$

$$\text{C'est-à-dire : } 3X = Y \frac{C}{S}$$

Sachant que : $[\text{SiO}_2] = \frac{(X - Y)}{V}$ avec V le volume de la solution

$$V[\text{SiO}_2] = \frac{YC}{3S} - Y$$

Ainsi,

$$n(\text{C-S-H}) = \boxed{Y = V[\text{SiO}_2] \left(\frac{C}{3S} - 1 \right)^{-1}}$$

Dans le cas des expériences réalisées dans l'eau et dans une solution saturée de gypse, les concentrations en calcium restent quasi constantes pendant 15 minutes puis $[\text{Ca}^{2+}]$ augmente au cours du temps. La quantité de germes de C-S-H formés a été calculée pendant ces 15 minutes. La quantité de C-S-H formée dans l'eau est 30 μmol et dans une solution saturée de gypse est égale à 28 μmol . Il se forme plus de germes de C-S-H dans l'eau que dans une

solution saturée de gypse ainsi que nous l'avions supposé,

On constate toujours que lorsque les îlots de croissance à la surface du C₃S sont moins nombreux, l'hydratation est accélérée plus tard mais l'avancement atteint au recouvrement des grains est plus grand [20]. C'est peut-être une des origines des croisements des courbes d'évolution du degré d'hydratation du C₃S dans l'eau et dans une solution saturée de gypse en fonction du temps malgré une très faible différence du nombre de germes de C-S-H précipités. Nous avons vu qu'en présence de sulfate de calcium, la quantité de germes de C-S-H formé diminue légèrement. Nous allons maintenant voir comment le sulfate de calcium influence le mode de croissance des C-S-H.

IV.1.4. Influence de l'ajout du sulfate de calcium sur le mode de croissance des C-S-H

L'étude de l'influence de l'ajout du sulfate de calcium sur le mode de croissance des C-S-H a été faite par la simulation des courbes de flux de chaleur au cours de l'hydratation du C₃S, à partir du modèle de croissance des C-S-H (II.1.1.4).

A titre d'illustration de la bonne adéquation entre courbe simulée et courbe expérimentale, la Figure 42 présente les courbes expérimentale et simulée du flux de chaleur obtenu au cours de l'hydratation du C₃S en présence de 0,22% de gypse à L/C=0,5. Les simulations donnent aussi de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec le degré d'hydratation du C₃S déterminé par analyse thermogravimétrique. Les courbes expérimentale et simulée du flux de chaleur obtenues au cours de l'hydratation du C₃S seul et en présence de différents taux de gypse sont présentées en annexe X.5.

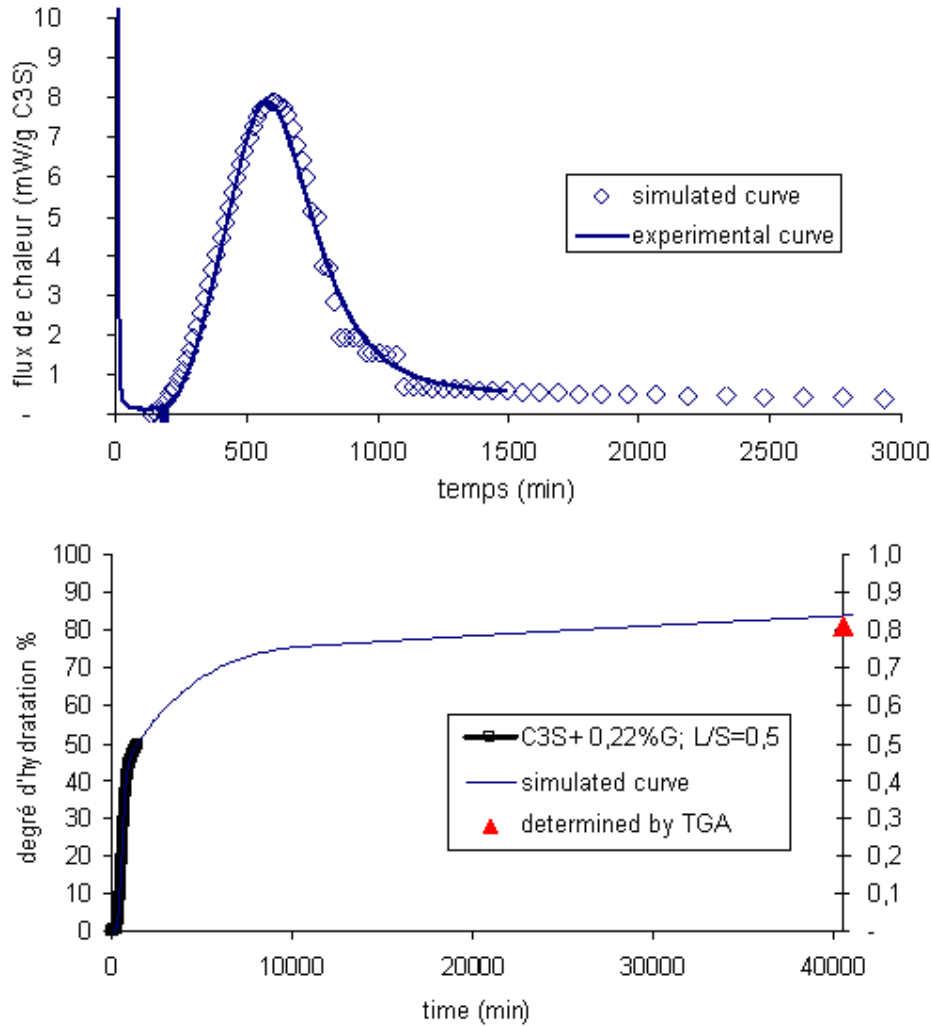


Figure 42 et Figure 43 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C_3S en présence de 0,22% de gypse à $L/C=0,5$, $23^\circ C$. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à $10\mu m$ et 30% à $150\mu m$) du C_3S , la densité de germes égale à $1,7 \cdot 10^{-5}$, la croissance parallèle égale à $6,6 \times 6$, la croissance perpendiculaire égale à 6 et l'incrément de temps $\Delta t_0 = 15mn$. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques (TGA).

On a ainsi déterminé les vitesses de croissance des C-S-H qui permettent de simuler l'évolution du flux thermique obtenu au cours de l'hydratation des pâtes de C_3S en présence des différents pourcentages de gypse étudiés.

Les résultats obtenus Figure 44 révèlent que l'ajout d'une faible quantité de gypse augmente

les vitesses de croissance parallèle et perpendiculaire jusqu'à environ 0,56% de gypse. Ensuite, l'augmentation plus importante du pourcentage de gypse n'a pas d'effet sur les vitesses de croissance qui restent constantes en fonction du pourcentage de gypse.

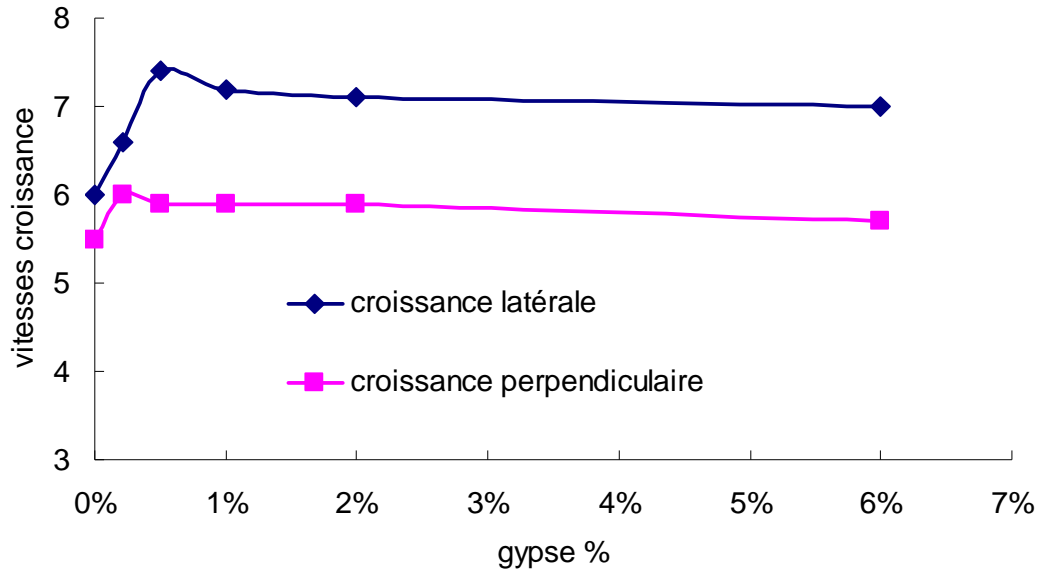


Figure 44 : Evolution des vitesses de croissance en fonction du pourcentage de gypse utilisées pour les simulations des courbes de flux enregistré au cours de l'hydratation de C_3S , à 25°C et à L/C constant.

IV.1.5. Conclusion

L'ajout de sulfate de calcium ne donne pas lieu à une accélération précoce de l'hydratation du C_3S mais augmente la quantité d'hydrate formée pendant la période d'accélération de l'hydratation. Cela s'explique principalement par la modification du mode de croissance des C-S-H en présence de sulfate de calcium. L'ajout de gypse augmente de façon significative les vitesses de croissance parallèle et perpendiculaire des C-S-H.

La quantité de germes de C-S-H initialement formée est quand à elle plus petite en présence de sulfate de calcium.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, les sulfates s'adsorbent à la surface des C-S-H. Cette adsorption peut être à l'origine de la modification de la croissance des C-S-H, en présence de sulfate de calcium (II.3.4).

Nous allons maintenant voir quelles vont être les conséquences de la modification du processus de germination croissance des C-S-H sur la cohésion et les résistances en compression de la pâte de C₃S hydratée.

IV.2. Influence du sulfate de calcium sur les propriétés mécaniques de la pâte de C₃S

L'influence de la concentration en sulfate de calcium sur la cohésion de la pâte de C₃S au jeune âge a été évaluée à partir de mesure de rhéométrie dynamique. Pour l'effet du sulfate de calcium sur le comportement à plus long terme, nous avons mesuré la résistance en compression de pâtes de C₃S additionnées de différentes quantités de gypse solide et hydratées pendant 3 et 28 jours.

IV.2.1. Influence de la concentration de sulfate de calcium sur la cohésion de la pâte de C₃S au jeune âge

Cette étude rhéologique a été effectuée sur les pâtes de C₃S hydratées dans des solutions à différentes concentrations de sulfate de calcium égales à 0 ; 2,63 ; 6 et 12 mmol/L c'est-à-dire 0% ; 0,018% ; 0,041% et 0,082% de gypse. Elle a permis de mesurer le module élastique des pâtes hydratées. L'évolution temporelle du module, du gâchage jusque légèrement au-delà de la prise, mesurée pour les différentes solutions étudiées est représentée sur la Figure 45. L'augmentation du module élastique au cours du temps est d'autant plus marquée que la concentration initiale en sulfate de calcium est importante.

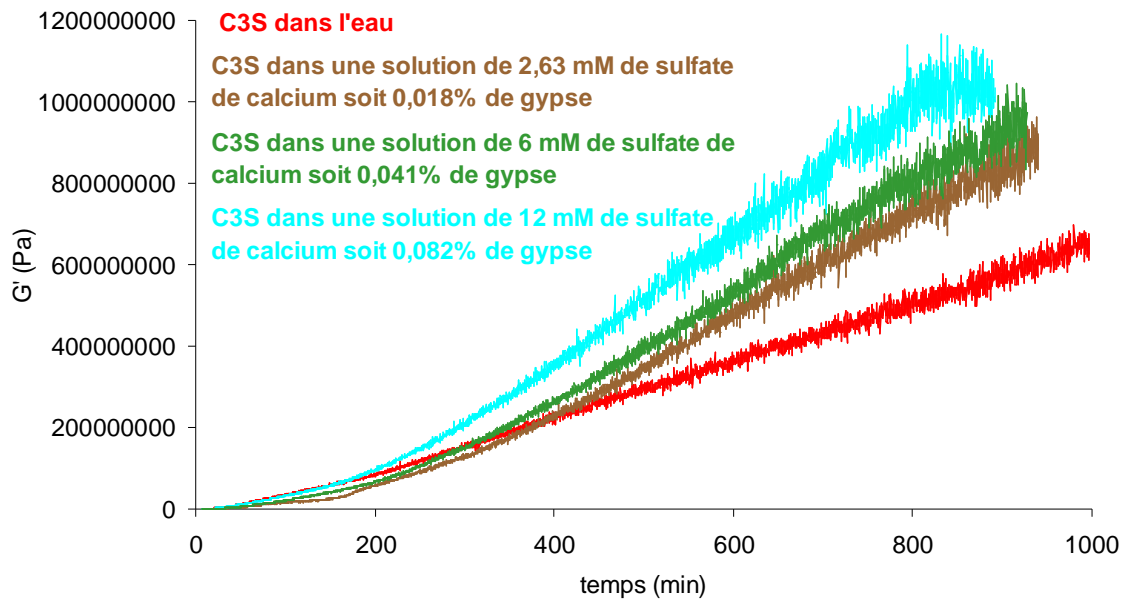


Figure 45 : Evolution du module élastique de la pâte de C_3S hydratée dans l'eau et dans des solutions de sulfate de calcium à différentes concentrations en fonction du temps. $L/S=0,4$.

A partir des mesures rhéométriques (Figure 45) et calorimétriques (Figure 36), il est possible de tracer l'évolution du module en fonction de l'avancement de l'hydratation dans les différentes solutions (Figure 46).

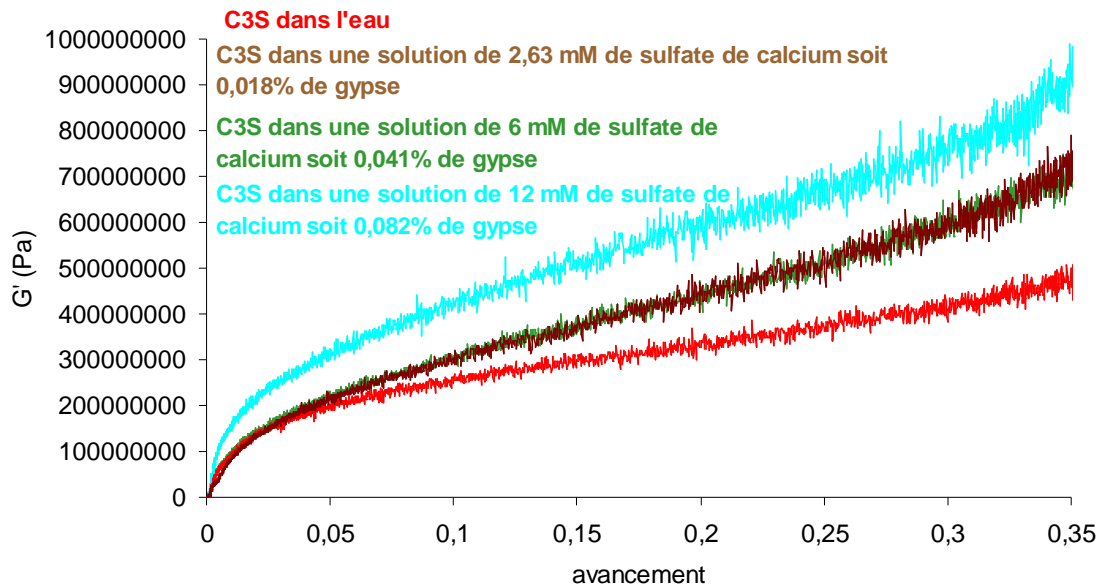


Figure 46 : Evolution du module élastique de la pâte de C_3S hydratée dans l'eau et dans des solutions de sulfate de calcium à différentes concentrations en fonction de l'avancement de la réaction.

On observe que plus la concentration en sulfate de calcium augmente, plus le module élastique est élevé pour un même degré d'hydratation. A titre d'exemple, pour un avancement de 35%, le module élastique passe de 0,5 GPa dans l'eau à 0,9 GPa dans une solution saturée de gypse soit une augmentation du module élastique de 40%. Pour une même quantité d'hydrate, la cohésion de la pâte est donc augmentée par la seule présence d'ions sulfate et calcium en solution.

IV.2.2. Influence de l'ajout du sulfate de calcium sur la porosité et les résistances mécaniques de la pâte de C_3S hydratée

Contrairement à ce qui précède, le sulfate de calcium est ici ajouté sous forme solide dans des quantités supérieures à ce qui est nécessaire pour atteindre la solubilité du gypse à l'instant initial. L'hydratation du C_3S se déroule par conséquent en présence de gypse solide c'est-à-dire des solutions saturées par rapport au gypse. L'étude est menée à L/S et L/C constant. Il sera ainsi possible d'observer l'impact de la fraction massique sur l'évolution des résistances mécaniques.

IV.2.2.1. Evolution des résistances en compression et de la porosité en fonction du taux de gypse à 3 jours de cures

Les Figure 47, et Figure 48 présentent respectivement l'évolution des résistances en compression et de la porosité des pâtes de C_3S hydraté pendant 3 jours, en fonction du pourcentage de gypse.

Concernant l'évolution des résistances en compression (Figure 47), la tendance générale de la courbe à L/C constant est une augmentation des résistances avec l'ajout de gypse.

A L/S constant, Les résistances en compression augmentent entre 0 et 0,56% de gypse puis les résistances diminuent. Un optimum de résistance est donc observé entre 0 et 1% de gypse.

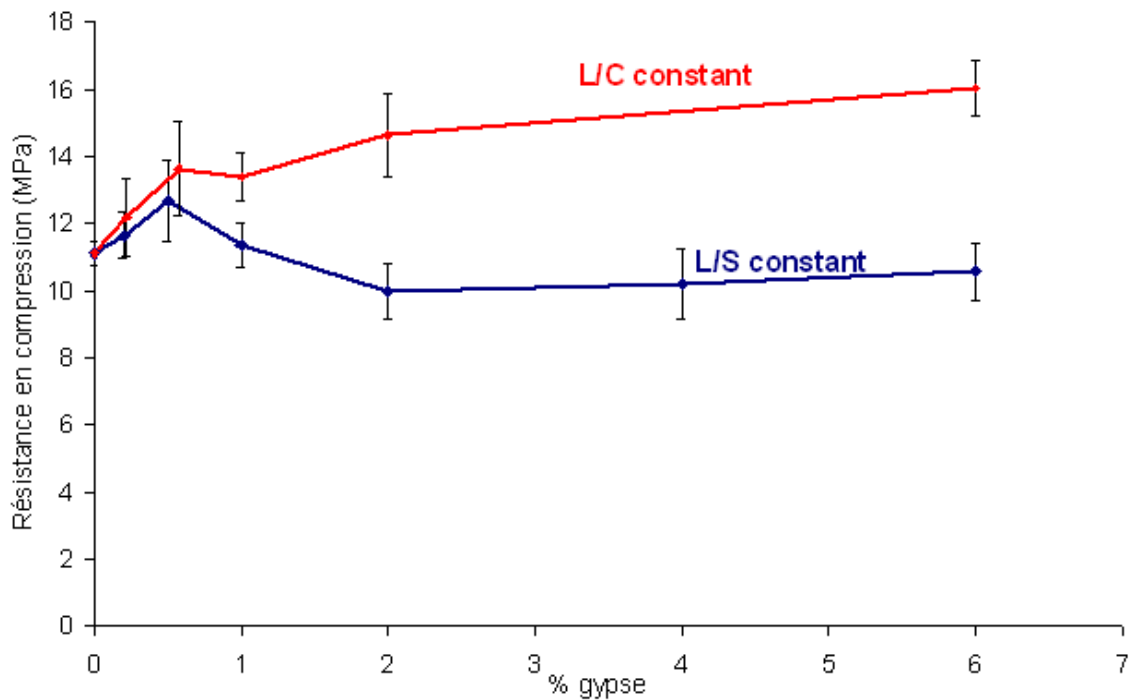


Figure 47 : Mesure à 3 jours des résistances en compression des pâtes de C_3S hydraté en fonction de différents pourcentages de gypse ajouté initialement au C_3S , à L/S et L/C =0,5.

Concernant les mesures de porosité (Figure 48), à L/S constant, la porosité mesurée diminue significativement pour les deux premiers pourcentages ajoutés, puis reste approximativement constante avec l'ajout de gypse.

A L/C constant, la porosité a tendance à diminuer avec le pourcentage de gypse. Ce résultat est cohérent avec l'évolution des résistances mécaniques.

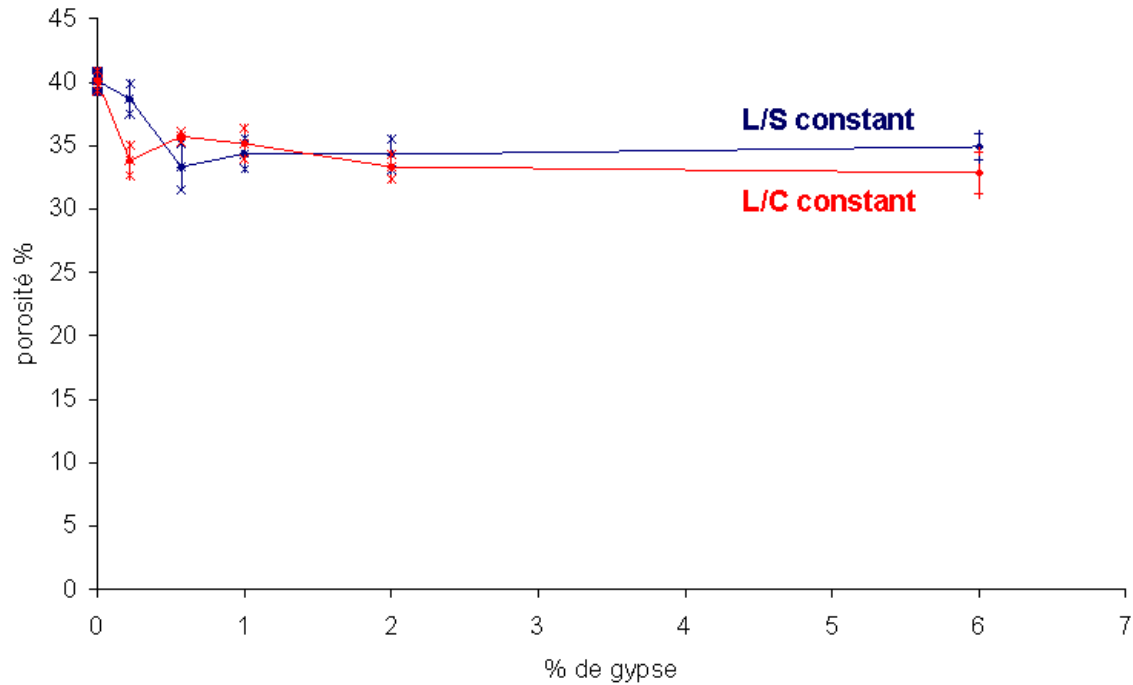


Figure 48 : Mesure à 3 jours de la porosité par PIM des pâtes de C_3S hydraté en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés, à L/S et $L/C = 0,5$.

L'évolution de la porosité suit inversement l'évolution de l'avancement de l'hydratation du C_3S (Figure 49). Ce qui veut dire que le volume poreux mesuré par PIM est comblé par les hydrates formés à un temps donné. A fraction massique constante (L/S constant), le degré d'hydratation le plus élevé et la porosité la plus faible sont obtenus pour des taux de gypse entre 0 et 1%.

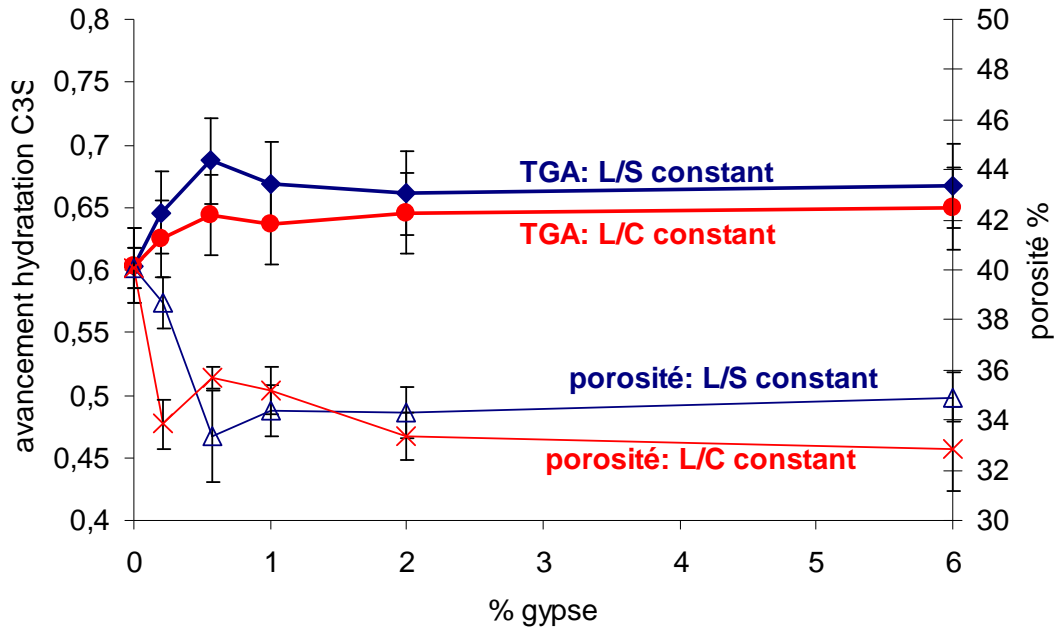


Figure 49 : Comparaison des évolutions du degré d'hydratation et de la porosité des pâtes de C_3S hydraté en fonction des différents pourcentages de gypse ajoutés à 3 jours, à L/S et L/C = 0,5.

IV.2.2.2. Evolution des résistances en compression et de la porosité en fonction du taux de gypse à 28 jours de cures

La Figure 50 et la Figure 51 présentent respectivement l'évolution des résistances en compression et du degré d'hydratation et de la porosité des pâtes de C_3S hydratées pendant 28 jours, en fonction du pourcentage de gypse ajouté. Les résistances mécaniques diminuent légèrement avec l'ajout de gypse à L/S et L/C constant. La diminution, est un peu plus marquée à L/S constant qu'à L/C constant du fait de l'effet de dilution du gypse. Elle est quasiment négligeable à L/C constant en considérant la barre d'erreur.

Le degré d'hydratation et la porosité (Figure 51) restent constants avec l'ajout de gypse. Du fait que la quantité de C-S-H formé est importante à 28 jours, la porosité est considérablement réduite, ce qui peut niveler les valeurs mesurées.

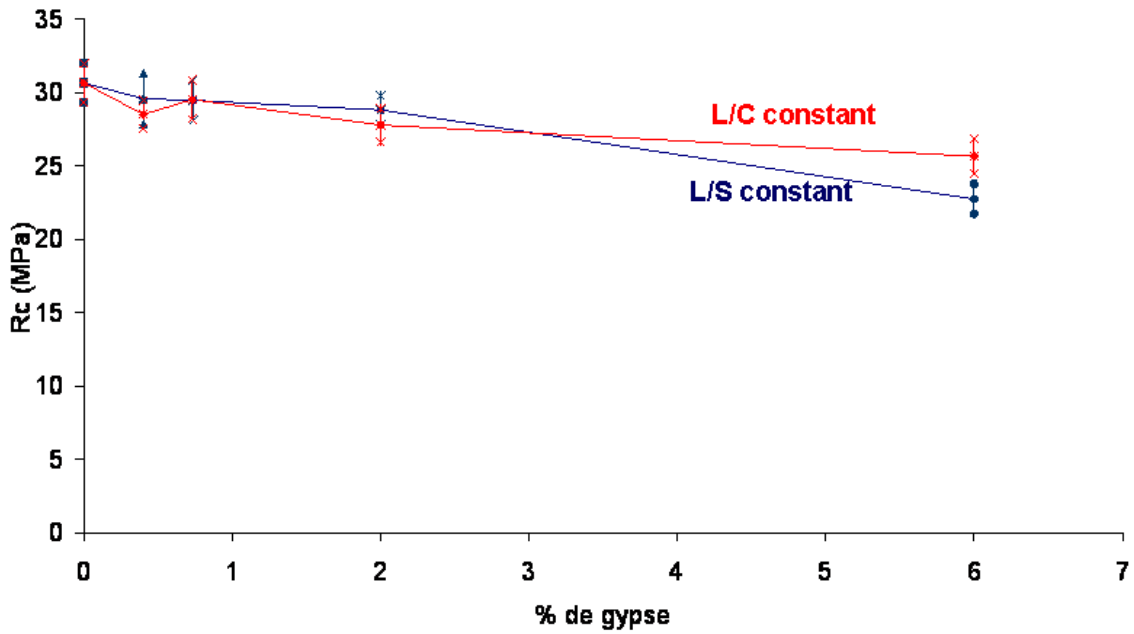


Figure 50 : Mesure à 28 jours des résistances en compression de pâtes de C_3S hydraté en fonction de différents pourcentages de gypse ajouté initialement au C_3S , à L/S et L/C=0,5.

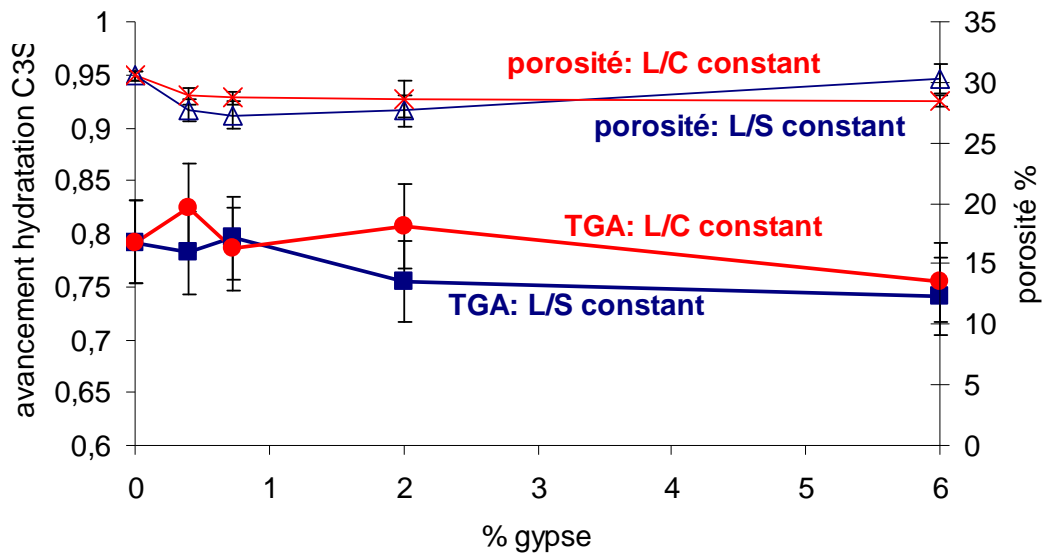


Figure 51 : Mesure à 28 jours du degré d'hydratation et de la porosité des pâtes de C_3S hydraté en fonction de différents pourcentages de gypse ajouté initialement au C_3S .

IV.2.3. Evolution des résistances en compression en fonction du degré d'hydratation du C₃S à 3 jours

L'ensemble des analyses précédentes indique que les évolutions temporelles des résistances mécaniques sont cohérentes avec celles du taux d'hydrates formés mais les résistances ne sont pas systématiquement plus importantes pour un degré d'hydratation plus important.

Afin de mieux illustrer ceci, la Figure 52 et la Figure 53 présentent l'évolution des résistances en compression en fonction de l'avancement de l'hydratation du C₃S à chaque taux de gypse, à 3 jours, à des rapports Liquide/Solide et Liquide/C₃S constants.

On observe à L/S constant (Figure 52) que les résistances mécaniques augmentent avec l'avancement de l'hydratation jusqu'à 0,56% de gypse ajouté puis, au-delà de ce pourcentage, les résistances en compression diminuent avec le taux d'hydrates formés.

A L/C constant (Figure 53), les résistances mécaniques augmentent également avec l'avancement de l'hydratation jusqu'à 0,56% de gypse ajouté, puis les résistances en compression continuent à augmenter légèrement avec le taux de gypse ajouté alors que l'avancement de l'hydratation reste constant.

Une évolution similaire est observée à L/S et L/C constants entre 0 et 0,56% de gypse, les résistances mécaniques augmentent avec l'avancement de l'hydratation. L'évolution différente est observée après 0,56%. Ainsi entre 0 et 0,56% de gypse ajouté, l'augmentation des résistances mécaniques à une échéance donnée, s'explique simplement par une quantité d'hydrates plus importante.

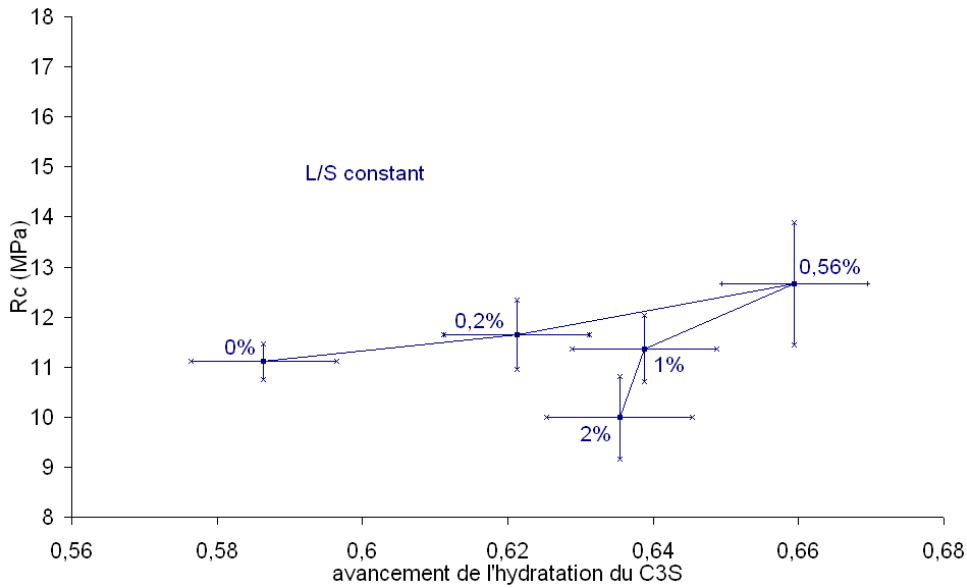


Figure 52 : Evolution des résistances en compression en fonction de l'avancement de l'hydratation du C_3S pour chaque taux de gypse à 3 jours, à L/S constant=0,5.

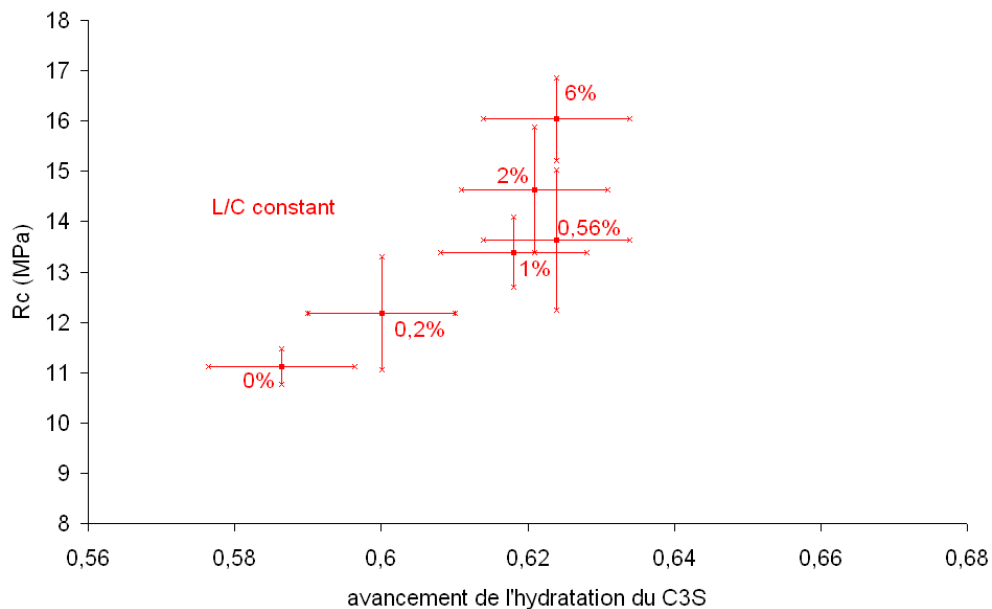


Figure 53 : Evolution des résistances en compression en fonction de l'avancement de l'hydratation du C_3S pour chaque taux de gypse à 3 jours, à L/C constant=0,5.

Il ressort de ce qui est dit dans les paragraphes et chapitres précédents que l'augmentation du degré d'hydratation du C_3S (et par conséquent des résistances en compression) avec l'ajout de gypse, est due à la modification du mode de croissance des C-S-H, qui est reliée à

l'adsorption des ions sulfates à la surface des C-S-H. Ainsi, l'adsorption des ions sulfates est un paramètre essentiel à prendre en compte dans l'évolution de l'hydratation et de la cohésion de la pâte de C₃S. Le paragraphe suivant discutera ce qui peut expliquer les évolutions mécaniques observées et tentera de les mettre en relation avec cette adsorption.

IV.2.4. Discussion sur les évolutions des résistances mécaniques

L'étude rhéologique a mis en évidence que plus la concentration en sulfate de calcium en solution augmente plus la cohésion de la pâte augmente. On sait également § II.3.4 que plus la concentration en sulfate de calcium est élevée plus l'adsorption des sulfates à la surface des C-S-H est élevée. Par conséquent, la meilleure cohésion de la pâte pour un même degré d'hydratation peut être reliée à une adsorption plus importante des ions sulfates à la surface des C-S-H.

En présence de sulfate de calcium solide, avec un rapport massique liquide sur solide (C₃S+gypse) constant, les résistances mécaniques augmentent puis diminuent à partir de 0,56% de gypse ajouté. La diminution s'explique par le fait que le gypse ajouté entraîne la dilution des grains de C₃S hydraté dans la pâte ce qui diminue la cohésion du système. L'augmentation initiale peut être reliée à l'adsorption des ions sulfates.

Nous avons noté dans le chapitre II que Barbarulo [65] et Medala [66] avait déterminé la capacité d'adsorption des sulfates par des C-S-H synthétisés à partir de chaux et de silice et Barbarulo avait également déterminé la capacité d'adsorption des sulfates par des C-S-H formés à partir de l'hydratation du C₃S. Ainsi il existe un maximum d'adsorption pour un taux d'hydratation donné qu'il est possible de calculer à partir de ces différents travaux qui conduisent à des valeurs différentes :

Travaux de Medala :

La valeur limite d'adsorption des sulfates par des **C-S-H synthétisés** a été déterminée en considérant un rapport C/S=1,48 à 20°C qui est proche de celui des C-S-H dans une pâte de ciment et la concentration en sulfate de calcium de 12 mmol/L, qui correspond à la solubilité du gypse qui est toujours atteinte dans une pâte de ciment. Cette valeur est estimée à **0,0125 mole de SO₄²⁻ par mole de C-S-H synthétisée.**

Travaux de Barbarulo :

- La valeur limite d'adsorption des sulfates par des **C-S-H synthétisés**, a été déterminé en considérant un rapport C/S=1,49 à 20°C et une concentration en sulfate de calcium de 12 mmol/L. la valeur limite d'adsorption des sulfates a été estimée à **0,025 mole de SO₄²⁻ par mole de C-S-H synthétisée**.
- la valeur limite d'adsorption des sulfates par des **C-S-H formés à partir de C₃S** à 20°C et à la concentration en sulfate de calcium de 12 mmol/L a été estimée à **0,08 mole de SO₄²⁻ par mole de C-S-H**.

A partir de ces valeurs il est possible d'estimer la quantité maximale qui peut être adsorbée par les CSH à différents taux d'hydratation. Ces calculs ont été faits à 3 jours d'hydratation avec une masse de C₃S initiale de 5g et en estimant que le degré d'hydratation du C₃S à 3 jours est de 0,65. Cette valeur correspond à la valeur moyenne du degré d'hydratation du C₃S en fonction des différents taux de sulfate, à 3 jours.

Exemple de calcul du maximum d'adsorption des sulfates en considérant la valeur limite d'adsorption des sulfates déterminée par Medala (**0,0125 mole de SO₄²⁻ par mole de C-S-H**) à 3 jours :

- Degré d'hydratation du C₃S : 65%
- Quantité de C₃S initiale : $n(C_3S) = \frac{5}{228} = 0,0219 \text{ mol}$
- Quantité de C-S-H formés : $n(C-S-H) = n(C_3S) \cdot 0,65 = 0,014 \text{ mol}$
- Quantité de sulfate adsorbé à la surface des C-S-H :
 $n(SO_4^{2-}) = 0,0125 \cdot n(C-S-H) = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- Masse gypse correspondante : $m(CaSO_4, 2H_2O) = n(SO_4^{2-}) \cdot 172 = 0,03 \text{ g}$
- Pourcentage de gypse à ajouter: $\frac{m(\text{gypse})}{m(C_3S)} = \frac{0,03}{5} = 0,6\%$

Le Tableau 4 donne le taux de gypse correspondant au maximum d'adsorption des sulfates à 3 jours qui a été déterminé à partir des valeurs limites d'adsorption des sulfates déterminées par Medala et Barbarulo.

Valeur limite d'adsorption des sulfates	0,0125 mole de SO_4^{2-} par mole de C-S-H synthétisé (valeur de Medala)	0,025 mole de SO_4^{2-} par mole de C-S-H synthétisé (valeur de Barbarulo)	0,08 mole de SO_4^{2-} par mole de C-S-H formé à partir de C_3S (valeur de Barbarulo)
% de gypse correspondant au maximum d'adsorption des sulfates à 3 jours	0,6%	1,2%	3,9%

Tableau 4 : Détermination du taux de gypse au maximum d'adsorption des sulfates à 3 jours d'hydratation calculé à partir des valeurs limites d'adsorption des sulfates déterminées par Medala et Barbarulo.

Il semble logique d'attribuer le maximum de résistance mécanique obtenu à rapport L/S constant à un maximum d'adsorption. Ainsi nos résultats seraient en accord avec les valeurs obtenues par Medala puisque le maximum de résistance est observé à 0,56% de gypse à 3 jours d'hydratation. La détermination de la capacité d'adsorption des sulfates par des C-S-H formé à partir de C_3S est difficile puisque le rapport C/S du C-S-H est estimé (à 1,7) et dans ces conditions la portlandite précipite ; il devient donc difficile de faire la part des choses. Ce qui peut expliquer que l'on retrouve le maximum d'adsorption des sulfates pour des C-S-H synthétisés.

Cependant, toujours à L/S constant, l'effet de dilution dû à l'excès de gypse introduit, qui a un effet négatif sur les résistances, peut être plus important que l'effet positif dû aux ions sulfates même pour des faibles taux de sulfates. Dans ce cas le maximum de résistance observé ne correspondrait pas au maximum d'adsorption. Celui-ci serait alors supérieur à 0,56%.

A L/C constant, les résistances mécaniques augmentent avec l'ajout de gypse quelques soit le taux de gypse, puisque la quantité de C_3S initiale ne varie pas avec l'ajout de gypse, et l'excédant de gypse comble les trous. Un changement de pente est toutefois observé aux environs de 0,56% de gypse ajouté. Pour des valeurs entre 0 et 0,56 % de gypse, les résistances mécaniques mesurées évoluent de façon similaire à L/S et L/C constant. La Figure 54 décrit les évolutions des résistances obtenues à L/S et L/C constants. Nous pouvons donc attribuer cette évolution caractéristique à l'adsorption des ions sulfates qui atteint son maximum à 0,56%. Au-delà de cette valeur se retrouvent les effets de dilution ou filler du gypse. Cette observation va aussi dans le sens des résultats obtenus par Medala en ce qui

concerne le taux d'absorption des sulfates.

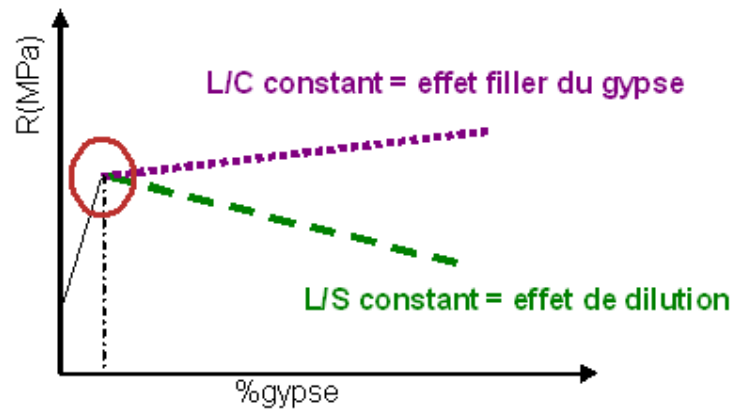


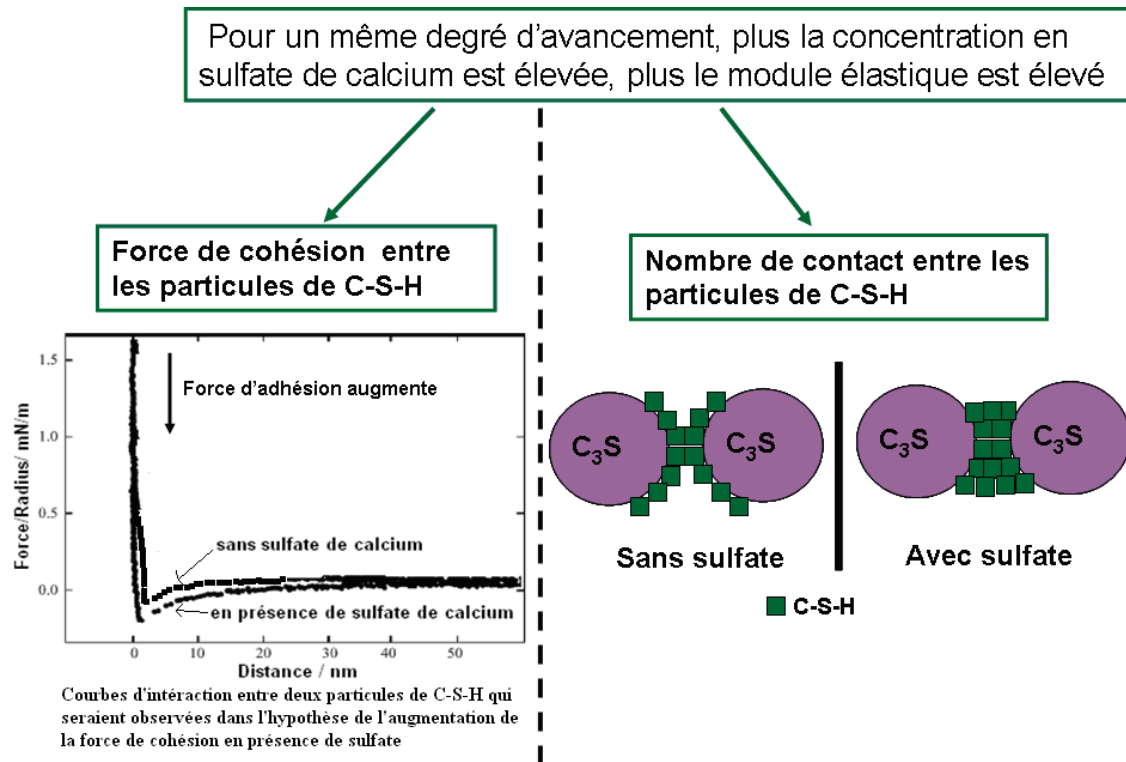
Figure 54 : Schéma de l'évolution des résistances en compression attendues à L/S et L/C constants en fonction du pourcentage de gypse.

Il est donc indéniable que l'adsorption des ions sulfates entraîne une augmentation de la cohésion des pâtes de ciment.

A 3 jours d'hydratation cette augmentation est reliée à une augmentation du degré d'hydratation à un temps donné qui peut être attribué au mode de croissance des C-S-H différent en présence d'ions sulfate, qui a été mis en évidence dans ce chapitre.

Par ailleurs, dans le cadre de l'étude rhéologique, l'augmentation de la cohésion est observée à quantité d'hydrates constante. Au très jeune âge, les grains de C₃S ne sont pas encore complètement recouverts par les C-S-H. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette augmentation de la cohésion: l'augmentation de la force de cohésion entre particules de C-S-H ou/et l'augmentation du nombre de contact entre les particules de C-S-H.

Le schéma suivant illustre ces deux phénomènes :



Medala [66] a étudié l'influence du sulfate sur la force de cohésion des particules de C-S-H, à partir d'expériences de microscopie à force atomique (Figure 55). Elle en a conclu que le sulfate diminue la force de cohésion des particules de C-S-H.

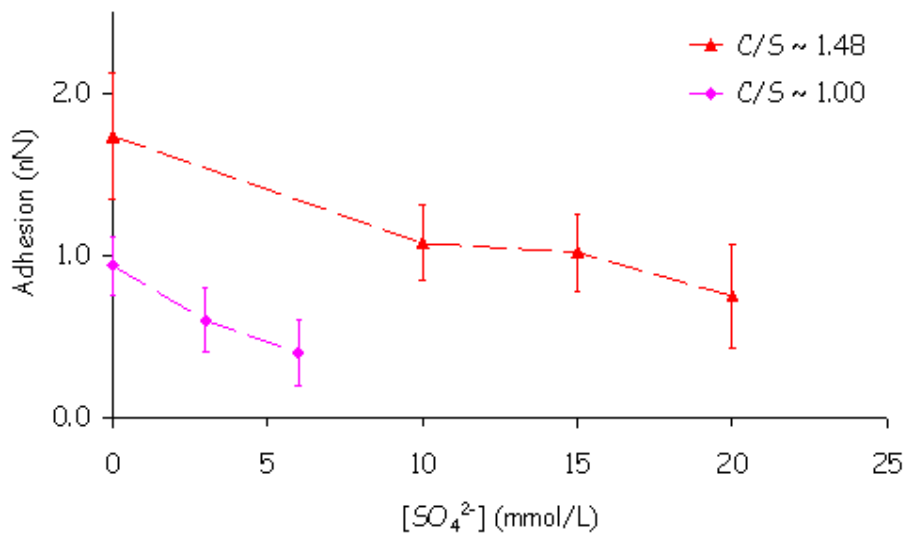


Figure 55 : Mesure par microscopie à force atomique de la force de cohésion des particules de C-S-H en présence de sulfate de sodium à $C/S \sim 1,48$ et $C/S \sim 1,00$ [66].

Étant donné que la force de cohésion entre les particules de C-S-H diminue avec l'ajout de

sulfate, ce phénomène ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la cohésion de la pâte avec l'ajout de sulfate de calcium.

Ainsi, l'augmentation de la cohésion de la pâte serait due à l'augmentation du nombre de contact entre les grains de C₃S via les C-S-H. La modification du processus de germination croissance des C-S-H, par l'adsorption des sulfates à la surface des C-S-H, mis en évidence dans ce chapitre en serait à l'origine.

IV.3. Conclusion générale sur l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du C₃S

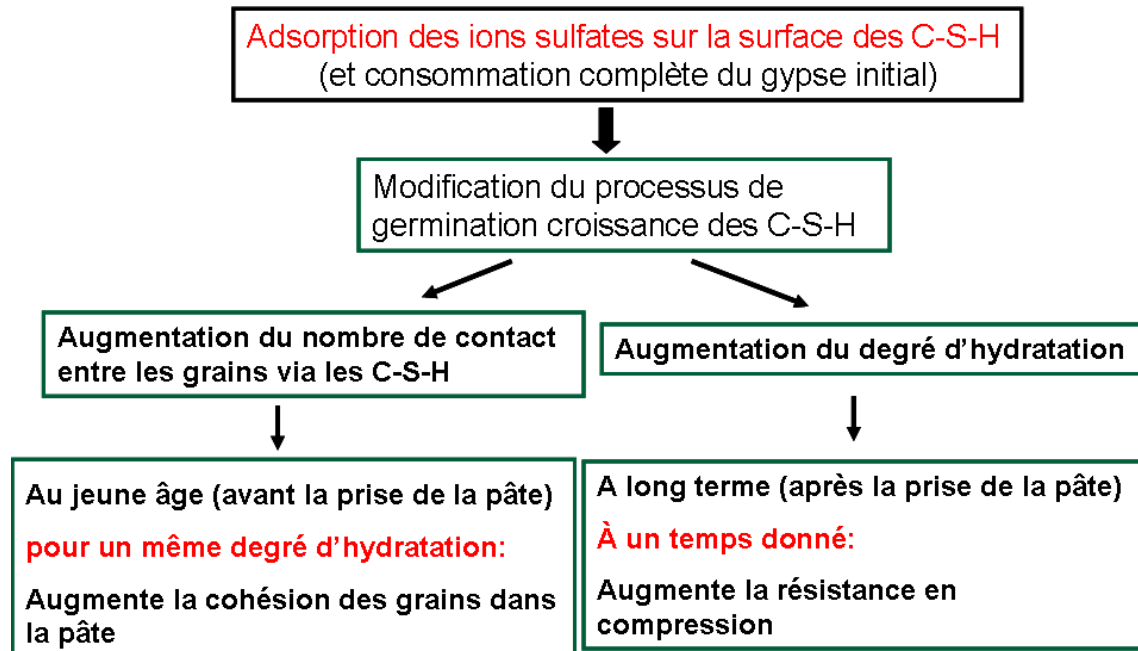
L'étude de l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du C₃S, nous a permis de conclure que l'adsorption des sulfates à la surface des C-S-H est à l'origine de la modification du processus de germination croissance des C-S-H. La modification s'observe d'une part pendant la période de germination, le nombre de germes de C-S-H précipité initialement diminue en présence de sulfate de calcium. D'autre part, pendant la période accélérée de l'hydratation, l'ajout de sulfate de calcium modifie le mode de croissance des C-S-H. Ce qui a pour conséquence :

- l'augmentation du nombre de contacts entre les grains de C₃S via les C-S-H
- l'augmentation du degré d'hydratation à un temps donné

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, en présence de sulfate de calcium :

- l'augmentation du nombre de contact entre les grains via les C-S-H a comme conséquence l'augmentation de la cohésion de la pâte pour un même degré d'hydratation au jeune âge.
- l'augmentation du degré d'hydratation à un temps donné a comme conséquence l'augmentation des résistances en compression. Un optimum de résistance est observé uniquement dans le cas où le rapport Liquide/Solide (C₃S+gypse) est constant. Dans ce cas, la diminution des résistances en compression n'est expliquée que par la diminution de la quantité de C₃S quand le taux de gypse ajouté augmente (effet de dilution du gypse).

Schéma bilan:



Ce chapitre présentait l'étude cinétique et mécanique de l'influence du sulfate de calcium sur un système simple C₃S/gypse. On a vu qu'il n'existait pas de réel optimum de sulfatage dans ce système. Cependant dans un système réel en présence notamment de la phase aluminatée, un optimum de sulfatage est bien observé et la plupart des études sont réalisées à fraction massique constante (Liquide/Solide constant).

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons un système plus complexe en présence de C₃A (la deuxième phase majoritaire dans le ciment), un *clinker biphasique C₃S/C₃A cobroyé avec 1% de SO₃ en semi-hydrate ou gypse*. L'étude sera réalisée à L/S constant comme la plupart des tests réalisés en cimenteries. La contribution de l'effet de dilution du gypse est alors estimée à 15% de la résistance maximale. L'objectif sera de voir si dans ce système on observe un optimum de sulfatage, si oui, déterminer quelles en sont les causes.

Quatrième partie

Influence du taux et de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés des pâtes de ciment modèles

V. Influence du taux et de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés des pâtes de ciment modèles

Nous allons essayer dans ce chapitre de comprendre l'origine de l'optimum de sulfatage à partir de l'étude de l'hydratation et des résistances mécaniques des deux ciments modèles, le ciment au semi-hydrate et le ciment au gypse.

Ce chapitre est composé de quatre parties. Dans la première partie nous rappelons brièvement la méthodologie suivie dans cette étude. La deuxième partie présente les résultats relatifs à l'évolution des résistances en compression, du degré d'hydratation du C_3S et du C_3A et de la porosité en fonction du taux de sulfate entre 3 et 28 jours. La troisième partie est consacrée à l'avancement de l'hydratation au jeune âge. Enfin dans la quatrième partie nous discuterons des résultats, et nous apporterons des éléments de réponse sur l'origine de l'optimum de sulfatage.

V.1. Méthodologie

L'étude du ciment au semi-hydrate et du ciment au gypse a été réalisée, avec un rapport *Liquide/Solide constant égale à 0,35 et à température constante=23°C*. Le taux de sulfate de calcium étudié, a été fixé à partir des courbes de flux de chaleur dans les premières 24 heures de telle manière que pour le premier et le dernier taux de sulfate étudiés, le pic exothermique du C_3A correspondant à la fin de consommation du gypse et à la précipitation d'AFm apparaisse respectivement avant et après le maximum de vitesse d'hydratation du C_3S .

Les quantités de semi-hydrate ajoutées correspondent à 1,5%, 1,8%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5% et 4% de SO_3 pour les échéances de 3 et 28 jours et à 1,5%, 2,5% et 4% de SO_3 pour 7 et 15 jours.

Les quantités de gypse ajoutées correspondent à **2,5%, 3%, 3,5%, 4%, 4,5%, 5% et 7% de SO_3** . L'échéance d'étude était de 3 jours.

Les premiers essais réalisés sur le ciment au gypse ont montré une prise rapide de la pâte qu'on n'observait pas dans le cas du ciment au semi-hydrate ; celle-ci est due à la précipitation d'AFm dans les premières minutes de l'hydratation du C_3A [47]. Regnaud [47] a montré qu'en présence de semi-hydrate ou de germes d'ettringite, l'hydratation du C_3A précipite directement de l'ettringite sans formation d'AFm. Ainsi, j'ai réalisé trois tests :

- le ciment au gypse a été mélangé avec une faible quantité de semi-hydrate (0,5% de SO_3 en Semi-hydrate)

- des cristaux d'ettringite ont été ajoutés au ciment au gypse
- le ciment au semi-hydrate a été utilisé auquel on a ajouté du gypse.

Dans les trois cas, on a observé un raidissement rapide de la pâte. Ce raidissement initial s'est révélé être un problème majeur pour la confection d'éprouvettes de bonne qualité pour les mesures de résistance à la compression. C'est la raison pour laquelle seules quelques mesures ont été faites avec le ciment au gypse.

Avant la prise (au jeune âge), l'évolution du flux de chaleur au cours de l'hydratation du ciment au semi-hydrate et du ciment au gypse a été mesurée au cours du temps par calorimétrie isotherme. L'hydratation du C_3S et du C_3A dans le ciment au semi-hydrate a été suivie par DRX in-situ (annexe X.1.4) et l'avancement de la consommation de chacune des phases a été estimée par la méthode Rietveld (annexe X.1.5).

A l'état durci (à long terme), l'évolution des résistances en compression, du degré d'hydratation du C_3S et du C_3A , et de la porosité a été mesurée à 3, 7, 15 et 28 jours pour le ciment au semi-hydrate. Le degré d'hydratation a été mesuré par DRX ex-situ (annexe X.2.2.2), la porosité a été mesurée par PIM (annexe X.2.3) et par analyse d'image MEB (annexe X.2.4).

Concernant le ciment au gypse, la résistance en compression n'a été mesurée qu'à 3 jours.

V.2. Influence du taux de sulfate du ciment sur les résistances en compression, la porosité et le degré d'hydratation des pâtes de ciment hydratées entre 3 et 28 jours

V.2.1. Evolution des résistances mécaniques en fonction du taux de sulfate à 3 jours

La Figure 56 et la Figure 57 présentent l'évolution des résistances en compression en fonction du taux de sulfate du ciment au semi-hydrate et du ciment au gypse à 3 jours d'hydratation. Chaque point correspond à la moyenne de résistance en compression de 9 éprouvettes de la même gâchée.

En ce qui concerne le ciment au semi-hydrate, la résistance à la compression de deux gâchées différentes a été mesurée pour les taux de SO_3 suivants : 1,5%, 1,8%, 2%, 2,5%. On observe que la reproductibilité est bonne et la déviation standard est inférieure à 10% de la valeur moyenne. La résistance à la compression augmente légèrement avec le taux de SO_3 entre 1,5% et 1,8%, reste constante entre 1,8% et 3% puis diminue significativement de 3% à 4% de SO_3 . On observe donc un optimum de résistance à la compression pour une teneur en SO_3

comprise entre 1,8% et 3% de SO_3 .

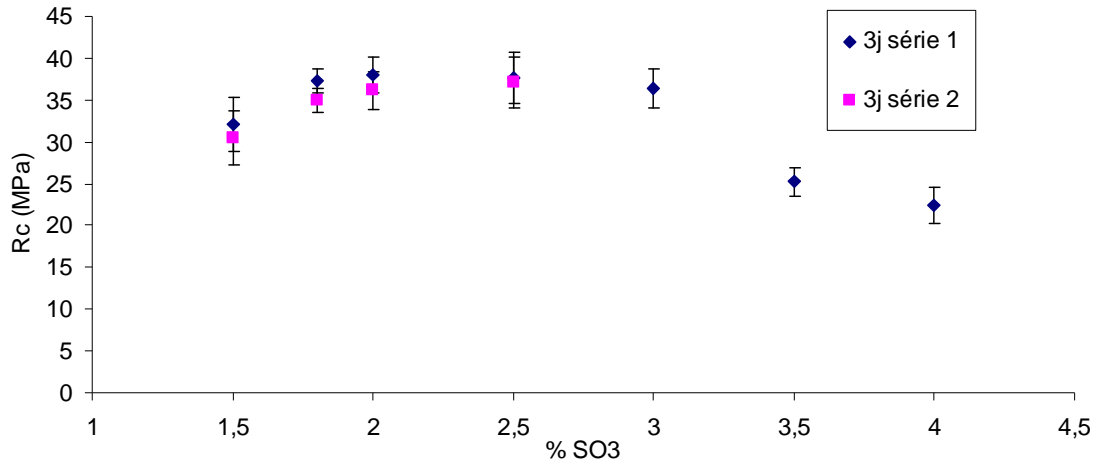


Figure 56 : Evolution des résistances en compression en fonction du pourcentage de SO_3 en semi-hydrate, à 3 jours, $L/S=0,35$, à $T=23^\circ\text{C}$. Chaque point correspond à la moyenne de résistance en compression de 9 éprouvettes de la même gâchée.

Le même type d'évolution est observé dans le cas du ciment au gypse (Figure 57). En revanche l'optimum de résistance intervient pour un taux de SO_3 compris entre 3% et 4%.

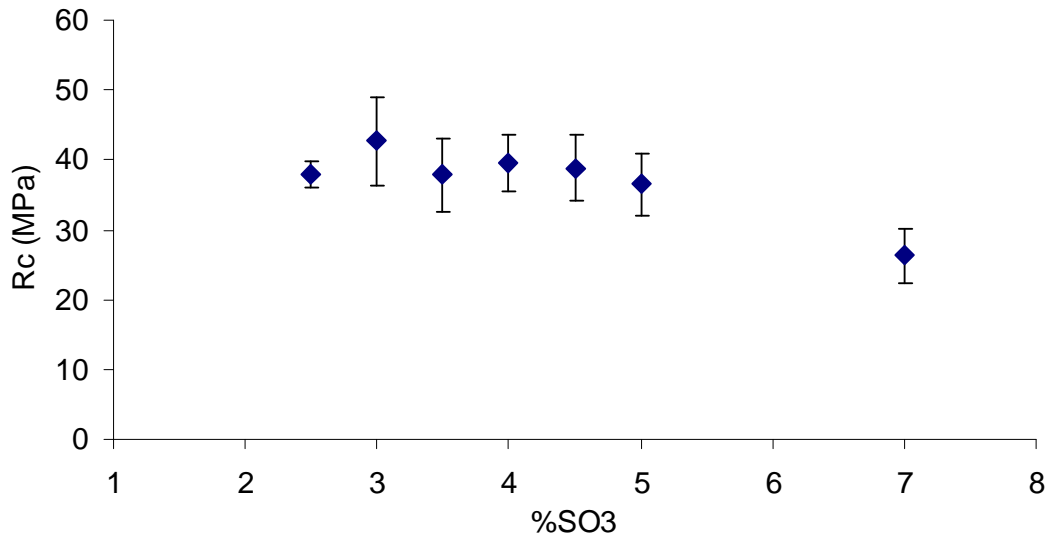


Figure 57 : Evolution des résistances en compression des pâtes de ciment au gypse en fonction du taux de sulfate ajoutés, à $L/S=0,35$, 23°C .

V.2.2. Influence du taux de sulfate du ciment sur les résistances mécaniques de la pâte de ciment hydratée 28 jours

La Figure 58 regroupe les valeurs des résistances à la compression mesurées à 28 jours pour les différents taux de SO_3 sur des séries de gâchées effectuées à des dates différentes et à des vitesses d'augmentation de contraintes différentes. La dispersion des valeurs mesurées est beaucoup plus importante qu'à 3 jours. La reproductibilité des mesures n'est pas très bonne et la déviation standard peut atteindre 40% de la valeur moyenne. Ces trois séries de mesure réalisées sur des éprouvettes fabriquées à des dates différentes indiquent cependant que la résistance à la compression augmente continûment avec le taux de sulfate. On n'identifie plus clairement d'optimum de résistance pour un taux de SO_3 donné. Cela confirme ce qui est généralement observé en cimenterie, l'optimum de résistance en fonction du taux de sulfate dépend de l'échéance à laquelle les résistances sont mesurées. L'évolution de la résistance mécanique en fonction du temps de cure pour différents taux de SO_3 doit permettre de préciser ce point.

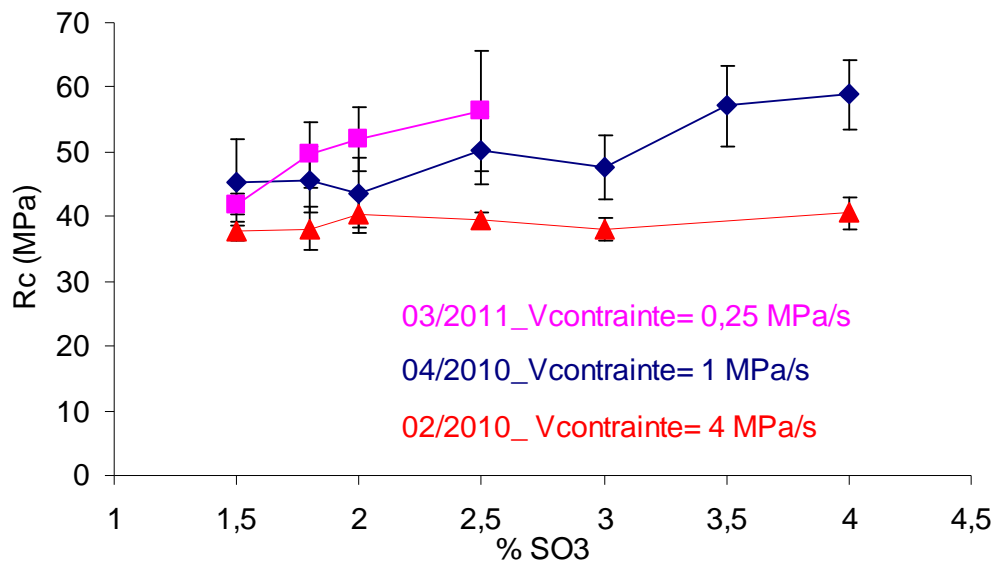


Figure 58 : Evolution des résistances en compression en fonction du pourcentage de SO_3 en semi-hydrate, à 28 jours, $L/S=0,35$. Les trois séries de mesure sont réalisées sur des éprouvettes fabriquées à des dates différentes. On observe l'influence de la vitesse de montée sur les résistances en compression.

V.2.3. Evolution des résistances mécaniques du ciment au semi-hydrate en fonction du temps

Les résistances en compression mesurées à différentes échéances pour trois taux de sulfate sont reportées sur la Figure 59. Les résistances mécaniques de la pâte de ciment avec 4% de SO_3 sont plus faibles que celles à 1,5% et 2,5% de SO_3 jusqu'à 15 jours puis au contraire les résistances mécaniques pour 4% de SO_3 sont plus élevées que celles à faibles pourcentages de SO_3 . Les courbes se croisent donc à une certaine échéance, ce qui se traduit par une diminution de l'optimum de sulfatage en fonction du temps de cure jusqu'à sa disparition pour une augmentation continue en fonction du taux de sulfate.

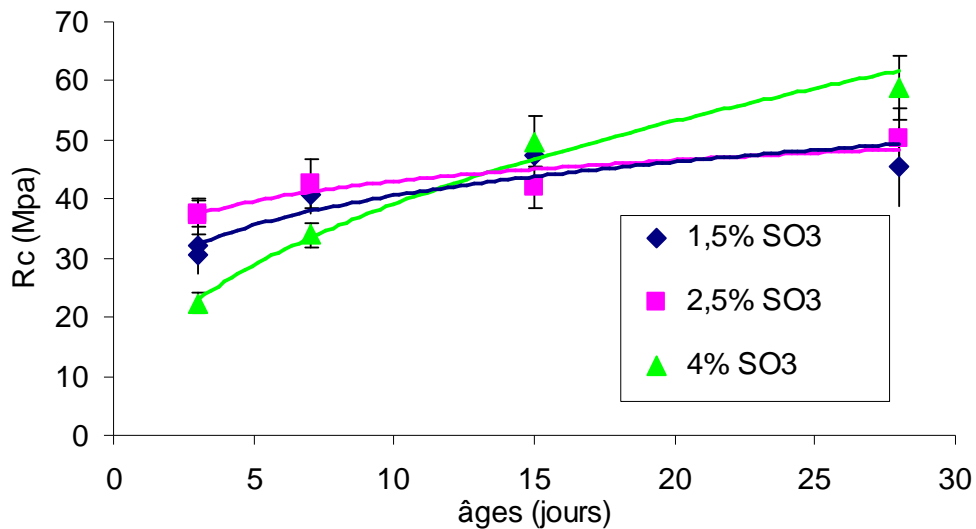


Figure 59 : Evolution des résistances en compression en fonction du temps des pâtes de ciment au semi-hydrate avec 1,5%, 2,5% et 4% de SO_3 , L/S=0,35, T=23°C.

V.2.4. Influence du taux de sulfate du ciment sur la porosité de la pâte hydratée

La matrice de la pâte de ciment durcie présente une structure poreuse complexe tridimensionnelle influencée par le mode de fabrication du matériau (composition, mise en place, compactage, traitements de cure) dont les tailles de pores varient du nanomètre au micromètre. Les caractéristiques de cette microstructure sont des facteurs déterminant la résistance à la compression de la pâte de ciment [72-74]. C'est la raison pour laquelle nous

avons cherché à corrélérer les propriétés des pâtes hydratées en fonction de différents taux de SO_3 à leurs caractéristiques microstructurales. La microstructure prend en compte la porosité de la pâte et l'assemblage des hydrates autour des grains anhydres. Il n'était pas possible dans le cadre de cette thèse d'entreprendre une étude microstructurale complète de l'ensemble des échantillons étudiés. Nous nous sommes limités à la détermination de la porosité. Celle-ci a été appréhendée à partir de deux types de mesures, l'analyse d'image de microscopie électronique à balayage (MEB) et la Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM):

- l'observation des images de microscopie en électrons rétrodiffusés à un grandissement de x400 (annexe X.2.4) permet d'observer la porosité capillaire et la microstructure de la pâte de ciment. L'analyse de ces images par des méthodes numériques conduit à quantifier la porosité capillaire.

- la porosimétrie à intrusion mercure (PIM) (annexe X.2.3) a été utilisée dans des gammes de pression d'intrusion de 10^{-2} à 10^3 bars ce qui conduit à la mesure du volume poreux accessible par des pores de diamètre supérieur à 3 nm. Il est ainsi a priori possible d'atteindre la grande majorité de la porosité.

V.2.5. Influence du taux de sulfate du ciment sur la porosité de la pâte hydratée déterminée par PIM

La Figure 60 rassemble les valeurs des porosités exprimées en pourcentage de volume, mesurée par PIM des pâtes de ciments à différents taux de SO_3 hydratées à différentes échéances. Quelque soit l'échéance, la porosité est d'autant plus importante que le taux de sulfate de calcium est grand. Contrairement au cas des résistances mécaniques on n'observe pas de discontinuité même au jeune âge.

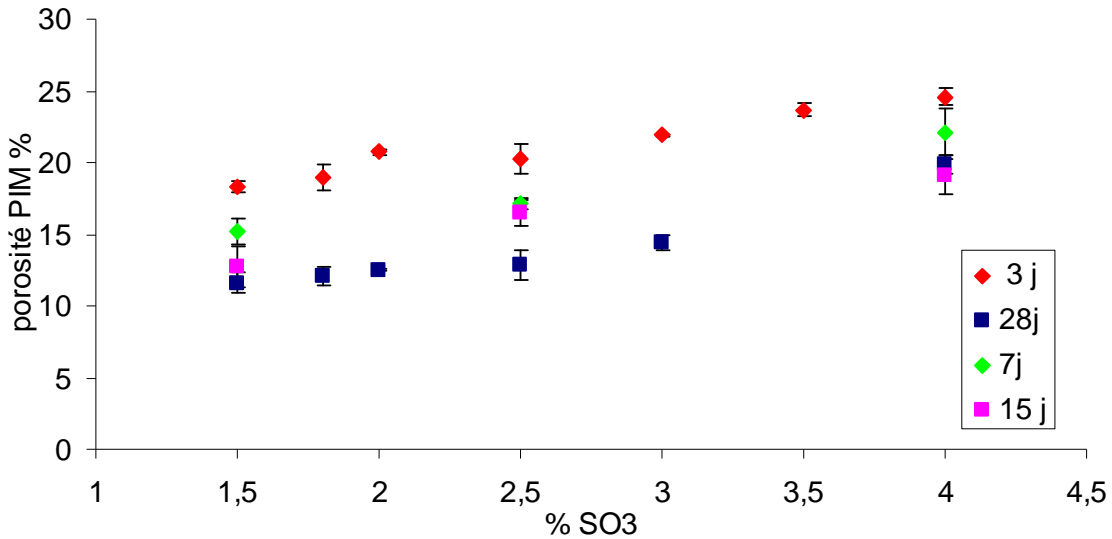


Figure 60 : Evolution de la porosité des pâtes de ciment au semi-hydrate mesurée par PIM en fonction du pourcentage de SO₃, à 3, 7, 15 et 28 jours, à L/S=0,35.

V.2.6. Influence du taux de sulfate du ciment sur la microstructure de la pâte hydratée

La microstructure des pâtes de ciment au semi-hydrate (1,5%, 1,8%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5% et 4% de SO₃) hydratées pendant 3 et 28 jours a été observée en mode électrons rétrodiffusés sur section polies avec un grandissement de x 400. Ce grandissement a été choisi pour observer la porosité capillaire. La résolution numérique des images était de 1024 x 1024 pixels. Pour obtenir des informations représentatives, 20 images ont été prises par échantillon. La Figure 61 à la Figure 64 regroupent les images représentatives des pâtes de ciment au semi-hydrate hydratées pendant 3 jours et la Figure 65 à la Figure 68 les images représentatives des pâtes de ciment au semi-hydrate hydratées pendant 28 jours. La microstructure des pâtes de ciment étant très hétérogène, nous avons représenté pour chaque pourcentage de SO₃ et à chaque échéance, une image représentative de la zone la plus dense (peu de porosité) et une autre image représentant la zone la moins dense (forte porosité).

Dans chaque image, les zones les plus claires correspondent aux grains de clinker non hydratés. Les zones grises correspondent aux produits d'hydratation du ciment et les zones noires correspondent à la porosité capillaire. On observe clairement une différence de microstructure de la pâte de ciment avec le taux de sulfate.

A 3 jours, les pâtes de ciment de plus faibles taux de SO_3 (1,5% et 1,8%), présentent des zones très denses et une faible porosité très localisée contrairement aux taux de sulfate plus élevés. La distribution de la porosité est moins homogène pour les faibles taux de SO_3 que les forts taux de SO_3 qui conduisent à une porosité répartie de manière plus homogène dans l'échantillon. La porosité augmente avec le taux de sulfate.

A 28 jours, toutes les pâtes de ciment, exceptée celle à 1,5% de SO_3 , présentent beaucoup de fissures. Celles-ci sont d'autant plus importantes que le taux de sulfate du ciment est élevé et que la pâte est plus dense (Figure 69). Les échantillons analysés proviennent des éprouvettes qui ont subis des tests de compression ce qui est probablement à l'origine des fissures observées. Etant donné les nombreuses fissures, la porosité déterminée par l'analyse d'image à 28 jours était faussée.

A 3 jours :

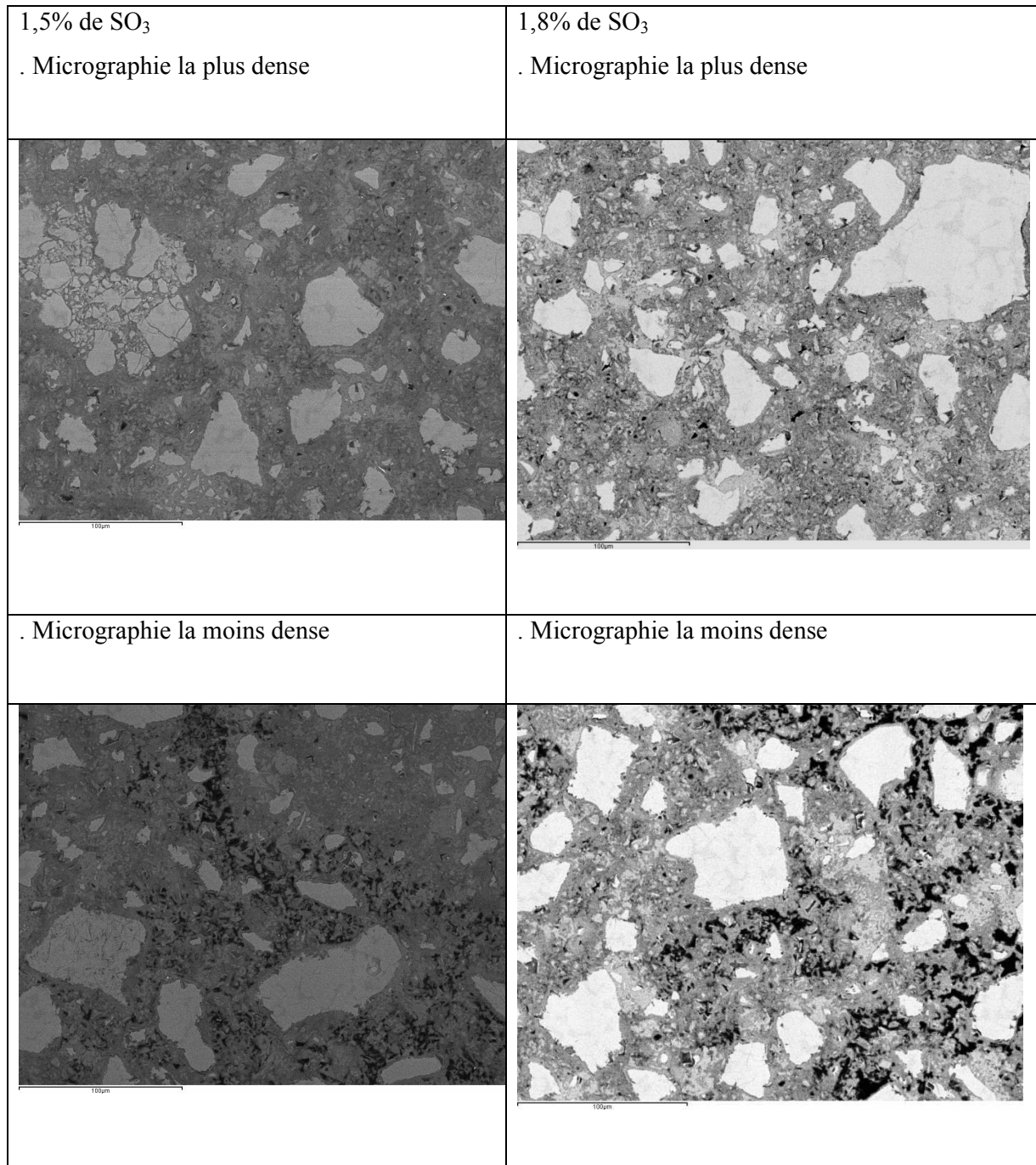


Figure 61 : Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (x400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 1,5% et 1,8% de SO_3 hydratés pendant 3 jours, $T=23^\circ\text{C}$.

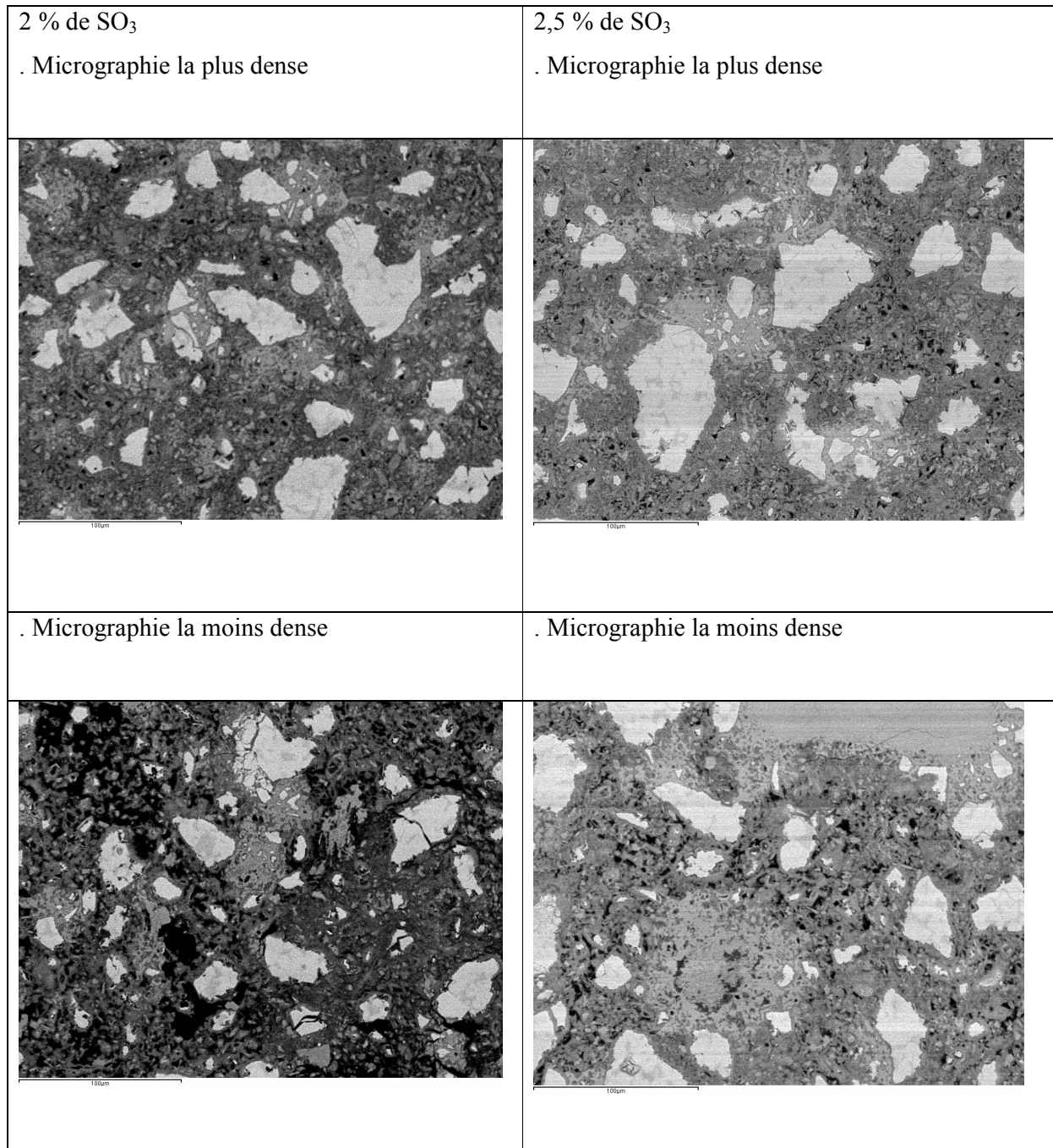


Figure 62: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 2% et 2,5% de SO₃ hydratés pendant 3 jours, T=23°C.

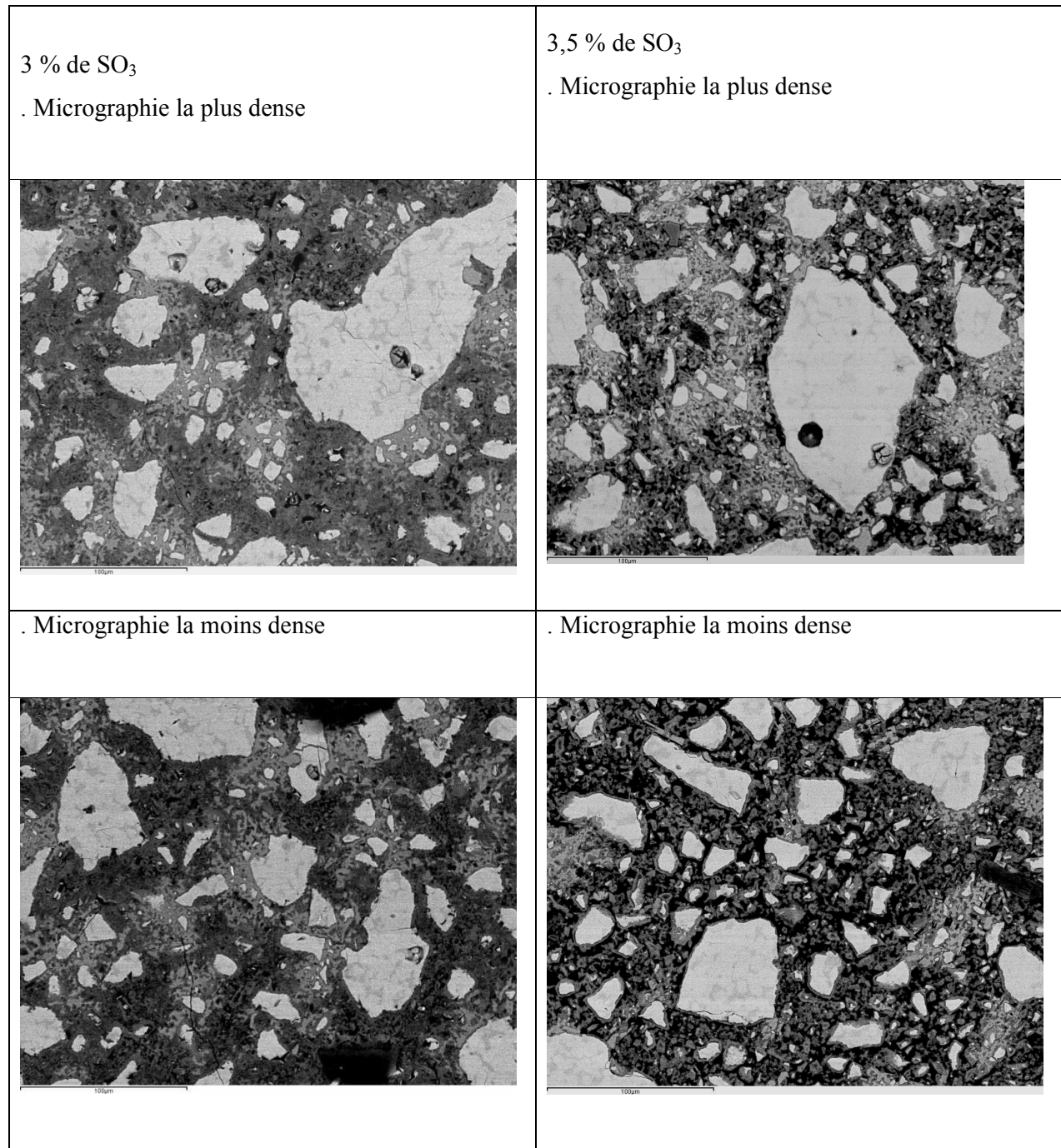


Figure 63: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 3% et 3,5% de SO_3 hydratés pendant 3 jours, $T=23^\circ\text{C}$.

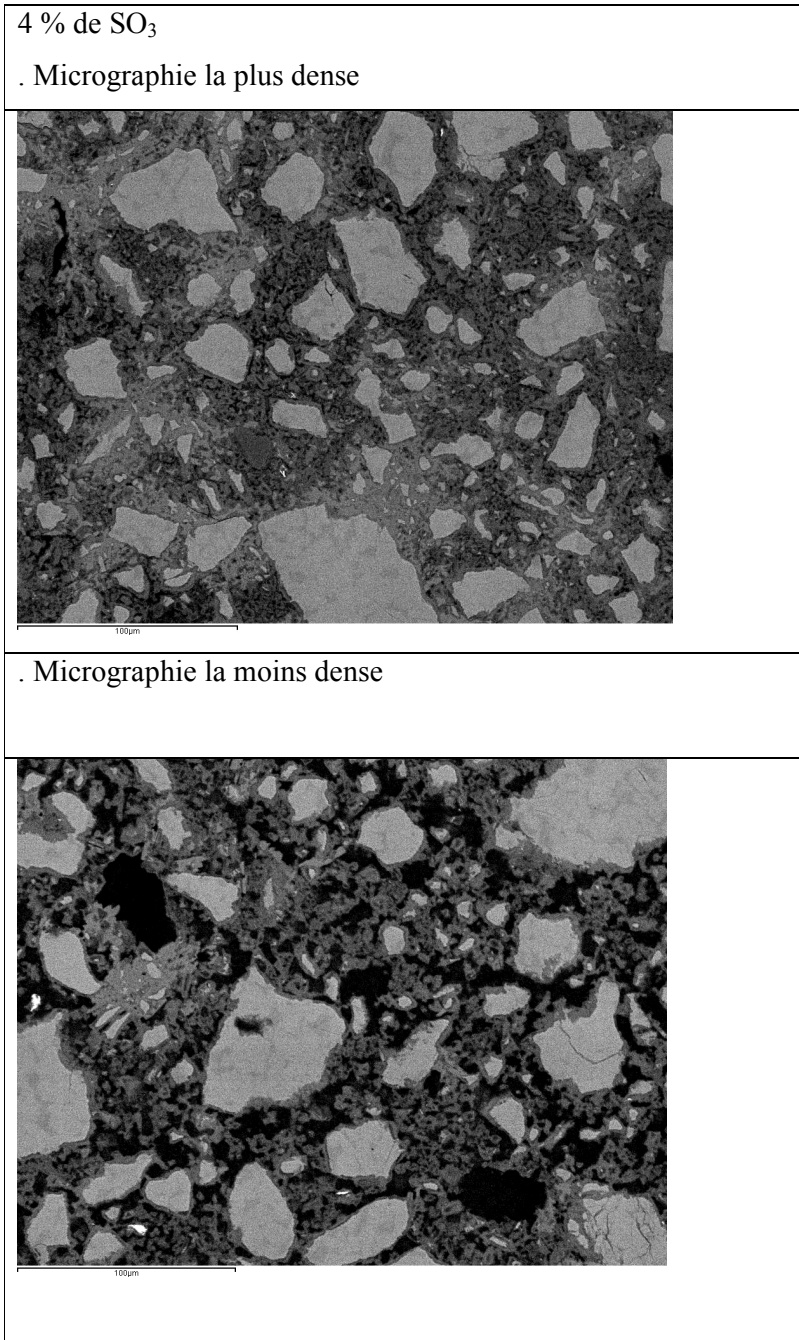


Figure 64: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 4% de SO_3 hydratés pendant 3 jours, $T=23^\circ\text{C}$.

A 28 jours :

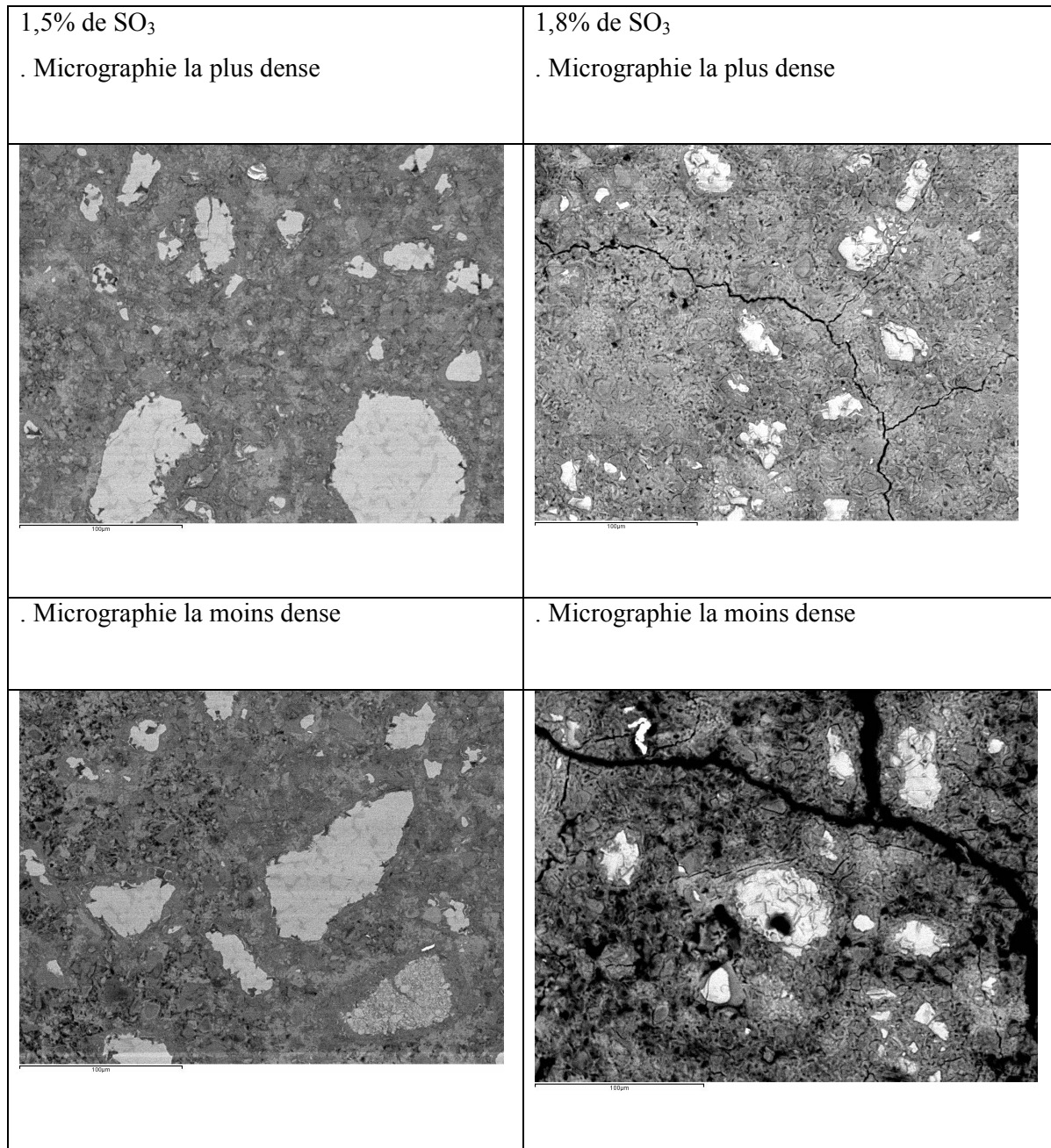


Figure 65: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(x400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 1,5% et 1,8% de SO_3 hydratés pendant 28 jours, $T=23^\circ\text{C}$.

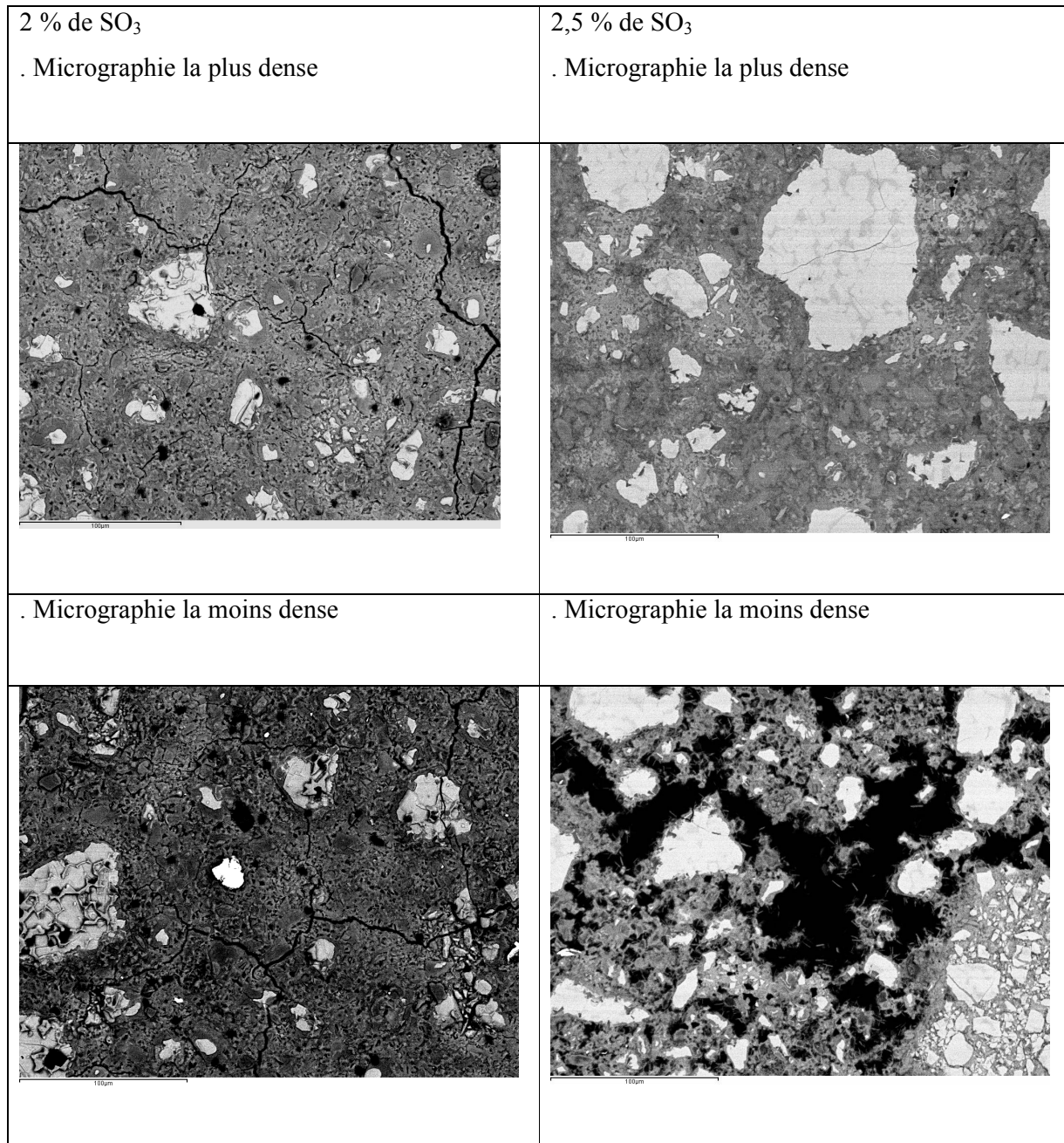


Figure 66 : Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(x400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 2% et 2,5% de SO_3 hydratés pendant 28 jours, $T=23^\circ\text{C}$.

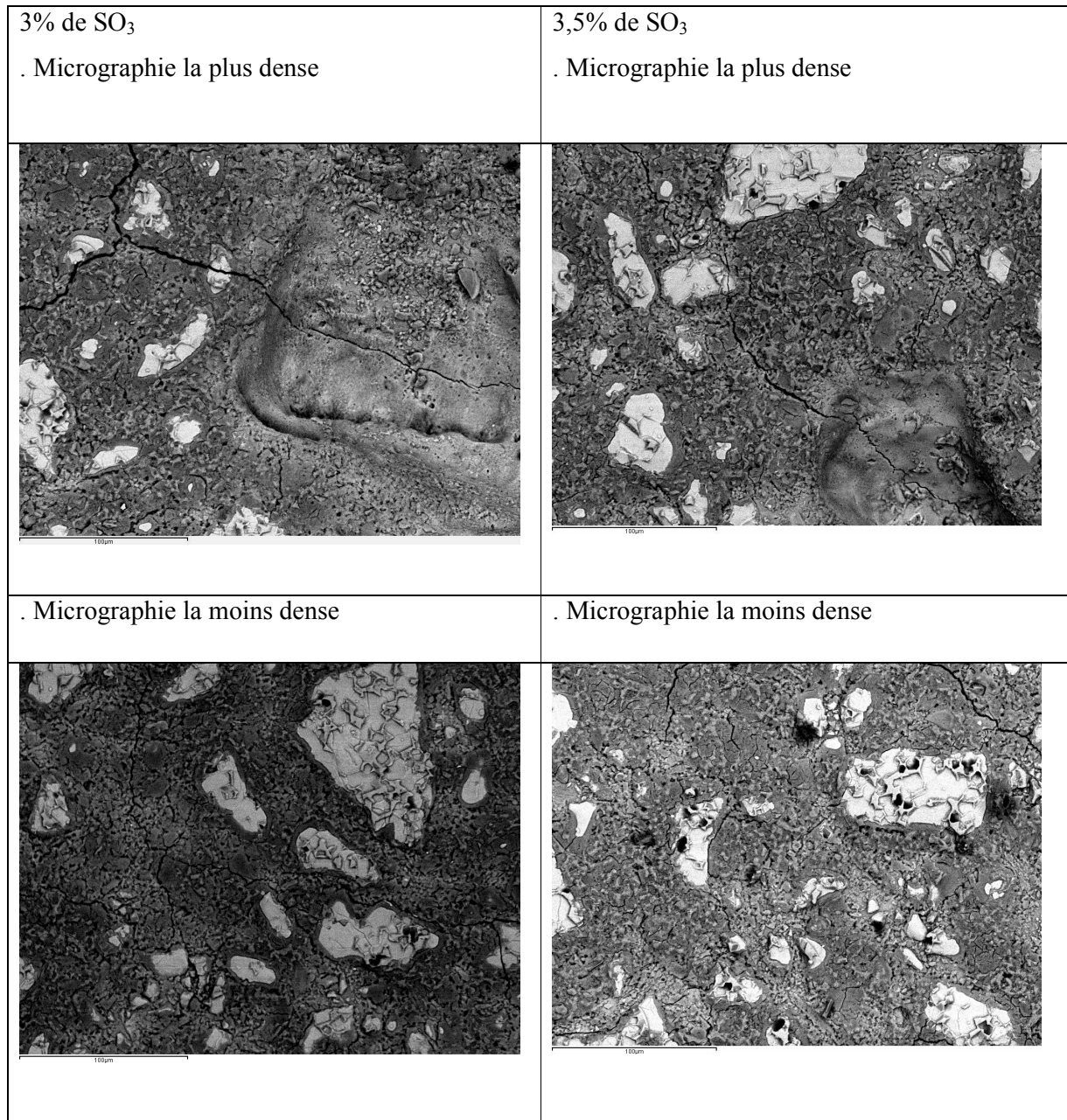
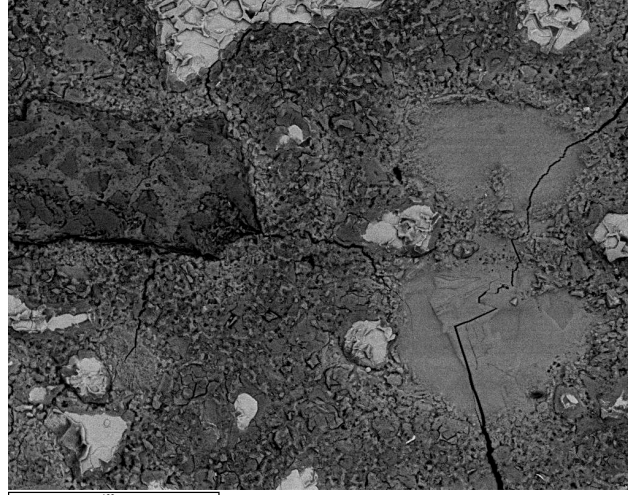


Figure 67: Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 3% et 3,5% de SO_3 hydratés pendant 28 jours, $T=23^\circ\text{C}$.

4 % de SO_3

. Micrographie la plus dense



. Micrographie la moins dense

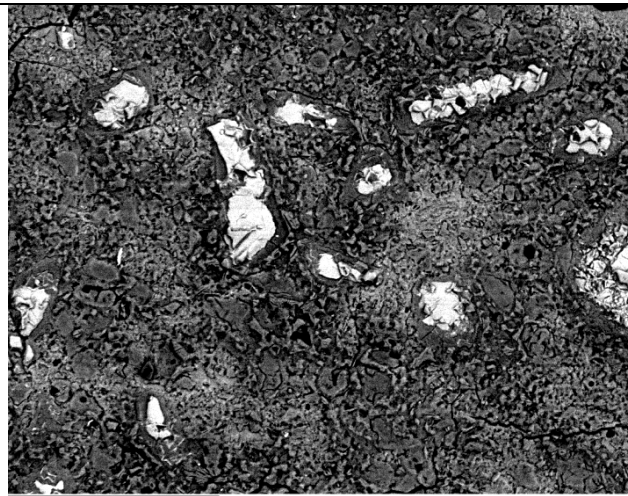


Figure 68 : Micrographies de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés(X400) de pâtes de ciment au semi-hydrate avec 4% de SO_3 hydratés pendant 28 jours, $T=23^\circ\text{C}$.

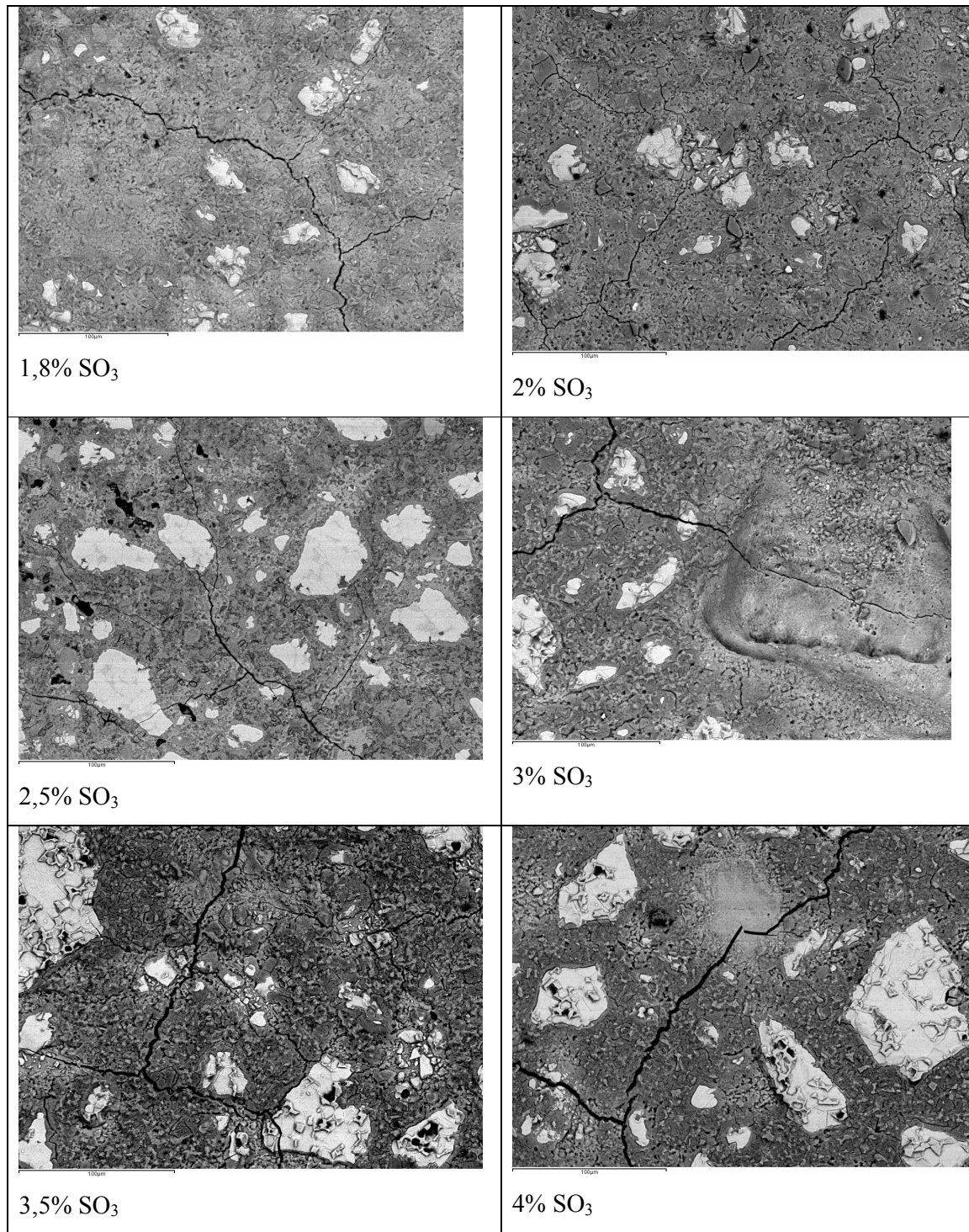


Figure 69: Micrographies de MEB de pâtes de ciment au semi-hydrate hydraté pendant 28 jours illustrant les nombreuses fissures sur les zones denses avec peu de porosité, T=23°C.

Toutes les micrographies des pâtes hydratées 3 jours ont été analysées numériquement pour quantifier la porosité capillaire. Cette analyse n'a pas été effectuée pour les pâtes hydratées 28 jours du fait de la présence des nombreuses fissures. La Figure 70 présente la moyenne, déterminée à partir de l'analyse de 20 images, de la porosité des pâtes en fonction du pourcentage de SO_3 dans le ciment. Les barres d'erreurs correspondent à deux fois la déviation standard. Malgré une relative incertitude, l'augmentation de la porosité avec le taux de sulfate du ciment est incontestable.

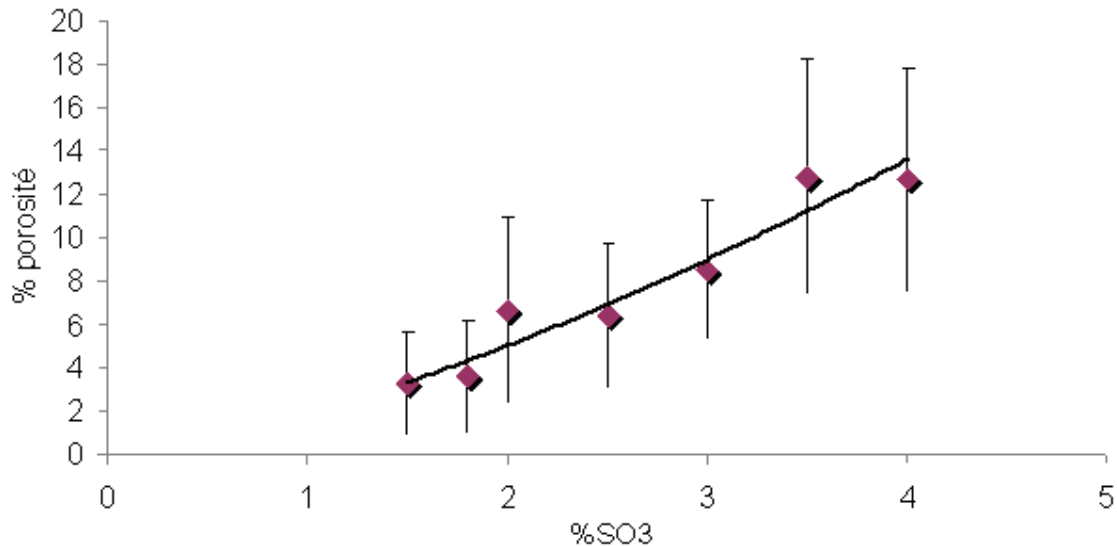


Figure 70: Evolution de la porosité, de pâtes de ciment au semi-hydrate, déterminée à partir de 20 micrographies de MEB en mode électrons rétrodiffusés en fonction du pourcentage de SO_3 à 3 jours.

Les évolutions avec le taux de sulfate du ciment, de la porosité déterminée par PIM et par analyse d'images MEB sont comparées sur la Figure 71. Elles sont similaires et comme attendu, la porosité déterminée par PIM est plus élevée que la porosité déterminée par analyse d'image, quelques soit le taux de sulfate. Toutefois la différence entre les deux tendances diminue légèrement avec l'augmentation du taux de sulfate : elle est de 15,5% pour la pâte de ciment à 1,5% de SO_3 et n'est plus que de 12,5% pour la pâte de ciment à 4% de SO_3 .

Contrairement à la résistance à la compression qui montre un optimum pour un taux de sulfate du ciment d'environ 2% de SO_3 , la porosité capillaire, comme la porosité mesurée par PIM qui inclut au moins en partie la porosité des hydrates, augmente continûment. En revanche, la

microstructure, telle qu'elle apparaît sur les images de microscopie, des pâtes de ciment à faible taux de sulfate et à fort taux de sulfate est nettement différente.

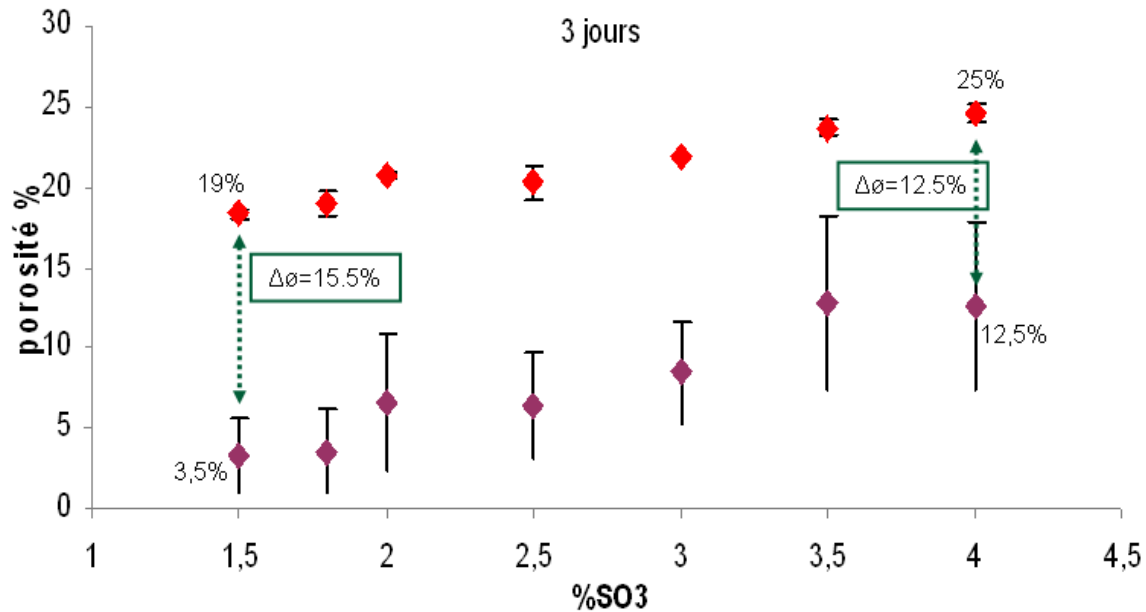


Figure 71 : Evolution de la porosité déterminée par PIM et par MEB des pâtes de ciment au semi-hydrate en fonction du taux de sulfate à 3 jours d'hydratation.

V.2.7. Influence du taux de sulfate du ciment sur l'avancement de l'hydratation du C₃S et C₃A

L'analyse quantitative par diffraction des Rayons X nous a permis de déterminer le degré d'hydratation des phases anhydres du clinker dans les éprouvettes qui ont subi les tests de compression. Le degré d'hydratation du C₃S est reporté sur la Figure 72 pour des temps de cure de 3 et 7 jours. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons provenant de gâchées différentes pour les taux de SO₃ correspondant à 1,5%, 1,8%, 2%, 2,5%. Pour ces expériences, le degré d'hydratation du C₃S est pratiquement le même pour des sulfatages compris entre 1,5% et 2,5% de SO₃. Au delà de 2,5% de SO₃, le degré d'hydratation diminue avec l'augmentation du taux de SO₃. Cette diminution est malgré tout limitée : le degré d'hydratation du C₃S dans le ciment à 4% de SO₃ n'est que de 20% inférieur au degré d'hydratation maximum qui est mesuré pour le ciment à 2%.

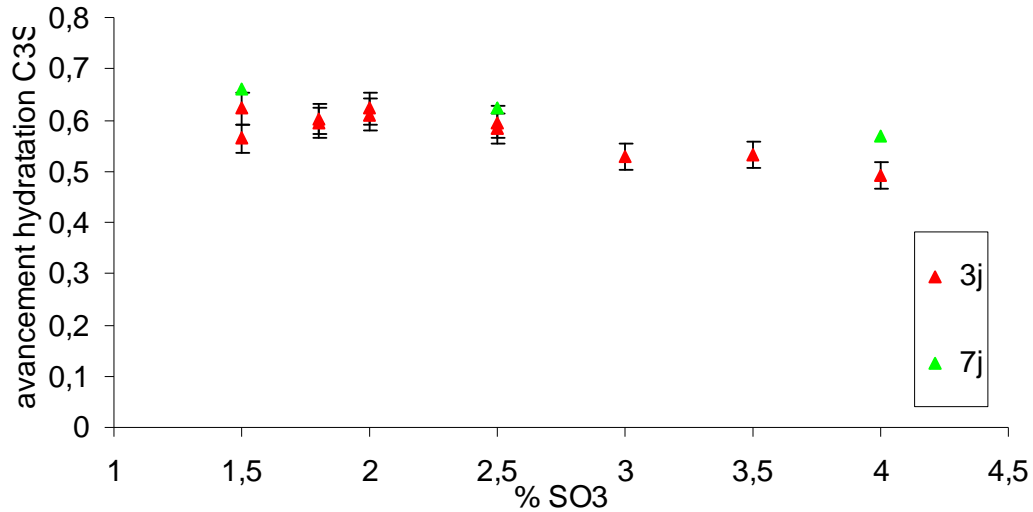


Figure 72 : Evolution de l'avancement de l'hydratation du C₃S déterminé par analyse DX ex-situ par la méthode Rietveld en fonction du taux de SO₃ pour le ciment au semi-hydrate, à 3 et 7 jours.

L'avancement de l'hydratation du C₃S pour des temps de cure plus longs (15 et 28 jours) est tracé sur la Figure 73. Pour ces échéances, le degré d'hydratation du C₃S est le même quelque soit le taux de SO₃. Ainsi, l'ajout de sulfate de calcium en présence de C₃A influence l'hydratation du C₃S au jeune âge alors qu'à long terme les effets sont nivelés.

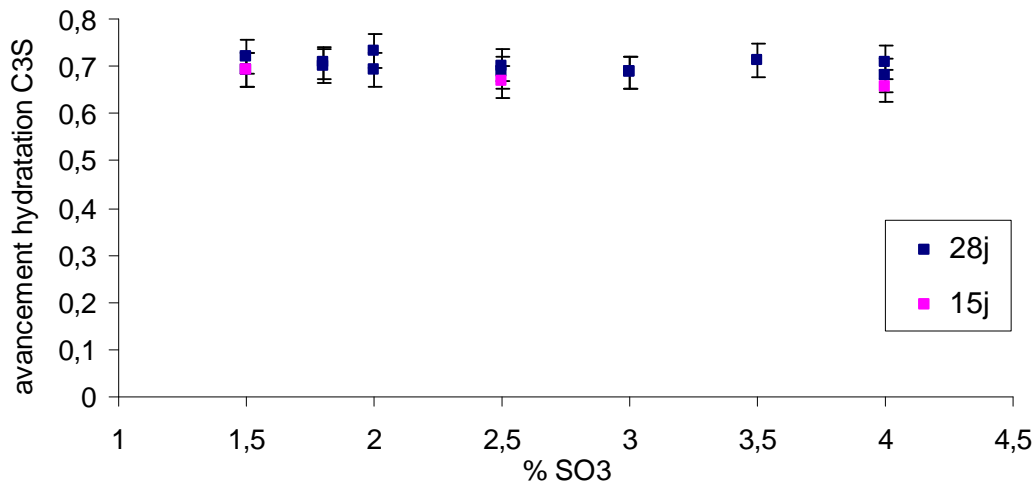


Figure 73: Evolution du degré d'hydratation du C₃S déterminé par analyse DX par la méthode Rietveld en fonction du taux de SO₃ pour le ciment au semi-hydrate, à 15 et 28 jours.

Concernant l'évolution de degré d'hydratation du C_3A (Figure 74), on observe la même évolution que pour le degré d'hydratation du C_3S , mais celle-ci est nettement plus marquée :

- si le taux de SO_3 est compris entre 1,5% et 2,5%, pour une échéance donnée, le degré d'hydratation du C_3A est pratiquement constant
- au-delà de 2,5% de SO_3 , l'ajout de sulfate de calcium diminue sensiblement le degré d'hydratation du C_3A à une échéance donnée et d'autant plus que le temps de cure est court. Par exemple, après 3 jours de cure, le degré d'hydratation du C_3A du ciment à 4% de SO_3 est 2,5 fois plus faible que dans le cas du ciment à 2,5%, alors qu'ils sont pratiquement équivalents à 28 jours.

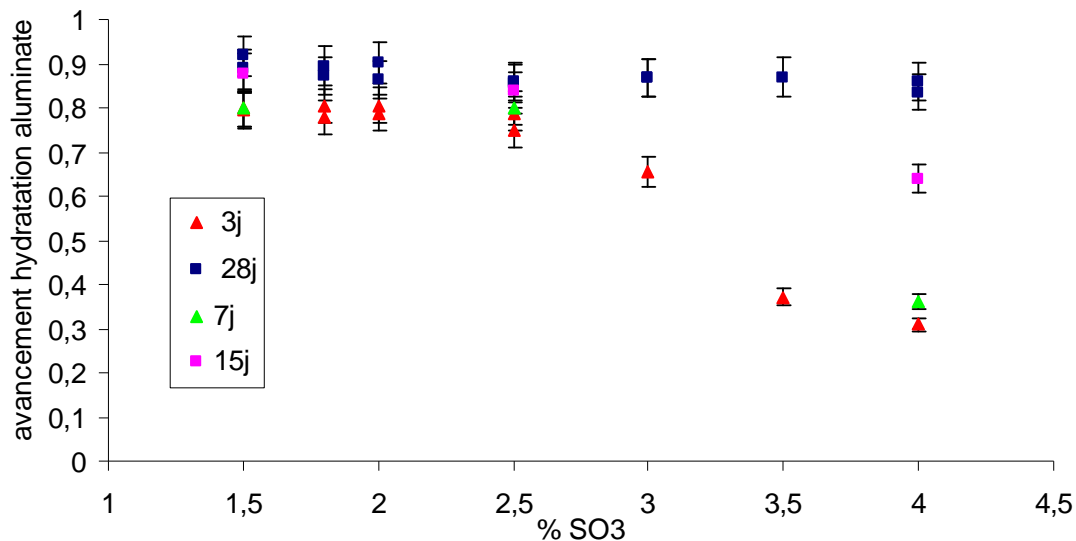


Figure 74 : Evolution du degré d'hydratation de l'aluminate tricalcique déterminé par analyse DX par la méthode Rietveld en fonction du taux de SO_3 pour le ciment au semi-hydrate, à 3, 7, 15 et 28 jours.

V.2.8. Evolution du degré d'hydratation du C_3S et C_3A dans le ciment au semi-hydrate en fonction du temps

L'influence du taux de sulfate sur l'avancement de l'hydratation des deux phases anhydres du clinker est présentée sur les Figure 75 et Figure 76 respectivement pour le C_3A et le C_3S . En ce qui concerne le C_3A , pour les faibles pourcentages de SO_3 (1,5 à 2,5% de SO_3),

l'hydratation du C_3A est rapide et le degré d'hydratation atteint 80% avant 3 jours pour n'évoluer que très lentement entre 3 et 28 jours. Au-delà de 2,5%, l'avancement atteint à 3 jours est d'autant plus faible que le taux de SO_3 du ciment est élevé (seulement 30% pour 4% de SO_3), et le degré d'hydratation augmente quasi linéairement entre 3 et 28 jours pour atteindre la même valeur que pour les faibles pourcentages de SO_3 .

L'avancement de l'hydratation du C_3A observée dans les ciments modèles à différents taux de sulfate est à rapprocher de l'avancement de l'hydratation du C_3A dans les systèmes C_3A /sulfate de calcium. En effet, il est connu que plus le taux de sulfate est grand, plus la quantité d'ettringite qui se forme est importante et la précipitation d'ettringite est un phénomène lent qui ralentit l'hydratation du C_3A [14]. Ceci explique qu'au jeune âge (3 jours), le degré d'hydratation du C_3A est plus faible pour les pourcentages de SO_3 élevés.

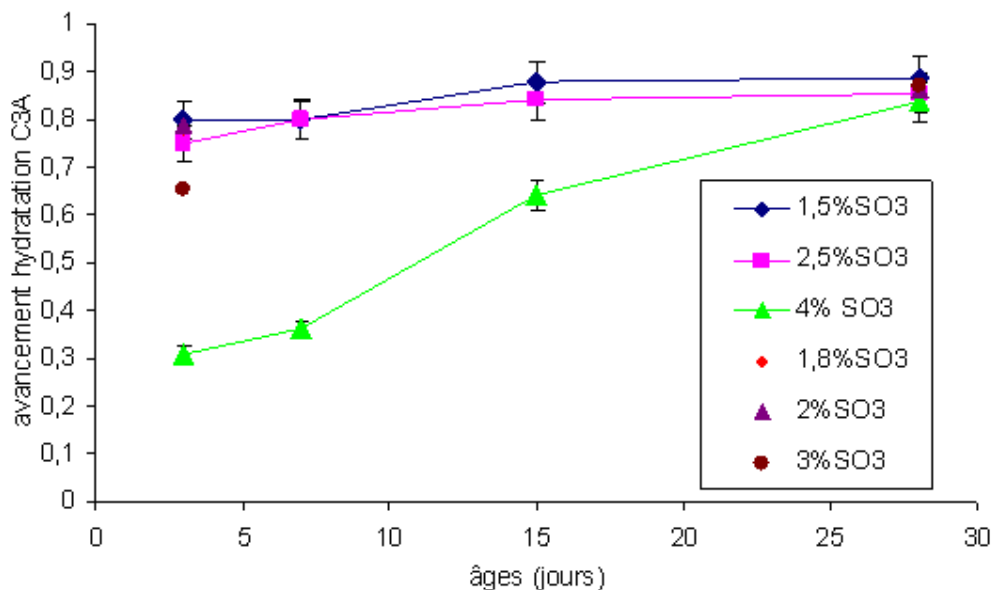


Figure 75: Evolution du degré d'hydratation du C_3A en fonction du temps pour les ciments au semi-hydrate avec 1,5%, 2,5% et 4% de SO_3 , $L/S=0,35$, $T=23^{\circ}C$.

En ce qui concerne l'avancement de l'hydratation du C_3S (Figure 76), on observe le même type d'évolution que l'avancement de l'hydratation du C_3A mais beaucoup moins marquée. Aux faibles pourcentages de SO_3 (1,5 à 2,5% de SO_3), l'hydratation du C_3S est rapide et le degré d'hydratation atteint 60% en 3 jours. Au fort pourcentage de SO_3 (4% de SO_3), le degré d'hydratation n'est que de 50% à 3 jours et continue à augmenter pour atteindre à 28 jours la même valeur que dans le cas des ciments à faible taux de sulfate.

Contrairement au cas du C_3A dans le ciment dont l'évolution de l'hydratation en fonction du

taux de sulfate est similaire à celle du système C₃A/sulfate de calcium, l'avancement de l'hydratation du C₃S dans le ciment au semi-hydrate n'est pas influencé de la même manière que dans le système C₃S/sulfate de calcium. Dans le système simple C₃S/sulfate de calcium, le degré d'hydratation augmente au jeune âge et reste constant à long terme avec l'ajout de sulfate de calcium alors que dans le ciment au semi-hydrate, le degré d'hydratation du C₃S diminue au jeune âge et reste constant à long terme avec l'ajout de sulfate de calcium. La modification de l'hydratation du C₃S au jeune âge n'est donc pas attribuable à la présence de sulfate de calcium mais plutôt à celle du C₃A ou du couple C₃A/sulfate de calcium.

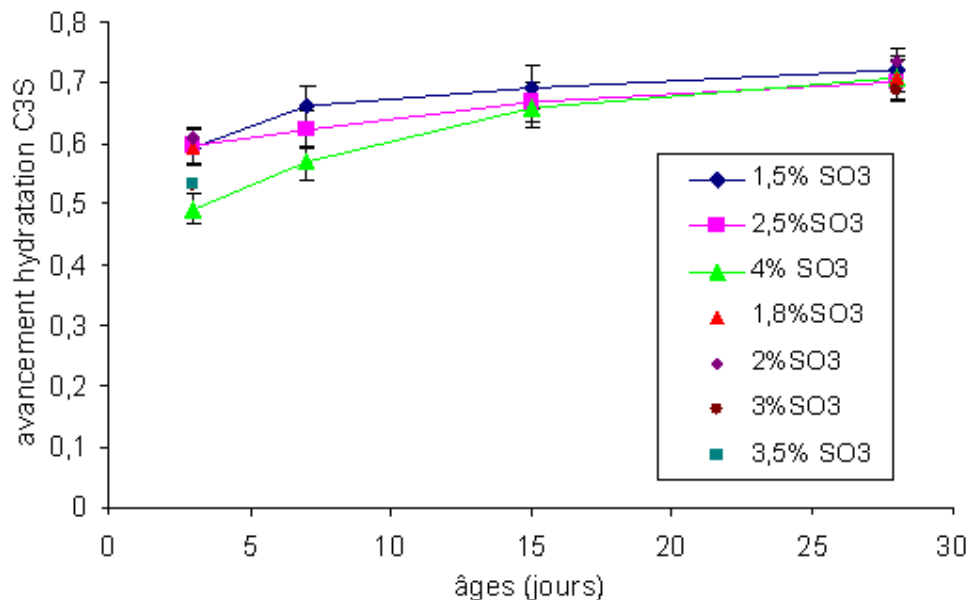


Figure 76: Evolution du degré d'hydratation du C₃S en fonction du temps pour les ciments au semi-hydrate avec 1,5%, 2,5% et 4% de SO₃, L/S=0,35, T=23°C.

L'étude plus approfondie de l'hydratation des ciments avant trois jours devrait permettre de préciser l'origine de ces différences.

V.3. Hydratation du ciment au semi-hydrate et du ciment au gypse au jeune âge

L'influence du taux de SO₃ sur l'évolution de l'hydratation des pâtes de ciment au semi-hydrate et au gypse au très jeune âge a été systématiquement étudiée par calorimétrie isotherme. L'évolution des flux de chaleur libérés au cours de l'hydratation des ciments au

semi-hydrate à différents taux de SO_3 est rapportée sur les Figure 77, Figure 78 et Figure 79 et celle des flux de chaleur au cours de l'hydratation du ciment au gypse est rapportée Figure 80 et Figure 81.

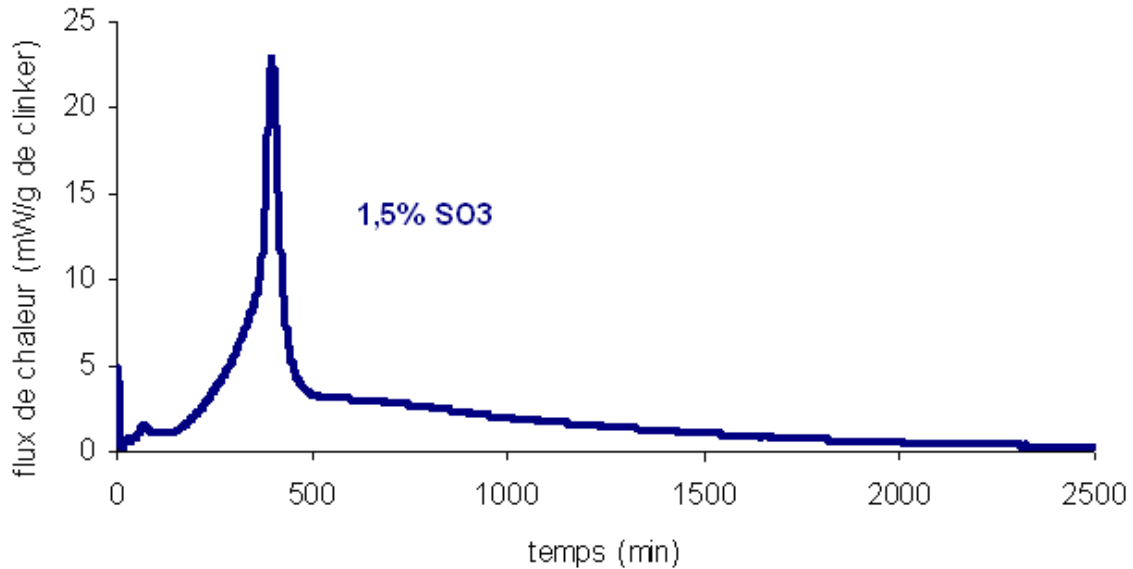


Figure 77 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment au semi-hydrate avec 1,5% de SO_3 , L/S=0,35 à 23°C.

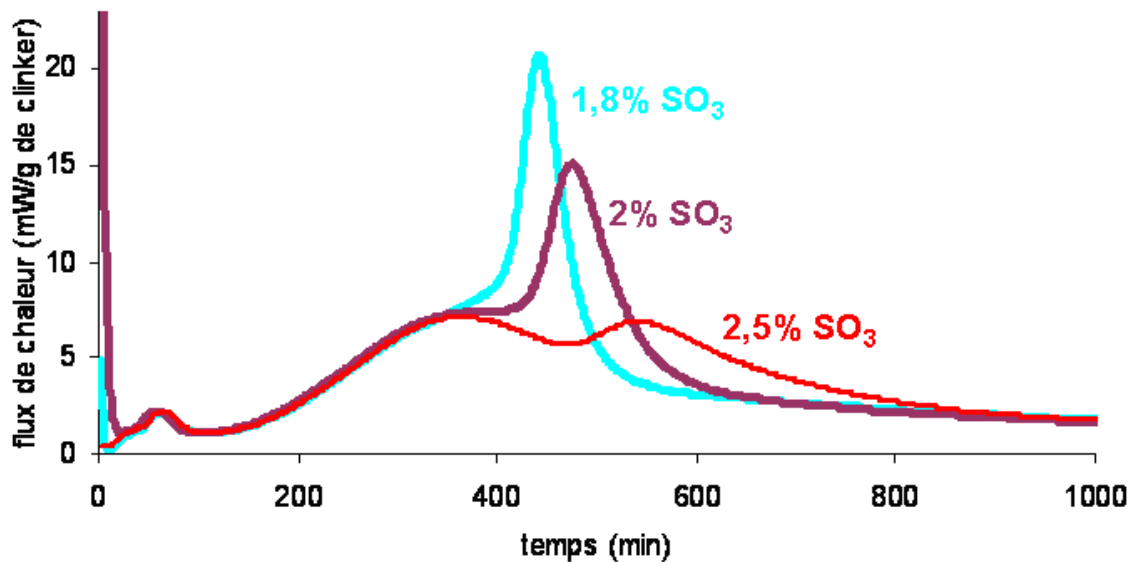


Figure 78 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment au semi-hydrate avec 1,8%, 2% et 2,5% de SO_3 , L/S=0,35 à 23°C.

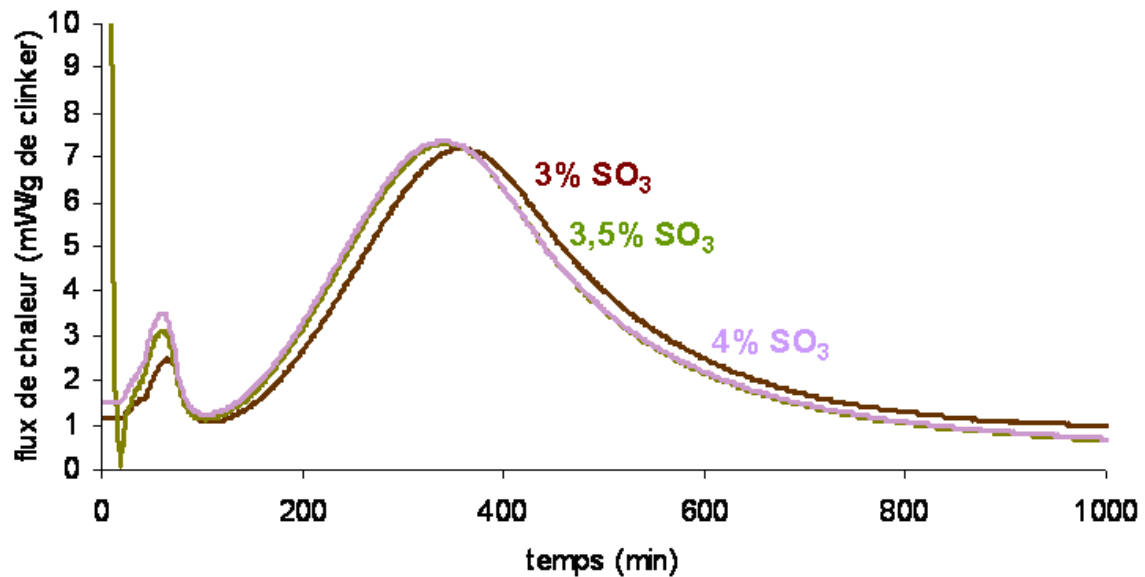


Figure 79 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment au semi-hydrate avec 3%, 3,5% et 4% de SO_3 , L/S=0,35 à 23°C.

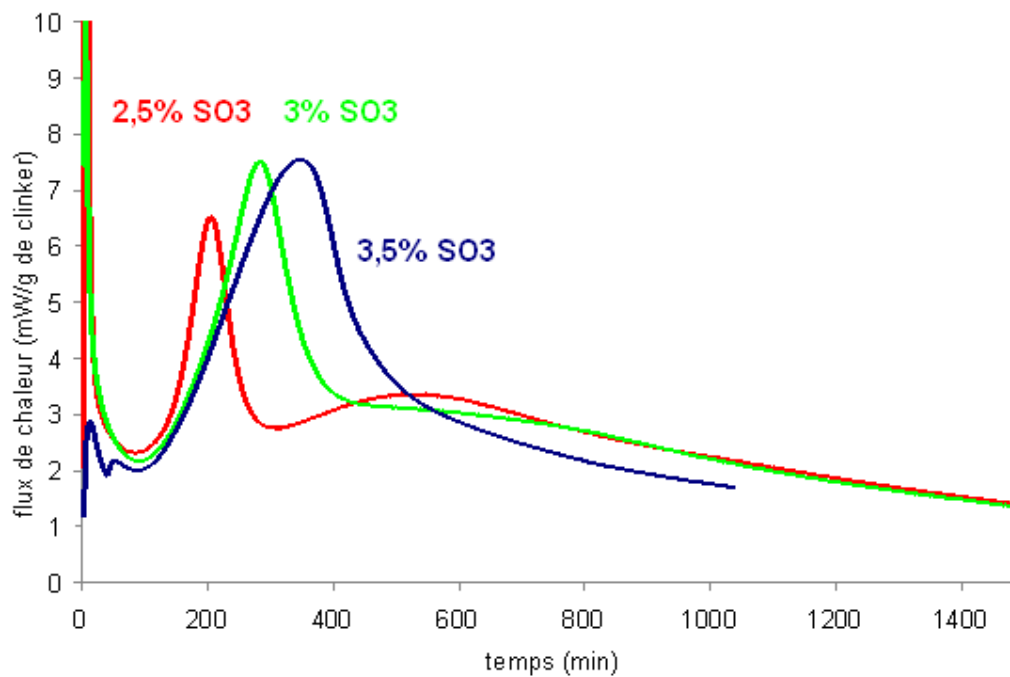


Figure 80 : Evolution du flux thermique libéré au cours de l'hydratation du ciment + 2,5%, 3% et 3,5% de SO_3 sous forme de gypse, L/S=0,35, 23°C.

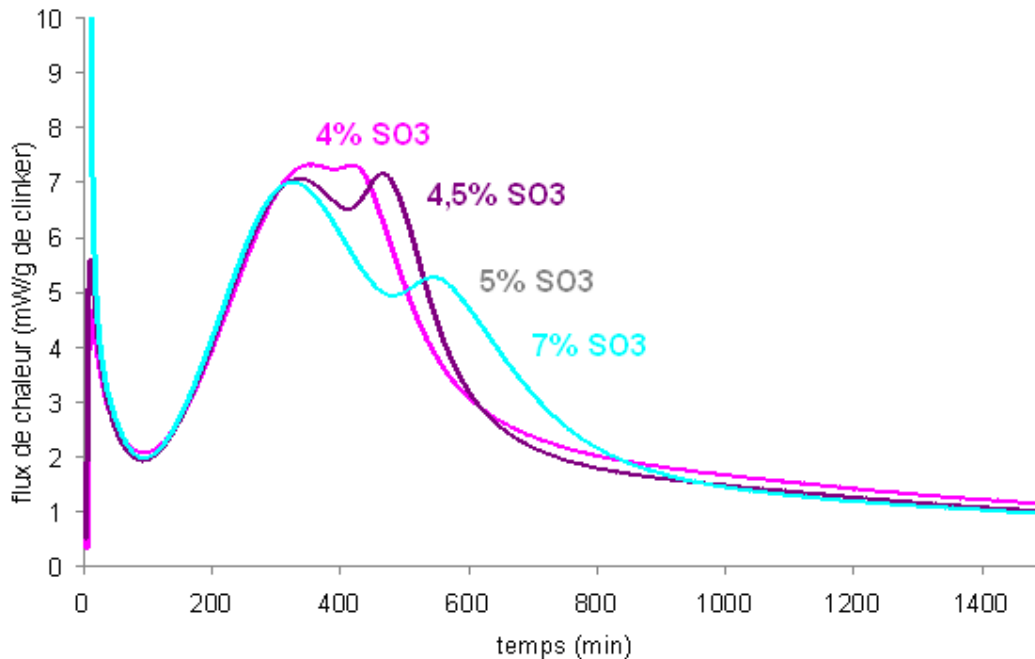


Figure 81 : Evolution du flux thermique libéré au cours de l'hydratation du ciment + 4%, 4,5%, 5% et 7% de SO_3 sous forme de gypse, $L/S=0,35$, 23°C .

Les courbes de flux de chaleur sont composées de 4 pics plus ou moins distinguables :

On ne peut pas tirer d'information quantitative du premier pic qui est collé à l'axe des ordonnées, dans la mesure où l'échantillon est introduit après un malaxage à l'extérieur. Il contient en partie l'effet thermique dû à l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre et à une différence éventuelle de température entre celui-ci et le thermostat du calorimètre malgré les précautions prises et à l'hydratation initiale du C_3A en AFm.

Le second pic dont le maximum est situé vers 50 minutes correspond à la formation rapide d'ettringite et/ou à la formation de gypse. L'enthalpie de formation du gypse est environ égale à $17,17 \text{ kJ/mol}$, et le flux cumulé mesuré entre 0 et 100 minutes, est égal à environ 25 kJ/mol . Cela montre bien que l'apparition du pic n'est pas uniquement liée à la formation de gypse. Il se distingue bien dans le cas des ciments au semi-hydrate et est d'autant plus grand que la quantité de sulfate est grande. Dans le cas des ciments au gypse, il n'est pas dissocié du pied du premier pic.

Les deux autres pics correspondent respectivement à la période la plus rapide de l'hydratation de l'alite en C-S-H et portlandite (le plus large) et la période la plus rapide de l'hydratation du C_3A en AFm qui intervient après la consommation de tout le sulfate de calcium.

L'ordre d'apparition de ces deux pics dépend du taux et de la nature du sulfate de calcium ajouté au clinker. Pour les taux de SO_3 utilisés dans cette étude, le pic relatif au C_3A apparaît avant ou pendant l'accélération de l'hydratation du C_3S (c'est-à-dire avant ou en même temps que le maximum du pic) dans le cas du ciment au semi hydrate à 1,5% de SO_3 et du ciment au gypse à 2,5 ; 3 et 3,5 % de SO_3 . Pour les autres taux de SO_3 , le pic relatif au C_3A apparaît après celui relatif au C_3S .

V.3.1. Hydratation du C_3A

Que ce soit dans le cas des ciments au gypse ou au semi hydrate, on retrouve ce qui est généralement observé quant au déplacement du pic dû à l'hydratation du C_3A à l'épuisement du sulfate de calcium : celui-ci et d'autant plus déplacé vers les temps longs que la quantité de SO_3 est importante [14, 47, 75]. En revanche ce déplacement est très différent pour un taux de SO_3 identique selon que le sulfate est apporté par du gypse ou du semi hydrate. Cette différence n'est attribuable qu'à la nature du sulfate de calcium puisque nous avons pris soin de travailler avec un même clinker et les ciments sont broyés pour obtenir la même distribution granulométrique. Le temps au maximum du pic d'hydratation du C_3A est porté sur la Figure 82 dans le cas de l'hydratation des ciments au gypse et au semi-hydrate pour tous les taux de SO_3 étudiés. Pour un même taux de sulfate, la durée de la consommation de tous les sulfates est toujours plus courte dans le cas du ciment au gypse que dans le cas de celui au semi-hydrate. Cette durée semble augmenter d'abord quasi linéairement entre 1,5 et 2,5 % de SO_3 dans le cas du ciment au semi hydrate et entre 2,5 et 5% dans le cas du ciment au gypse. Au-delà, la durée de consommation des sulfates semble augmenter exponentiellement dans le cas du ciment au semi-hydrate alors qu'elle est quasi constante dans le cas du ciment au gypse. C'est le même type d'évolution qui est observé dans le cas des systèmes $\text{C}_3\text{A}/$ gypse et $\text{C}_3\text{A}/$ semi-hydrate [49].

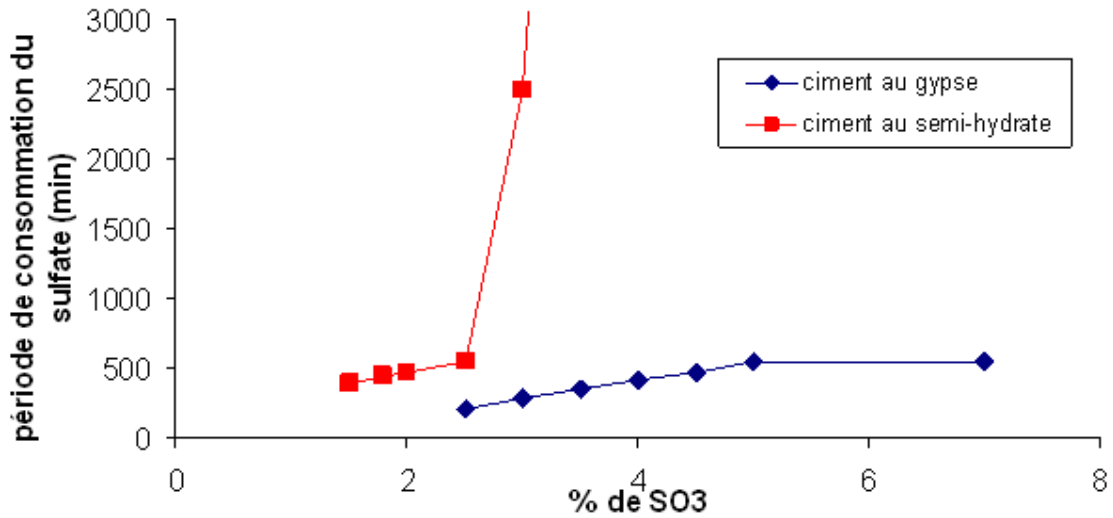


Figure 82 : Comparaison de l'évolution du temps au pic d'hydratation du C₃A correspondant à la fin de la période de consommation du sulfate en fonction du taux de SO₃ dans le ciment au gypse et au semi-hydrate, à L/S=0,35.

V.3.2. Hydratation du C₃S

En ce qui concerne l'hydratation du C₃S, la position et l'intensité au maximum de flux thermique correspondant dépendent également du taux et de la nature du sulfate de calcium. Ces deux valeurs sont reportées sur les Figure 83 et Figure 84 en fonction du taux de SO₃ pour les deux types de ciment.

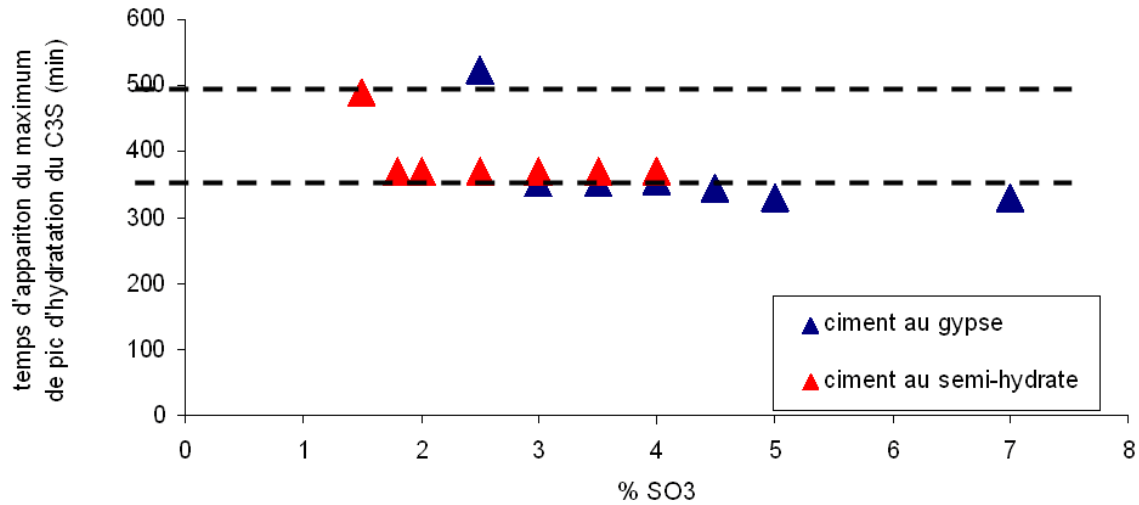


Figure 83 : Comparaison de l'évolution du temps au maximum de vitesse d'hydratation du C₃S en fonction du taux de sulfate dans le ciment au gypse et au semi-hydrate, à L/S=0,35.

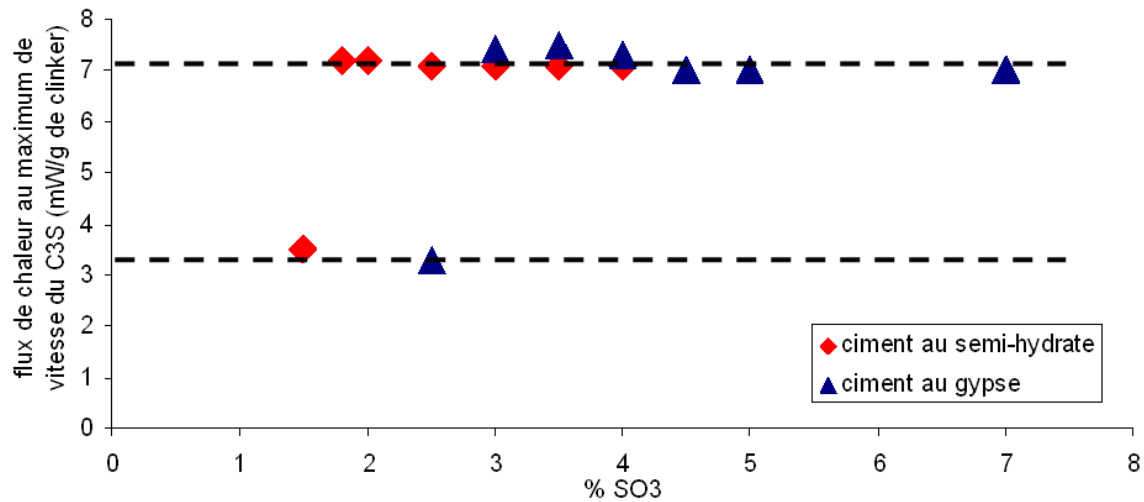


Figure 84 : Comparaison de l'évolution du flux de chaleur au maximum de vitesse d'hydratation du C₃S en fonction du taux de sulfate dans le ciment au gypse et au semi-hydrate, à L/S=0,35.

Deux comportements se distinguent :

Le maximum du pic intervient plus tôt, vers 350 minutes, et le pic est plus intense, environ 7mW/g de clinker au maximum ; c'est le cas des ciments au semi-hydrate de 2 à 4% de SO₃ et

des ciments au gypse de 3 à 7% de SO_3

Le maximum intervient plus tard, vers 500 minutes, et le pic est moins intense, environ 3 mW/g de clinker ; c'est le cas du ciment au semi-hydrate à 1,5% de SO_3 et du ciment au gypse à 2,5% de SO_3 .

Plus qualitativement, on observe clairement que le pic correspondant à l'hydratation du C_3S est quasi identique quel que soit le taux de SO_3 , lorsque le pic relatif à l'hydratation du C_3A apparaît après le premier, alors qu'il est nettement différent lorsque le pic relatif à l'hydratation du C_3A intervient avant ou pendant la période accélérée de l'hydratation du C_3S . L'influence du taux et de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation du C_3S est donc directement liée à la réactivité du système C_3A /sulfate. Cette différence est vraisemblablement liée à la composition de la solution interstitielle imposée par la réactivité du système C_3A /sulfate. Comme nous l'avons rappelé chapitre II.3.1, avant le pic relatif à l'hydratation du C_3A en AFm, il se forme de l'ettringite en présence de gypse, la concentration en Aluminium en solution est inférieure au seuil de détection de l'analyse, et la concentration en sulfate correspond à la solubilité du gypse. Au contraire, après ce pic, les sulfates sont consommés, il se forme des AFm et la concentration en Aluminium correspond à leur solubilité. Nous avons rappelé § II.4 et § II.5 que la nature et la concentration des ions en solution avaient une influence notable sur l'hydratation du C_3S . Par ailleurs, il a été également observé que les AFm pouvaient offrir une surface de croissance au C-S-H et modifier ainsi l'hydratation du C_3S . Il est cependant impossible d'extraire l'avancement de l'hydratation du C_3S des courbes calorimétriques puisque le flux mesuré est la somme des contributions de l'hydratation du C_3S et du C_3A . Pour résoudre ce problème nous avons tenté de séparer les deux évolutions en suivant la disparition de chaque phase anhydre au cours du temps par diffraction des rayons X.

V.3.3. Détermination de l'avancement de l'hydratation du C_3S et du C_3A au jeune âge par DRX

La méthodologie que nous avons utilisée pour suivre l'hydratation des ciments au jeune âge par Diffraction des Rayons X a déjà été mise en œuvre au *CIRCe* à l'Université de Padoue. Elle consiste à étudier la diffraction des rayons X, au cours du temps, par un échantillon conservé en capillaire scellé. De cette manière, on étudie le même volume de l'échantillon en évitant toute évaporation de l'eau de gâchage.

Le diffractomètre que nous avons utilisé est muni d'un goniomètre équipé d'un compteur à localisation spatiale INEL CPS 120 qui couvre un domaine angulaire de 120 degrés en 2θ . La longueur d'onde $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ correspond à la radiation $K\alpha_1$ du cuivre, elle est sélectionnée grâce à un monochromateur à lame de quartz à longue focale. La pâte de ciment est préparée selon le même mode opératoire que les éprouvettes préparées pour les tests de compression. La pâte de ciment est introduite après gâchage à $L/S=0,5$, dans un tube capillaire (diamètre 0,7 mm) qui est scellé. L'utilisation d'un détecteur à localisation spatiale permet d'enregistrer simultanément l'ensemble du diagramme. Les intensités diffractées sont accumulées pendant une demi heure puis sauvegardées dans un fichier. L'opération est renouvelée pendant 24 à 48 heures. La calibration du diffractomètre est réalisée avec de l'oxyde de zirconium Y_2O_3 . L'analyse quantitative des phases présentes est faite par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel TOPAS [70, 71]. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser l'ensemble du diagramme de diffraction pour procéder à l'analyse quantitative. Les intensités relatives et les positions des raies de diffraction de chaque phase présente dans l'échantillon sont calculées à partir de leurs paramètres structuraux. Le diagramme est calculé en distribuant cette intensité à l'aide d'une fonction analytique ajustée à partir d'un échantillon de référence. Nous avons utilisé de l'oxyde d'Yttrium. Le diagramme complet est une combinaison linéaire des diagrammes de diffraction de chaque phase. L'affinement consiste à reproduire le diagramme expérimental en ajustant les coefficients de la combinaison linéaire ou facteurs d'échelle. Dans notre analyse nous avons pris en compte les quatre phases cristallines suivantes C_3S (ICSD-81100), C_3A (ICSD-1841), portlandite (ICSD-51411), bassanite (ICSD-73263). Les autres phases présentes initialement ou formées au cours de la transformation ont été négligées soit parce qu'elles étaient en très faible quantité (gypse, C_2S , ettringite) soit difficilement identifiables par DRX (C-S-H, AFm). Comme l'ensemble des phases n'est pas pris en compte dans l'analyse, nous avons calculé l'avancement de l'hydratation à partir des facteurs d'échelle ajustés pour les phases anhydres C_3S et C_3A à la première mesure et à l'instant t selon ces équations :

$$\alpha_{C_3S} \propto \frac{f_{éch} C_3S_0 - f_{éch} C_3S_t}{f_{éch} C_3S_0} \text{ et } \alpha_{C_3A} \propto \frac{f_{éch} C_3A_0 - f_{éch} C_3A_t}{f_{éch} C_3A_0}$$

La première mesure se fait aux environs de 30 minutes d'hydratation, on suppose dans ce cas que les hydratations du C_3S et du C_3A n'ont pas démarré. Dans le cas de l'hydratation du C_3A , il est clair que l'hydratation a déjà commencé à 30 minutes, mais il n'a pas été possible de déterminer le facteur d'échelle à $t=0$. Le degré d'hydratation du C_3A calculé sera donc surestimé.

Les Figure 85 et Figure 86 présentent l'évolution du degré d'hydratation du C₃S et C₃A déterminé par DRX in situ, le degré d'hydratation du C₃S et C₃A à 3 jours par DRX ex situ et l'évolution du flux de chaleur de l'hydratation du ciment pour respectivement 1,5% et 4% de SO₃, à T=23°C. On observe que le point d'inflexion de la courbe d'avancement de l'hydratation du C₃S, c'est-à-dire le maximum de vitesse d'hydratation du C₃S et de précipitation des C-S-H, est le même pour les mesures de calorimétrie en pâte et les analyses DRX in situ. Il apparaît à environ 600 minutes pour le ciment avec 1,5% de SO₃ et à 460 minutes pour le ciment avec 4% de SO₃.

Le point d'inflexion de la courbe d'avancement de l'hydratation du C₃A, c'est-à-dire le maximum du pic exothermique dû à la forte dissolution du C₃A et à la précipitation d'AFm, est également le même pour les mesures de calorimétrie en pâte et les analyses DRX in situ. Pour le ciment avec 1,5% de SO₃, le point d'inflexion apparaît à 420 minutes. Pour le ciment avec 4% de SO₃, on n'observe pas de point d'inflexion du degré d'hydratation du C₃A car dans ce cas l'ettringite précipite encore après 3 jours d'hydratation.

Si l'évolution qualitative de l'avancement de l'hydratation est correcte, en revanche, la comparaison des degrés d'hydratation du C₃S et C₃A déterminés par DRX in situ et par DRX ex situ, montre que l'analyse in situ surestime les degrés d'hydratation. Par exemple dans le cas du ciment avec 1,5% de SO₃, le degré d'hydratation du C₃S est de 80% et celui du C₃A est de 90% à environ 2 jours par analyse DRX in-situ, alors que par analyse DRX ex situ, à 3 jours, le degré d'hydratation du C₃S est égal à environ 60% et le degré d'hydratation du C₃A est égal à 80%. L'origine de cette surestimation n'a pas été identifiée. Nous avons néanmoins considéré qu'elle était homogène et nous avons comparé l'évolution en fonction du temps des rapports $\frac{f_{éch}C_3S_0 - f_{éch}C_3S_t}{f_{éch}C_3S_0}$ représentatifs du degré d'hydratation du C₃S dans les ciments à différents taux de SO₃ (Figure 87).

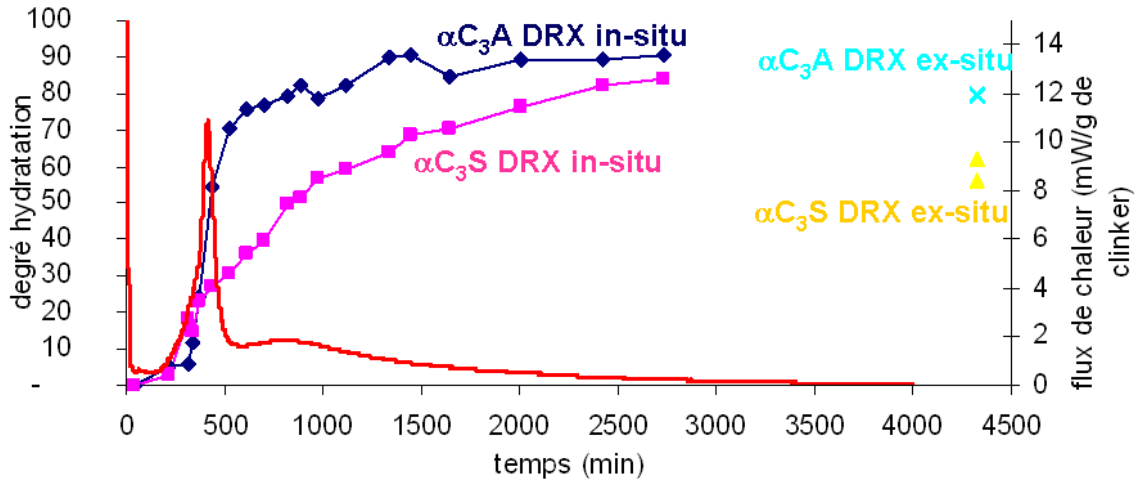


Figure 85 : Evolution du degré d'hydratation du C₃S et C₃A déterminé par DRX in situ, du degré d'hydratation du C₃S et C₃A à 3 jours déterminé par DRX ex situ et du flux de chaleur de l'hydratation du ciment avec 1,5% de SO₃, à T=23°C.

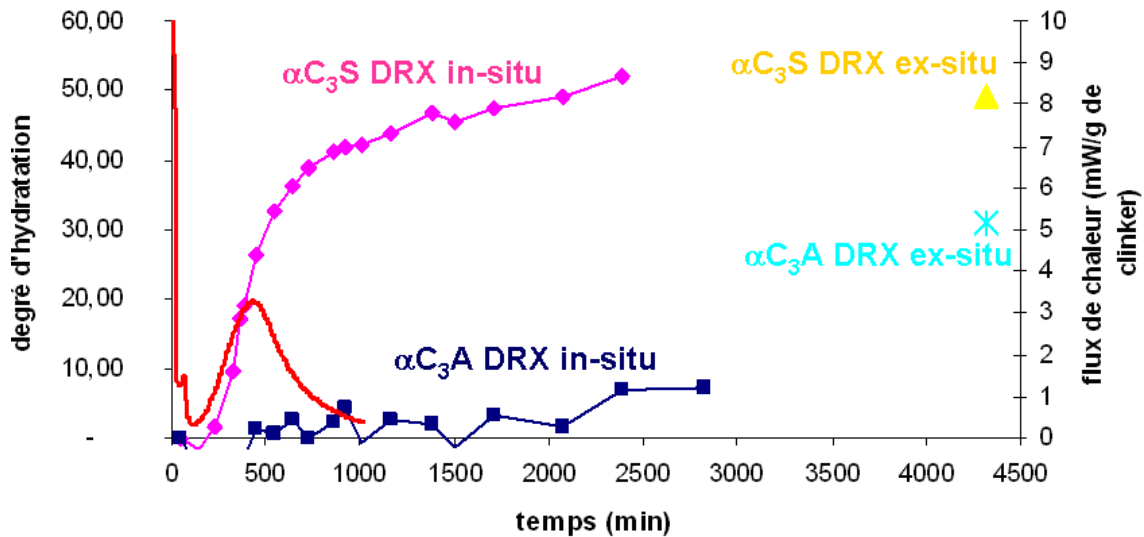


Figure 86 : Evolution du degré d'hydratation du C₃S et C₃A déterminé par DRX in situ, du degré d'hydratation du C₃S et C₃A à 3 jours déterminé par DRX ex situ et du flux de chaleur de l'hydratation du ciment avec 4% de SO₃, à T=23°C.

L'avancement de l'hydratation du C₃S est la même pour des sulfatages compris entre 1,5% et 2,5% de SO₃ et à partir de 3% de SO₃, le degré d'hydratation du C₃S augmente d'autant moins que le taux de SO₃ est grand.

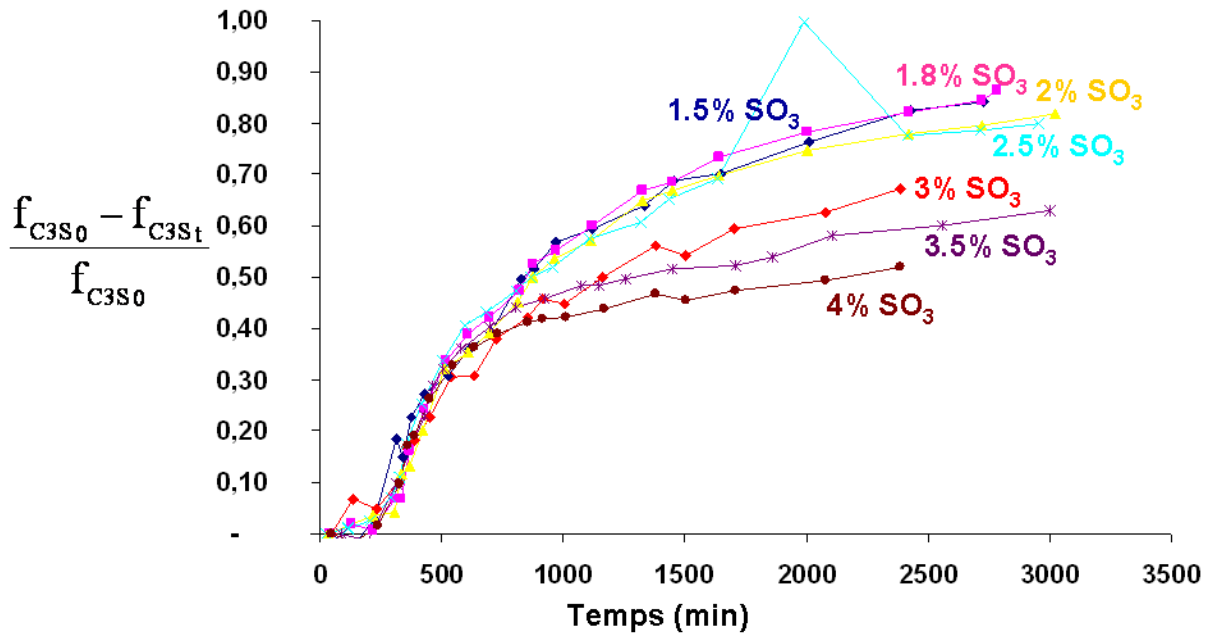


Figure 87 : Evolution du rapport $\frac{f_{éch} C_3S_0 - f_{éch} C_3S_t}{f_{éch} C_3S_0}$ représentatif du degré d'hydratation du C₃S dans le ciment au semi-hydrate avec différents taux de sulfate en fonction du temps, à L/S=0,5, T=23°C.

L'évolution du rapport $\frac{f_{éch} C_3S_0 - f_{éch} C_3S_t}{f_{éch} C_3S_0}$, représentatif du degré d'hydratation du C₃S à 1 jour (1440 minutes), a été tracée en fonction du taux de SO₃ (Figure 88) dans le ciment au semi-hydrate. L'avancement de l'hydratation du C₃S à 1 jour est maximum et est indépendant du taux de SO₃ compris entre 1,5% et 2,5% de SO₃, et diminue d'autant plus que le taux de SO₃ est grand au-delà de 2,5% de SO₃. On retrouve la même évolution que celle du degré d'hydratation du C₃S en fonction du taux de sulfate à 3 jours (Figure 72). On peut en conclure que l'influence du taux de sulfate sur l'hydratation à long terme résulte de la modification du processus d'hydratation dans les premières 24 heures.

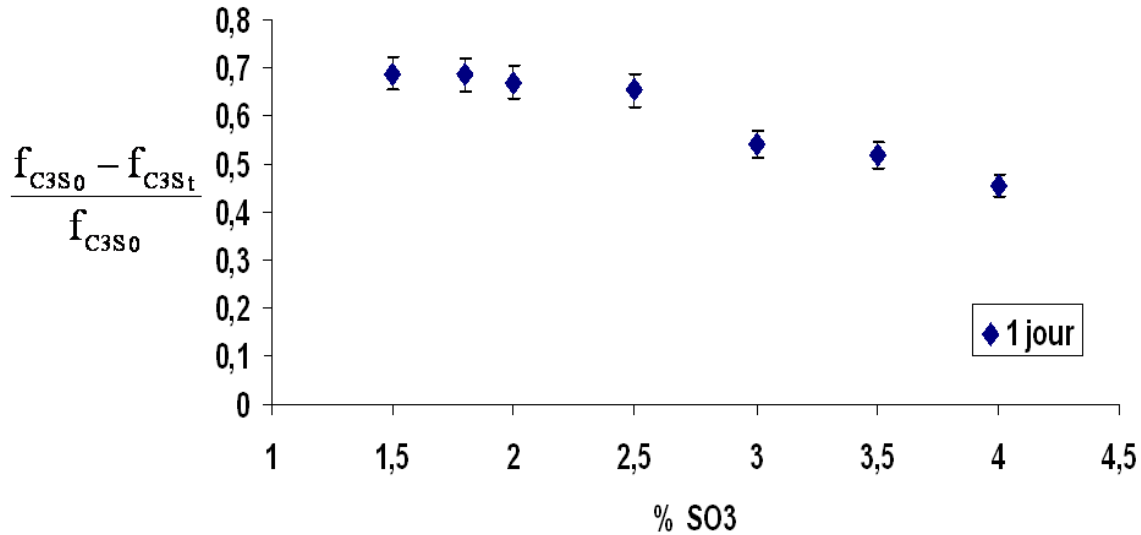


Figure 88 : Evolution du rapport $\frac{f_{éch} C_3S_0 - f_{éch} C_3S_t}{f_{éch} C_3S_0}$ représentatif du degré d'hydratation du C₃S à 1 jour dans le ciment au semi-hydrate en fonction du taux de sulfate, à L/S=0,5, T=23°C.

V.4. Discussions

V.4.1. L'optimum de sulfatage

Un optimum de résistance a bien été observé à 3 jours entre 1,8% et 3% de SO₃ pour le ciment au semi-hydrate et entre 3% et 5% de SO₃ pour le ciment au gypse. Cela montre clairement la dépendance de l'optimum avec la nature du sulfate de calcium. La différence essentielle entre le gypse et l'hémi-hydrate est leur solubilité qui modifie considérablement l'hydratation initiale du C₃A en présence du sulfate de calcium [49].

L'optimum tend à disparaître avec le temps de cure pour évoluer vers une augmentation continue des résistances avec le taux de SO₃ après 15 jours de cure. C'est ce que montre les courbes de la Figure 59 illustrant l'évolution des résistances mécaniques des pâtes de ciment au semi-hydrate à différents taux de SO₃ avec le temps de cure.

V.4.2. L'origine de l'optimum de sulfatage

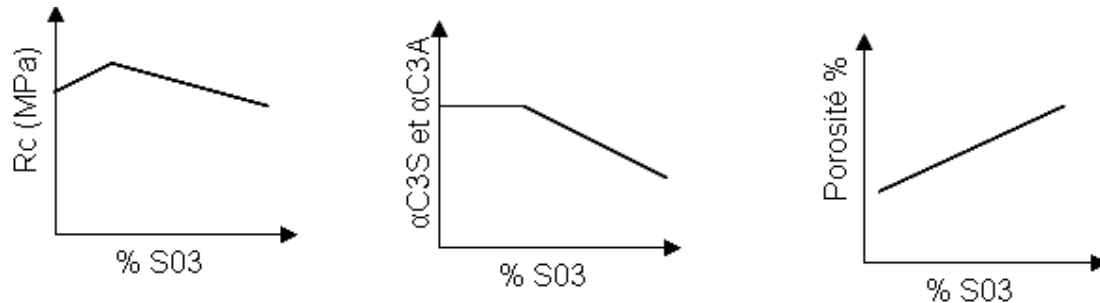
La Figure 89 schématise l'évolution des résistances en compression, l'évolution du degré d'hydratation du C₃S et du C₃A et l'évolution de la porosité mesurée à 3 jours et 28 jours dans

le cas du ciment au semi-hydrate en fonction du taux de SO_3 . Que ce soit à 3 jours ou 28 jours l'évolution des résistances mécaniques et de la porosité n'est pas celle à laquelle on pourrait s'attendre à partir de l'avancement de l'hydratation :

- à 3 jours la résistance augmente, passe par un maximum puis diminue alors que la porosité augmente continûment; on s'attendrait à ce que la résistance évolue dans le sens inverse de la porosité. Par ailleurs, la porosité mesurée ne suit pas exactement l'évolution de l'hydratation qui est sensée la combler, elle augmente continûment avec le taux de sulfate alors que le degré d'hydratation du C_3S et du C_3A est quasi indépendant du taux de SO_3 aux faibles taux de sulfate.

- à 28 jours, les résultats sont encore plus surprenants, la résistance augmente alors que la porosité augmente et que le degré d'hydratation est constant avec le taux de SO_3 .

A 3 jours :



A 28 jours :

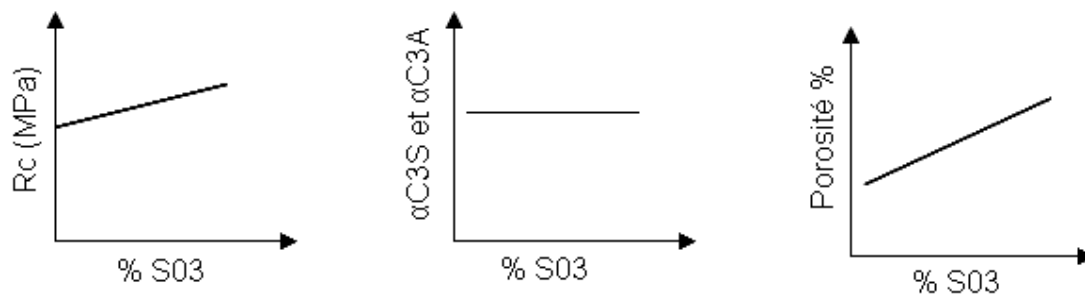


Figure 89 : Schéma de l'évolution des résistances en compression, du degré d'hydratation du C_3S et du C_3A et de la porosité mesurée à 3 jours et 28 jours du ciment au semi-hydrate en fonction du taux de SO_3 .

Les images de microscopie révèlent des microstructures différentes selon les ciments : les pâtes de ciments à faibles taux de sulfate ont une microstructure plus dense que celles à forts

taux de sulfate. Ces observations sont conformes à celles de Quennoz [76]. Cette différence de microstructure peut avoir deux conséquences :

- l'intrusion du mercure est plus ou moins limitée selon la densité de l'assemblage des hydrates, la porosité serait alors plus ou moins éloignée de la porosité totale.
- un assemblage plus dense des hydrates autour des grains consoliderait plus la microstructure et compenserait l'augmentation de la porosité.

Pour estimer la première conséquence nous avons calculé la porosité totale à partir du degré d'hydratation des phases anhydres aux échéances considérées.

V.4.2.1. Calcul de la porosité totale du ciment au semi-hydrate hydraté pendant 3 et 28 jours

La porosité totale peut, a priori, être calculée à partir du rapport des volumes des anhydres restants et des hydrates formés sans prendre en compte la porosité intra gel des C-S-H et en négligeant le retrait. La Figure 90 illustre l'évolution des phases présentes dans la pâte de ciment au semi-hydrate initialement et à un instant t .

A l'instant $t=0$, les volumes des phases présentes sont :

- le Volume d'eau introduit initialement $V_{eau_{ini}}$ et le Volume de solide initial $V_{solide_{ini}}$ qui correspond au volume des phases anhydres ($VC_3S_{ini} + VC_3A_{ini} + VSH_{ini}$).
- Le volume total $V_{total_{ini}}$ est égal au Volume d'eau introduit initialement plus le Volume de solide initial. On néglige l'air entraîné.

A l'instant t , les volumes présents sont :

- Le volume des phases anhydres restantes qui est égal à la somme des volumes de C_3S , C_3A et semi-hydrate (SH) qui restent à l'instant t c'est-à-dire $VC_3S_{reste} + VC_3A_{reste} + VSH_{reste}$.
- Le volume des produits d'hydratation du ciment qui correspond au volume des produits d'hydratation du C_3S et du C_3A à l'instant t .
- Le volume d'eau restant qui correspond à la **porosité \emptyset** dans le système à l'instant t_1 puisque dans nos expériences les éprouvettes ont été curées en solution.

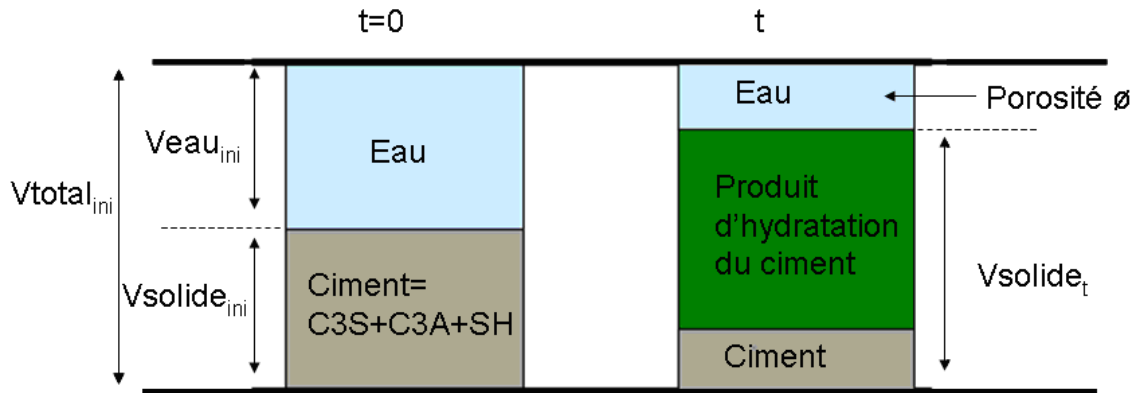


Figure 90 : schéma illustrant les phases présentes dans la pâte de ciment au semi-hydrate avant son hydratation ($t=0$) et à un instant t .

La porosité totale à l'instant t est égale au rapport du (volume total initial – le volume de solide à l'instant t) sur le volume total initial c'est-à-dire :

$$\phi = \frac{V_{total_ini} - V_{solide(t)}}{V_{total_ini}} \cdot 100\%$$

Avec :

$$V_{total_ini} = VC_3S_{ini} + VC_3A_{ini} + VSH_{ini} + VH_2O_{ini}$$

$$V_{solide(t)} = VC_3S_{reste} + VC_3A_{reste} + VSH_{reste} + V(\text{produit d'hydratation du ciment})$$

$$V(\text{produits d'hydratation du ciment}) = V(\text{produits d'hydratation du } C_3S) + V(\text{produits d'hydratation du } C_3A)$$

Calcul du volume total initial :

Le volume des phases anhydres est déterminé à partir de la quantité de matière introduite initialement et de leur volume molaire.

$$VC_3S_{ini} = nC_3S_{ini} Vm_{C_3S} \text{ Avec } Vm_{C_3S} = 72,95 \text{ cm}^3/\text{mol} [12]$$

$$VC_3A_{ini} = nC_3A_{ini} Vm_{C_3A} \text{ Avec } Vm_{C_3A} = 90,07 \text{ cm}^3/\text{mol} [12]$$

$$VSH_{ini} = nSH_{ini} Vm_{SH} \text{ Avec } Vm_{SH} = 51,97 \text{ cm}^3/\text{mol} [12]$$

$$VH_2O_{ini} = nH_2O_{ini} Vm_{H_2O} \text{ Avec } Vm_{H_2O} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol} [12]$$

Calcul du volume de solide à l'instant t :

Le calcul du volume des solides est fait à partir des degrés d'hydratation du C_3S et C_3A à 3 et 28 jours déterminés par analyse DRX.

$$V_{solide(t)} = VC_3S_{reste} + VC_3A_{reste} + VSH_{reste} + V(\text{produit d'hydratation du ciment})$$

Calcul des phases anhydres restantes :

$$VC_3S_{reste} = nC_3S_{reste} Vm_{C_3S} \text{ Avec } nC_3S_{reste} = nC_3S_{ini} (1 - \alpha_{C_3S})$$

Avec α_{C_3S} taux d'hydratation du C_3S

$$VC_3A_{\text{reste}} = nC_3A_{\text{reste}} Vm_{C_3A} \text{ Avec } nC_3A_{\text{reste}} = nC_3A_{\text{ini}} (1 - \alpha_{C_3A})$$

Avec α_{C_3A} taux d'hydratation du C_3A

$$VSH_{\text{reste}} = nSH_{\text{reste}} Vm_{SH}$$

$$\text{Avec } nSH_{\text{reste}} = nSH_{\text{ini}} - nAft_{\text{formée}} = nSH_{\text{ini}} - \frac{nSH_{\text{ini}}}{3} = \frac{2}{3} nSH_{\text{ini}}$$

Calcul du volume de produit d'hydratation :

Plusieurs phases hydratées sont formées au cours de l'hydratation du ciment, D'après Taylor [77], dans le ciment le rapport Ca/Si du C-S-H est environ égal à 1,7, la réaction globale d'hydratation du C_3S est dans ce cas :



Pour nos calculs nous considérons des C-S-H sans porosité intragel car nous voulons déterminer la porosité totale :

$$VCa(OH)_2 = nCa(OH)_2 Vm_{Ca(OH)_2} \text{ Avec } nCa(OH)_2 = 1,3nC_3S_{\text{ini}} \alpha_{C_3S}$$

$$VC-S-H = nC-S-H Vm_{C-S-H} \text{ Avec } nC-S-H = nC_3S_{\text{ini}} \alpha_{C_3S} \text{ et } Vm = 72 \text{ cm}^3/\text{mol} [78]$$

Dans le cas de l'hydratation du C_3A , trois produits d'hydratation peuvent être formés selon la disponibilité du sulfate de calcium.

1) en présence de semi-hydrate, la première phase formée est l'ettringite
 $4C_3A + 12CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 104H_2O \rightarrow 4C_6AS_3H_{32}$

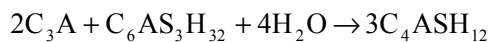
La quantité maximum d'ettringite (Aft_{max}) pouvant être formé est $nAft_{\text{max}} = \frac{nSH_{\text{ini}}}{3}$

$$VAft_{\text{max}} = nAft_{\text{max}} Vm_{Aft} \text{ Avec } Vm_{Aft} = 725.51 \text{ cm}^3/\text{mol} [12]$$

L'ettringite se forme tant que $nC_3A_{\text{consommée}} \leq \frac{nSH_{\text{ini}}}{3}$ c'est-à-dire $nC_3A_{\text{ini}} \alpha_{C_3A} \leq \frac{nSH_{\text{ini}}}{3}$ alors

$$nAft = nC_3A_{\text{consommée}}$$

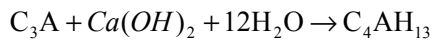
2) La deuxième équation à prendre en compte est la formation de monosulfoaluminate de calcium ou AFm qui est formé à partir de la dissolution de l'ettringite (Aft).



La quantité d'ettringite qui reste à 3 et 28 jours a été déterminée par l'analyse DRX, on l'appellera $nAFt_{reste}$. On peut donc déterminer la quantité d'ettringite qui a été consommée en AFm : Si $nAFt_{max} \leq nC_3A_{consommée}$ alors $nAFm = 3 \cdot (nAFt_{max} - nAFt_{reste})$

$$VAFm = nAFm Vm_{Afm} \text{ Avec } Vm_{Afm} = 312.82 \text{ cm}^3/\text{mol} [12]$$

3) La troisième équation est relative à la formation de C_4AH_{13} :



$$nC_4AH_{13} = nC_3A_{consommée} - nAFt_{reste} - \frac{2}{3}nAFm$$

$$VC_4AH_{13} = nC_4AH_{13} Vm_{C_4AH_{13}} \text{ et } Vm_{C_4AH_{13}} = 277.47 \text{ cm}^3/\text{mol} [12]$$

La Figure 91 et la Figure 92 comparent respectivement la porosité totale calculée, la porosité mesurée par PIM et par analyse d'image à 3 et 28 jours en fonction du taux de SO_3 dans le ciment au semi-hydrate. L'évolution des porosités calculées à 3 et 28 jours suit logiquement l'évolution des degrés d'hydratation du C_3S et C_3A , puisqu'elles sont calculées à partir des degrés d'hydratation déterminés par DRX. La première constatation est que la porosité totale calculée est toujours supérieure à la porosité mesurée par PIM. Ce qui veut dire qu'on n'atteint pas toute la porosité par PIM.

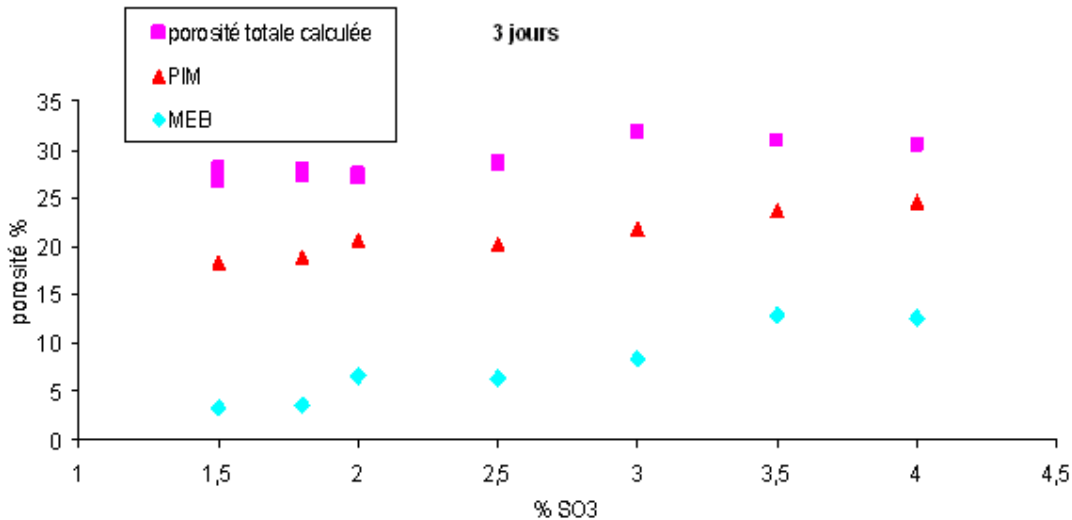


Figure 91 : Evolution de la porosité totale calculée ainsi que de la porosité déterminée par PIM et par analyse d'image MEB en fonction du pourcentage de SO_3 à 3 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate, à $L/S=0,35$.

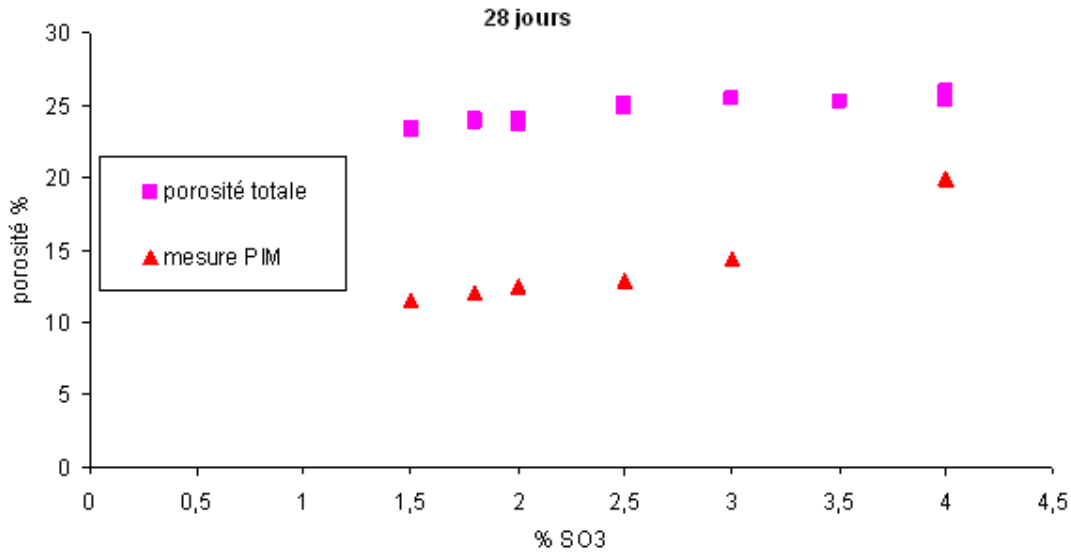


Figure 92: Evolution de la porosité totale calculée ainsi que de la porosité déterminée par PIM en fonction du pourcentage de SO₃ à 28 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate, à L/S=0,35.

Afin de comparer l'évolution du volume poreux total calculé avec l'évolution du volume poreux mesurée par PIM, nous avons reporté en fonction du taux de sulfate à 3 et 28 jours d'hydratation (Figure 93 et Figure 94) :

- le volume total initial
- le volume de solide qui prend en compte le volume des anhydres qui restent et le volume des hydrates formés à 3 et 28 jours
- le volume poreux déterminé par PIM
- le volume de la porosité capillaire déterminé par analyse d'image à 3 jours
- Le volume poreux total qui correspond à la différence du volume total initial et du volume de solide

La différence entre le volume total calculé et le volume envahi par le mercure est d'autant plus faible que le taux de sulfate est élevé à 3 et 28 jours.

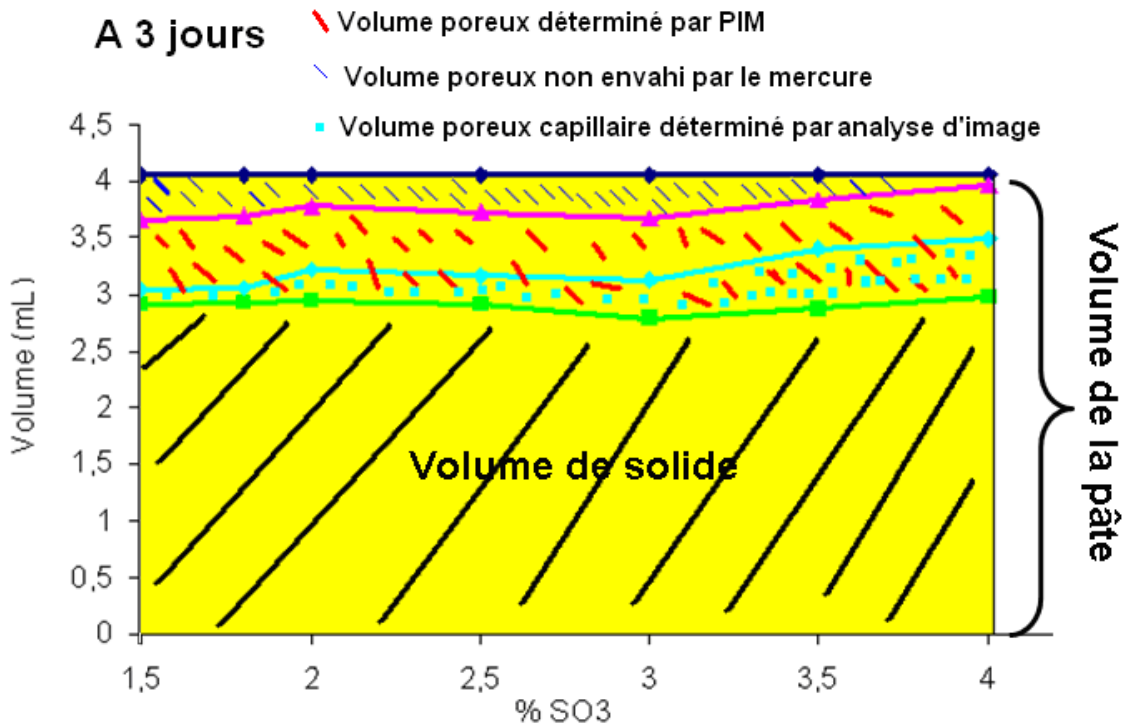


Figure 93 : Evolution en fonction du taux de sulfate à 3 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate du volume de la pâte_ en jaune, du volume du solide_ en hachurée noir, du volume poreux déterminé par PIM_ en hachurée rouge, du volume poreux non envahi par le mercure_ en hachurée bleu et du volume de la porosité capillaire déterminé par analyse d'image_ en pointillée bleu.

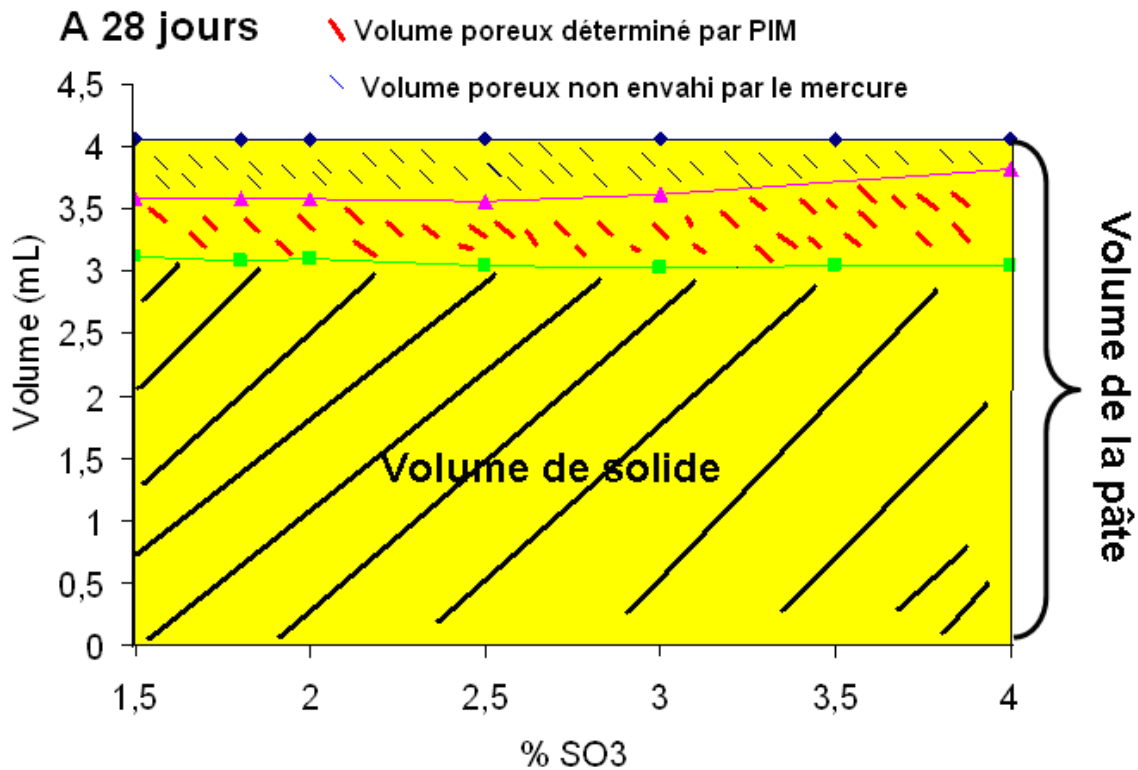


Figure 94 : Evolution en fonction du taux de sulfate à 28 jours d'hydratation du ciment au semi-hydrate du volume de la pâte_ en jaune, du volume du solide_ en hachurée noir, du volume poreux déterminé par PIM_ en hachurée rouge et du volume poreux non envahi par le mercure_ en hachurée bleu.

La différence de microstructure observée par MEB a donc bien une réelle conséquence sur les mesures de porosité PIM, puisque plus le pourcentage de SO_3 est faible dans les pâtes, plus la microstructure est dense et plus la porosité mesurée est éloignée de la porosité totale (Figure 93 et Figure 94). La seule mesure de porosité par porosimétrie à intrusion de mercure est donc peu fiable pour avoir une idée réelle de la porosité totale, ou de la porosité capillaire.

Les images MEB des pâtes de ciment hydraté pendant 28 jours, ont montré que la porosité capillaire est plus élevée pour les forts taux de sulfate que pour les faibles taux de sulfate. On sait également qu'à 28 jours, le taux d'hydrates formés ne varie pas avec la teneur en sulfate. Le volume de la pâte de ciment et le volume de solide (Figure 94) sont les mêmes quel que soit la teneur en sulfate. Le fait que pour un même taux d'hydrates formés, la porosité capillaire est plus élevée pour les forts taux de sulfates indique que l'assemblage des hydrates est plus dense pour les forts taux de sulfates.

Ainsi, l'ajout du sulfate de calcium influence la microstructure du ciment, d'une part elle augmente la porosité et d'autre part l'assemblage des hydrates est plus dense avec l'ajout de sulfate de calcium.

V.4.2.2. L'origine de la différence de microstructure.

L'évolution de la microstructure et de l'avancement de l'hydratation de C_3S ainsi que les conséquences sur la résistance mécanique que nous avons observées pour les différents taux de sulfatage du ciment sont à rapprocher des résultats de l'étude de Zajac [79] relative à l'influence de la température sur les résistances et le degré d'hydratation d'une pâte de C_3S . Ses résultats, reportés sur la Figure 95, montrent une évolution semblable à celle que nous obtenons (Figure 59 et Figure 76) :

- à faible taux de sulfate, comme à température élevée, l'hydratation est rapide au jeune âge et évolue peu en fonction du temps ; elle conduit aux résistances finales les plus faibles.
- au contraire, à fort taux de sulfate, l'hydratation initiale est plus lente, comme à basse température, elle évolue continûment dans le temps et conduit à des résistances finales plus élevées.

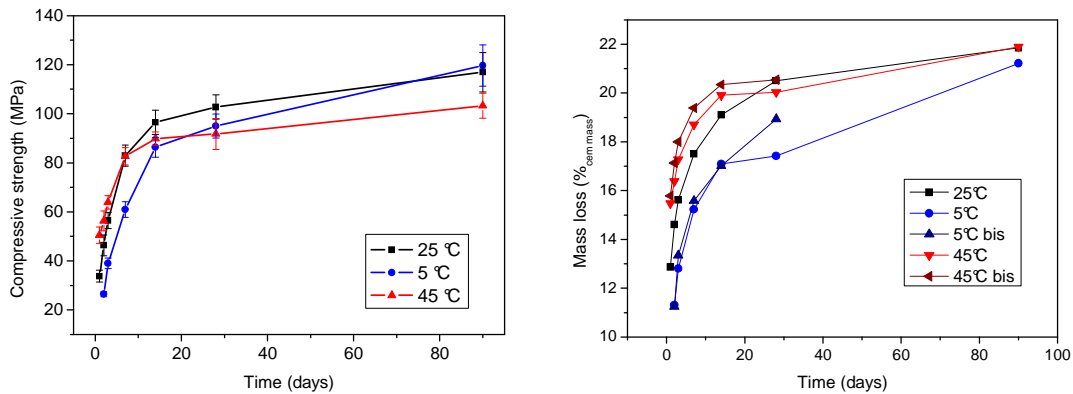


Figure 95: Evolution de la résistance à la compression et de la quantité d'eau liée (eau non évaporable) en fonction du temps de cure à différentes températures (5, 25 et 45°C). Pâtes de C_3S à $L/C=0,45$, thèse Zajac [79].

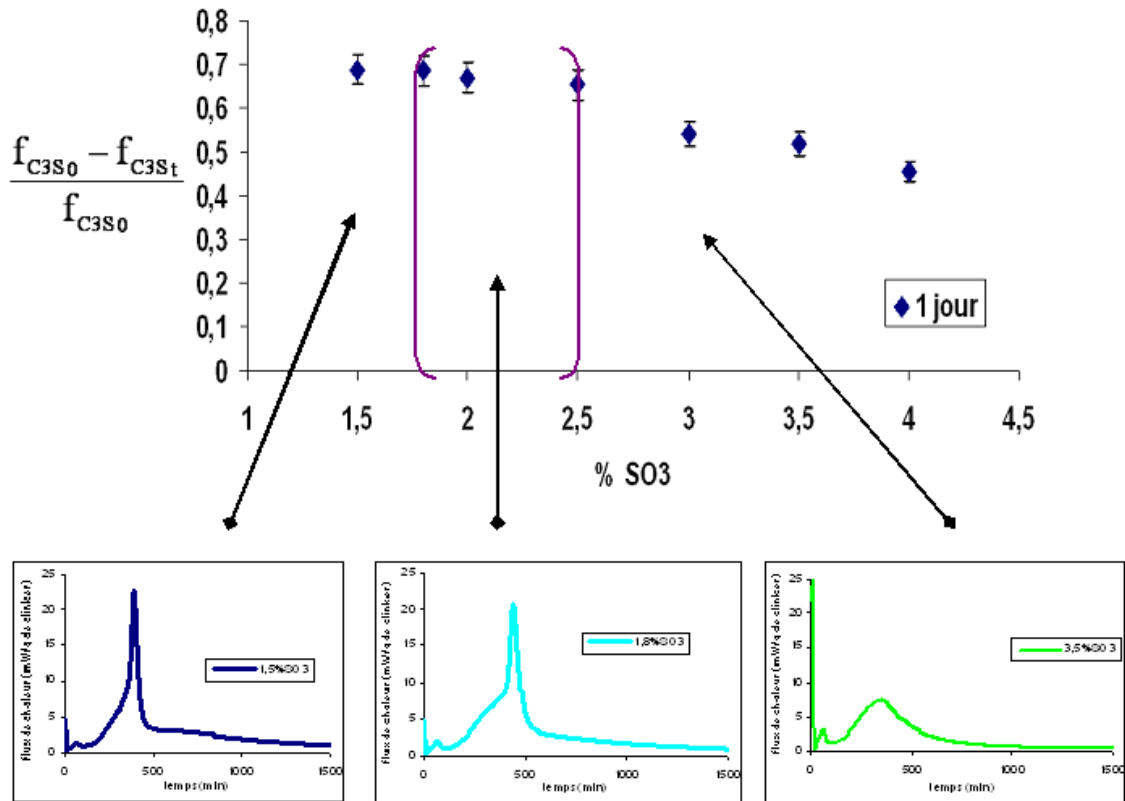
La similitude de l'évolution des résistances en compression et de l'avancement de

l'hydratation du C_3S , dans le cas de *l'effet de la température* sur une pâte de C_3S hydratée et de *l'effet du sulfate de calcium* sur une pâte de ciment hydratée, laisse à penser que l'origine de ces effets serait dans le même phénomène.

L'effet de la température a pu être expliqué par la modification du mode de croissance du C-S-H pendant la période accélérée qui serait à l'origine, avec la variation du nombre de germes initiaux, d'une microstructure différente. Ainsi, l'influence du taux de SO_3 du ciment sur la microstructure de la pâte de ciment hydratée pourrait résulter d'une différence de croissance des C-S-H au jeune âge.

Germination et croissance des C-S-H :

Il est possible de préciser le mode de croissance des C-S-H à partir de l'évolution de l'avancement de l'hydratation du C_3S . Nous avons vu que le degré d'hydratation du C_3S pendant et après la période accélérée est le même entre 1,5% et 2,5% de SO_3 pour le ciment au semi-hydrate puis il diminue avec le taux de sulfate. Ces pourcentages correspondent à l'augmentation des résistances mécaniques. Comme l'illustre la Figure 96, ces pourcentages correspondent à la période pendant laquelle l'hydratation massive du C_3A en AFm est simultanée à la période d'hydratation rapide du C_3S . Il en est de même pour le cas des ciments au gypse, mais cela intervient pour des pourcentages en SO_3 de 2,5 à 3,5% (Figure 57 et Figure 80).



l'hydratation du C_3S se fait en présence **d'ions aluminates** et **AFm**

le début de l'hydratation du C_3S se fait en présence d'ions sulfate puis en présence **d'ions aluminates et AFm**

l'hydratation du C_3S se fait en présence **d'ions sulfate**

Figure 96 : L'évolution du rapport $\frac{f_{éch}C_3S_0 - f_{éch}C_3S_t}{f_{éch}C_3S_0}$ représentatif de l'évolution du

degré d'hydratation du C_3S à 1 jour est représentée avec trois évolutions du flux de chaleur au cours de l'hydratation du ciment +1,5%, 1,8% et 3% de SO_3 en semi-hydrate, L/S=0,35 à 23°C.

Cette simultanéité des deux phénomènes pourrait aller dans le sens de l'hypothèse de la thermoactivation de l'hydratation du C_3S (chapitre II.6.1) par l'hydratation du C_3A en AFm. Selon cette hypothèse, ce serait la forte exothermicité de l'hydratation du C_3A en AFm qui thermo-activerait l'hydratation des phases silicates et augmenterait ainsi le degré d'hydratation à un temps pour améliorer les résistances mécaniques. Cependant toutes nos expériences ont été réalisées dans des conditions isothermes. Dans ce cas, il ne devrait pas y avoir de thermoactivation. Néanmoins pour vérifier que la température reste constante même dans le cas des éprouvettes préparées pour les mesures de résistance mécanique qui malgré

leur petite taille sont les plus volumineuses, la température de la pâte de ciment a été suivie au cours de l'hydratation au moyen d'un thermocouple noyé dans l'échantillon. Aucune élévation de température n'a été détectée. Nos expériences sont bien toutes réalisées en conditions isothermes, l'hypothèse de la thermoactivation n'est donc pas valide.

L'origine est à rechercher dans les conditions dans lesquelles se déroule la période initiale de l'hydratation du C_3S . Comme nous l'avons rappelé au chapitre II.3.1 l'hydratation du système C_3A /sulfate détermine la nature des phases présentes et les conditions ioniques dans lesquelles se déroule l'hydratation du C_3S .

Entre 1,5% et 2,5% de SO_3 , l'hydratation du C_3S , pendant la période accélérée, se fait en présence d'ions aluminates et d'AFm, alors qu'à partir de 3% de SO_3 , l'hydratation du C_3S , pendant la période accélérée, a lieu en présence d'ions sulfate et d'ettringite.

Les travaux antérieurs ont montré que la présence d'AFm augmente le degré d'hydratation du C_3S au jeune âge (§.II.5) car celui-ci offre une surface de croissance supplémentaire à la précipitation des C-S-H, (ce qui n'est pas le cas pour l'ettringite). Au contraire les ions aluminates retarde l'hydratation du C_3S (§.II.4). C'est ce qui est observé dans le cas des ciments à taux de SO_3 compris entre 1,5 et 2,5%, le degré d'hydratation du C_3S augmente d'autant plus que le taux de SO_3 est faible c'est-à-dire qu'il y a plus d'AFm.

Ainsi, la présence d'AFm pendant la période accélérée de l'hydratation du C_3S , serait à l'origine de la modification de la microstructure de la pâte de ciment à faible taux de SO_3 . La « coprécipitation » de C-S-H et d'AFm augmente le degré d'hydratation du C_3S et assure un meilleur remplissage de l'espace entre les grains à l'origine de la plus grande résistance à la compression que celle mesurée à plus haut taux de sulfate. Cependant la cohésion de ce remplissage n'est pas aussi bonne qu'un assemblage de C-S-H sans AFm qui est plus dense. C'est sans doute la raison pour laquelle l'optimum s'estompe avec le temps de cure et qu'à long terme on atteint une résistance d'autant plus élevée qu'on a formé moins d'AFm au jeune âge.

V.5. Conclusion générale sur l'influence du taux et de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés des pâtes de ciment modèle

On a effectivement mis en évidence un optimum de sulfatage qui se décale avec le temps vers les fortes teneurs en sulfate.

L'existence de l'optimum de sulfatage est liée à la présence de la *phase aluminat* dans le système, puisque dans le système C₃S/gypse nous n'avons pas observé d'optimum de sulfatage.

L'optimum de sulfatage est constaté lorsque l'hydratation du C₃S, pendant la période accélérée, a lieu simultanément ou légèrement avant le pic exothermique dû à la forte dissolution du C₃A et à la précipitation d'AFm. La présence d'AFm pendant la période accélérée de l'hydratation du C₃S, serait à l'origine de la modification observée de la microstructure de la pâte de ciment : la porosité augmente avec l'ajout du sulfate de calcium mais l'assemblage des hydrates est plus dense.

Par analogie avec l'effet de la température sur une pâte de C₃S hydratée, l'effet du sulfate de calcium peut s'expliquer par la modification du mode de croissance des C-S-H pendant la période accélérée. Pour les faibles taux de sulfates, la présence d'AFm augmente la quantité de C-S-H précipitée à une échéance donnée, ce qui conduit à un meilleur remplissage de l'espace et à une plus grande résistance à la compression.

Néanmoins, l'assemblage des hydrates est plus dense pour les forts taux de sulfate, ce qui veut dire que l'assemblage de C-S-H précipité en présence d'AFm est moins dense que l'assemblage de C-S-H précipité sans AFm. Cela pourrait expliquer qu'à long terme, malgré que la porosité augmente avec le taux de sulfate, les résistances en compression augmentent avec le taux de sulfate.

En ce qui concerne la nature du sulfate de calcium, la différence essentielle entre le gypse et l'hémi-hydrate est leur solubilité qui modifie de manière significative l'hydratation du C₃A en présence du sulfate de calcium.

Conclusion

VI. Conclusion

Ce projet de thèse a permis de progresser dans la compréhension de l'optimum de sulfatage. Nous avons pu confirmer ou infirmer différentes hypothèses émises dans la littérature grâce à la démarche adoptée : étudier le système le plus simple C_3S /gypse, puis compliquer le système en étudiant un clinker biphasique C_3S/C_3A cobroyé avec du semi-hydrate ou du gypse, système le plus simple représentatif d'un ciment.

Le premier objectif était de vérifier s'il existait un optimum de sulfatage pour le système C_3S /gypse [1] et étudier l'influence du sulfate de calcium sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du C_3S . Nous avons mis en évidence que le sulfate de calcium modifie le processus de germination croissance des C-S-H. Le nombre de germes de C-S-H précipité initialement diminue en présence de sulfate de calcium et l'ajout de sulfate de calcium augmente la vitesse de croissance parallèle et perpendiculaire des C-S-H à la surface des grains anhydres. Ce qui a pour conséquence :

- l'augmentation du nombre de contacts entre les grains de C_3S via les C-S-H à quantité de C-S-H constante
- l'augmentation du degré d'hydratation à un temps donné

Du point de vue des propriétés mécaniques, ces conséquences se traduisent respectivement par l'augmentation de la cohésion de la pâte pour un même degré d'hydratation et l'augmentation des résistances en compression à un temps donné.

Un optimum de résistance est observé uniquement quand le rapport Liquide/Solide (C_3S +gypse) est constant. Dans ce cas, la diminution des résistances en compression, après l'optimum, s'explique par la diminution de la quantité de C_3S quand le taux de gypse ajouté augmente (effet de dilution du gypse).

La modification du processus de germination croissance des C-S-H est reliée à ***l'adsorption du sulfate de calcium à la surface du C-S-H***. Il a été mis en évidence qu'un maximum d'adsorption des sulfates à la surface des C-S-H permet d'obtenir une meilleure cohésion de la pâte de C_3S pour un même degré d'hydratation et un maximum de résistance en compression à un temps donné.

Il n'existe pas d'optimum de sulfatage dans le système C_3S /gypse tel qu'il est défini et observé pour le ciment. L'optimum de sulfatage des ciments ne peut donc en aucun cas s'expliquer simplement par la seule influence du sulfate de calcium sur la réactivité de la

phase silicate.

L'étude du clinker biphasique C_3S/C_3A cobroyé avec du semi-hydrate ou du gypse a mis en évidence, comme dans les cimenteries, un optimum de sulfatage qui se décale avec le temps vers les fortes teneurs en sulfate. Il n'est pas possible de corréliser l'évolution des résistances en compression en fonction du taux de sulfate avec l'évolution des degrés d'hydratation et/ou l'évolution de la porosité capillaire. Par exemple, à 28 jours, bien que la porosité capillaire augmente, les résistances en compression augmentent avec le taux de sulfate.

L'optimum de résistance est observé, lorsque l'hydratation du C_3S , pendant la période accélérée, a lieu simultanément ou légèrement avant le pic exothermique dû à la forte dissolution du C_3A et à la précipitation d'AFm.

La présence d'AFm pendant la période accélérée de l'hydratation du C_3S , serait à l'origine de la modification de la microstructure de la pâte de ciment à faible taux de SO_3 . Les AFm offriraient une surface de croissance supplémentaire au C-S-H et augmenterait le degré d'hydratation du C_3S . L'augmentation du taux d'hydrate assurerait un meilleur remplissage de l'espace entre les grains et permettrait par conséquent une plus grande résistance à la compression que celle mesurée à plus haut taux de sulfate.

Néanmoins l'optimum de sulfatage s'estompe avec le temps de cure et se décale vers les forts taux de sulfate à long terme, les résistances à la compression sont d'autant plus élevée qu'on a formé moins d'AFm au jeune âge. Cela serait dû à l'assemblage plus dense des C-S-H précipités sans AFm qui assurerait une résistance plus élevée à des forts taux de sulfates à long terme. Ainsi à plus long terme, un meilleur remplissage de l'espace entre les grains ne serait pas aussi bon qu'un assemblage de C-S-H sans AFm qui serait plus dense.

La modification de la microstructure de la pâte de ciment en fonction du taux de sulfate est donc à l'origine de l'optimum de résistance observé. Cette modification s'observe d'une part par l'augmentation de la porosité capillaire en fonction du taux de sulfate et d'autre part par l'assemblage des hydrates qui est plus dense pour les forts taux de sulfate. Il semblerait que l'augmentation de *la porosité capillaire* en fonction du taux de sulfate est un effet de premier ordre sur l'évolution des résistances en compression *à court terme* (3 et 7 jours) et *l'assemblage plus dense des hydrates* pour les forts taux de sulfate est un effet de premier ordre sur l'évolution des résistances en compression *à long terme* (15 et 28 jours).

La nature du sulfate de calcium n'a pas d'influence sur l'origine de l'optimum de sulfatage. En présence de gypse la période de consommation des sulfates est plus longue qu'en présence de semi-hydrate, ce qui entraîne un décalage de l'optimum de sulfatage vers de plus haut taux de sulfates.

VII. Perspectives

Il faudrait étendre le modèle de l'hydratation du C_3S développé à Dijon en prenant en compte l'hydratation du C_3A pour valider les résultats obtenus et vérifier l'augmentation de la surface de croissance des C-S-H en présence des AFm. Les simulations permettraient de confirmer que l'assemblage des hydrates est plus dense pour les forts taux de sulfate et permettrait également de calculer précisément la porosité capillaire en fonction du taux de sulfate de la même manière que le calcul effectué sur la porosité totale (§ V.4.2.1) pour avoir une idée plus précise de la microstructure de la pâte de ciment.

L'un des paramètres influençant l'optimum de sulfatage est le sulfate alcalin, il faudrait donc étendre l'étude de la compréhension de l'optimum de sulfatage sur le système C_3S/C_3A /semi-hydrate en présence de sulfate alcalin (K_2SO_4 , Na_2SO_4 ..). Dans ce cas on devrait également s'attendre à ce que les ions (SO_4^{2-} , K^+ ou Na^+) en solution influence l'hydratation de l'aluminate tricalcique et du silicate tricalcique [14, 49, 64].

Il serait également intéressant de caractériser le réseau poreux en terme de connectivité, par des mesures de perméabilité, afin de savoir quelle est la conséquence du changement observé de microstructure sur la connexion des pores. En effet, la résistance mécanique est un paramètre majeur à prendre en compte dans la formulation mais il en est de même en ce qui concerne la durabilité du matériau qui dépend principalement de la possibilité qu'ont des espèces de pénétrer ou non au sein de la matrice durcie.

Annexes

VIII. Annexe 1: Synthèse des matériaux

La synthèse des ciments a été faite au LCR, la méthode de fabrication décrite provient de la note technique du LCR [80].

VIII.1. Le C₃S

Le C₃S est préparé à partir de CaCO₃ et SiO₂. La première étape de fabrication est la préparation des mélanges. Pour préparer 1 kg de C₃S triclinique, il faut peser 1,316 kg de CaCO₃ et 0,263 kg de silice. Le mélange de poudre est ensuite placé dans un baril étanche en présence de billes d'alumine de différents diamètres et environ 1 litre d'eau est ajouté. Ce mélange est placé sur un tourne jarre pendant plusieurs heures afin que le mélange soit bien homogène. Puis la matière est récupérée et séchée sous la hotte à 80 – 100°C pendant une nuit. La matière séchée est désagglomérée et portée dans un creuset en platine.

Le creuset est placé dans le four programmé avec une montée de 200°C/heure jusqu'à 1620°C suivi de 4 heures de palier. La matière sortie du four est refroidie rapidement en la versant dans des bacs en acier réfractaire. La matière est ensuite concassée et broyée afin d'obtenir la finesse souhaitée.

VIII.2. Le clinker biphasique C₃S-C₃A (85/15)

Concernant la fabrication du clinker bi phasique le processus est similaire. Pour préparer 1 kg de C₃S/C₃A (avec un rapport massique 85/15), il faut peser 0,8 kg de CaCO₃, 0,14 kg de SiO₂ et 0,048 kg d'alumine. La préparation des matières est la même que pour la synthèse du C₃S avec cependant un temps d'homogénéisation plus long. Ensuite, les matières sont placées dans les creusets en platine rhodié et portés sur la sole du four à 1000°C à 600°C/h, pendant une heure. Puis, une montée est programmée à 600°C/h pour atteindre 1550°C, suivie d'un palier pendant trois heures et demie. La matière est ensuite récupérée dans un bac en acier réfractaire.

Enfin le même processus de concassage et broyage est appliqué. Les analyses minéralogiques par analyses de diffraction des rayons X et quantification des phases par la méthode de Rietveld ont été effectuées sur les différents lots obtenus de clinker, voir Tableau 5.

Phase	C ₃ S/C ₃ A Lot 1	C ₃ S/C ₃ A Lot 2	C ₃ S/C ₃ A Lot 3	C ₃ S/C ₃ A Lot 4	C ₃ S/C ₃ A Lot 5	moyenne
alite (C ₃ S)%	80,00	82,00	82,6	81,9	81,5	81,60
bélite (C ₂ S)%	5,2	3,8	3,00	3,9	4,4	4,06
ferrite (C ₄ AF)%	0,1	0,00	0,3	0,00	0,2	0,12
alumine cubique (C ₃ A)%	12,3	12,7	12,6	12,3	12,3	12,44
alumine ortho (C ₃ A)%	1,1	0,2	0,2	1,00	0,6	0,62
Chaux (CaO)%	0,9	0,7	1,00	0,7	0,8	0,82
CaO libre%	0,91	0,76	0,83	0,83	0,94	0,85
Portlandite Ca(OH) ₂ %	0,1	0,6	0,1	0,00	0,00	0,16
Périclase%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arcanite %	0,2	0,00	0,1	0,2	0,2	0,14
Quartz %	0,1	0,00	0,1	0,00	0,1	0,06

Tableau 5 : Analyse minéralogique des lots de clinker bi-phasique C₃S-C₃A (85/15).

Les phases majoritaires obtenues sont bien l'alite (80%) et l'alumine tricalcique (13,2%). Il y a environ 4% de bélite dans le clinker. La présence de la bélite est inévitable puisque durant la cuisson c'est d'abord la bélite qui apparaît puis elle se transforme avec la montée en température, par réaction avec la chaux restante, en alite et il est presque impossible d'obtenir 100% d'alite.

Les différents lots sont broyés ensemble afin d'obtenir un clinker homogène en quantité nécessaire pour l'étude.

VIII.3. Le ciment au gypse et au semi-hydrate

Le clinker bi-phasique est divisé en deux lots. Une partie est co-broyée avec 1% en SO₃ de gypse et une autre partie du lot est co-broyée avec 1% en SO₃ de semi-hydrate.

Le Tableau 7 présente l'analyse chimique par des mesures de fluorescence X exprimée en pourcentage d'oxyde. Le Tableau 6 présente l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X et quantification des phases par la méthode de Rietveld.

phases	ciment au gypse %	ciment au SH %
Alite mono	80,60	80,60
Belite	2,80	3,30
Ferrite	0,00	0,10
Aluminate cubique	13,20	13,10
Aluminate ortho	0,00	0,00
Chaux CaO	0,30	0,30
Portlandite Ca(OH) ₂	0,60	0,60
Périclase	0,00	0,00
Arcanite	0,10	0,20
Quartz	0,10	0,30
Calcite	0,60	0,40
Gypse	1,40	0,00
Semi-hydrate	0,10	1,10
Anhydrite	0,20	0,10

Tableau 6 : Analyse minéralogique par diffraction des rayons X et quantification des phases par la méthode de Rietveld du ciment au gypse et du ciment au semi-hydrate.

phases	clinker C ₃ S/C ₃ A	ciment au gypse	ciment au SH
SiO ₂ %	22,72	22,27	22,29
Al ₂ O ₃ %	5,63	5,48	5,53
Fe ₂ O ₃ %	0,08	0,21	0,20
CaO %	70,76	69,69	69,84
MgO %	0,49	0,49	0,48
K ₂ O %	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O %	0,06	0,06	0,07
SO ₃ %	0,00	0,96	0,99
TiO ₂ %	0,03	0,03	0,03
Mn ₂ O ₃ %	0,01	0,01	0,01
P ₂ O ₅ %	0,01	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃ %	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂ %	0,00	0,00	0,00
SrO %	0,02	0,03	0,02
PAF %	0,18	0,67	0,38
Total %	99,99	99,91	99,85

Tableau 7 : Analyse chimique par Fluorescence X et mesure de perte au feu du clinker bi-phasique, des ciments au gypse et au semi-hydrate.

IX. Annexe 2 : Méthodologies

IX.1. Méthode de malaxage

Les propriétés rhéologiques et la vitesse d'hydratation des pâtes de ciment sont très sensibles à la méthode de malaxage utilisée pour mélanger la poudre avec l'eau [81], il faut donc une grande reproductibilité de la méthode pour pouvoir faire des études comparatives.

Dans le cadre de mon étude, le mélange du solide avec l'eau a été fait mécaniquement avec un petit mixer. Le mélange C₃S/gypse a été gâché 60s. Le mélange C₃S/C₃A/gypse ou C₃S/C₃A/semi-hydrate a été gâchée 30s puis 25s de repos puis à nouveau gâché 30s.

Ce type de mélange permet de gâcher la pâte de ciment toujours de la même manière et à la même vitesse. Etant donné que le mixer gâche avec énergie la pâte, cela permet également

d'éviter les prises rapides et d'obtenir une pâte plus homogène.

IX.2. Méthode de séchage

Les pâtes de C₃S hydraté ont été séchées par de l'acétone pendant 15 minutes selon la méthode LCR [82].

Les éprouvettes ayant subi le test de compression, et destinées aux analyses, sont immédiatement immergées dans de l'acétone pendant 15 minutes. Puis l'acétone est retirée et l'échantillon est placé dans un dessiccateur branché à une pompe à vide pendant une nuit. Ensuite les échantillons sont conservés dans un dessiccateur sous vide avec du gel de silice pour éviter leur réhydratation. Cette méthode de séchage marche assez bien sur les pâtes pures.

Dans le cas du ciment au semi-hydrate, la pâte a été déshydratée à l'isopropanol pendant 1 semaine. Le mode de déshydratation des échantillons est similaire à celui utilisé au Département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai pour l'analyse d'images par MEB. L'isopropanol est moins agressif que l'acétone sur les produits d'hydratation du ciment, la microstructure initiale est donc mieux conservée. Une fois la pâte déshydratée, elle est placée dans un dessiccateur branché à une pompe à vide pendant une nuit. Ensuite les échantillons sont conservés dans un dessiccateur sous vide avec du gel de silice pour éviter la réhydratation.

X. Annexe 3 : Méthodes de mesure

X.1. Caractéristique au jeune âge

X.1.1. Rhéométrie pour l'étude du système C₃S/gypse

La rhéométrie dynamique (Figure 97) permet de suivre l'évolution des propriétés visco-élastiques de la pâte de ciment à partir du gâchage jusqu'au-delà de la prise [83, 84]. Pour cela l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale γ et on mesure le couple transmis qui est représentatif de la contrainte σ . On peut alors en déduire le module viscoélastique du matériau $G^* = \gamma / \sigma$. Le module viscoélastique peut également être écrit comme $G^* = G' + iG''$, la partie réelle G' de ce module est appelé le module élastique et la partie imaginaire G'' est le module visqueux. Le type de balayage utilisé pour ce travail est le balayage en temps qui

consiste à appliquer au matériau une déformation constante inférieure à la déformation critique γ_c à fréquence constante. Il permet de suivre l'évolution des modules élastique et visqueux au cours de l'hydratation sans déstructurer la pâte. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution du module élastique au cours du temps. Ce module élastique est caractéristique du comportement solide du matériau qui est très vite largement supérieur au module visqueux « caractéristique du comportement liquide ».

Pour réaliser ces mesures, 2 g de pâte de C₃S (eau/C₃S=0,4) sont préparés, une partie est introduite dans le calorimètre et une autre partie est placée dans le rhéomètre.

Un précisaillement est appliqué (déformation 5% à 10 rad/s pendant 1 minutes) pour avoir un état initial de la pâte identique pour toutes les mesures.

Pour nos expériences nous avons utilisé un rhéomètre ARES (rheometrics) en appliquant une déformation de 0,005% à une fréquence de 1 rad/s à l'aide d'un outil plan-plan d'un diamètre de 6mm avec un entrefer d'environ 2mm. L'outil a été construit au laboratoire et est conçu de manière à (Figure 97, Figure 98) :

- éviter le glissement de l'échantillon sur les plans (plans rugueux)
- éviter le séchage de l'échantillon (100% d'humidité relative)
- travailler à température constante et contrôlée (thermostat)



Figure 97 : Photographie de l'outil plan-plan utilisé pour les mesures de module élastique des pâtes au jeune âge.

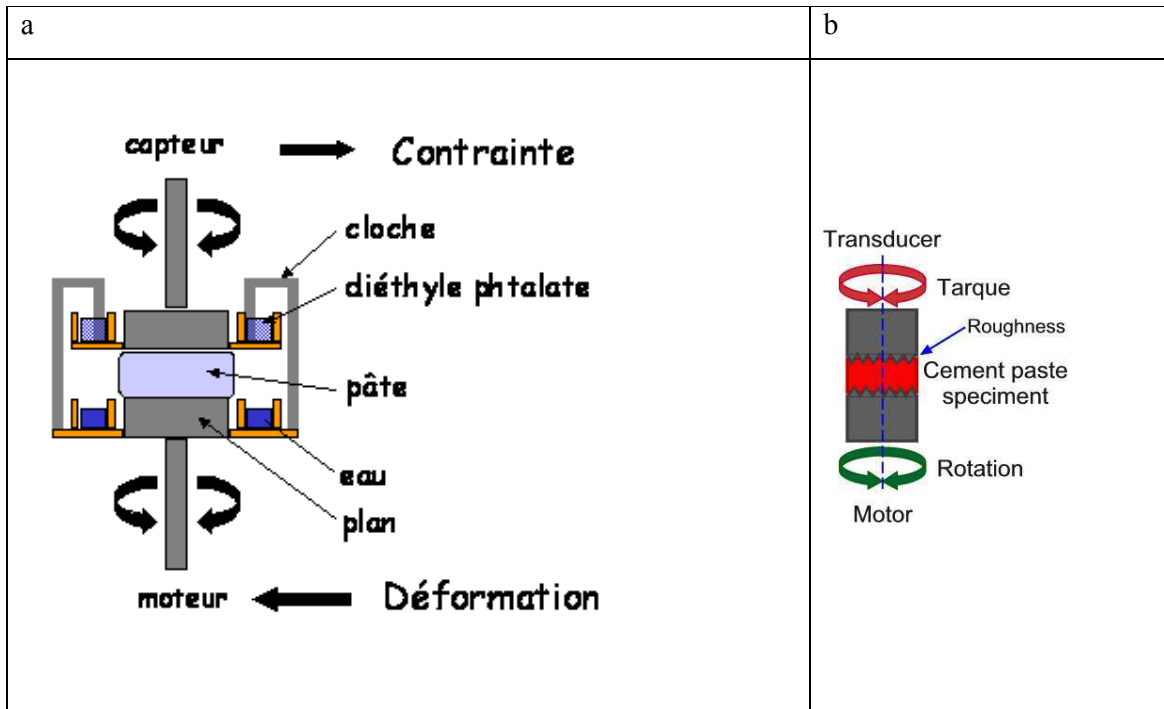


Figure 98 : Schéma du montage de l'outil plan-plan sur le rhéomètre permettant de maintenir le degré d'humidité relative à 100% (a). Schéma du principe de la mesure (b) [14, 79].

X.1.2. Calorimétrie isotherme

L'hydratation du ciment procède par des réactions simultanées de dissolution des anhydres et précipitation des hydrates dont chacune est caractérisée par une variation d'enthalpie. Le flux de chaleur dégagé ou consommé à chaque instant peut être mesuré par calorimétrie isotherme. D'une manière générale, en ce qui concerne les ciments portland, la résultante est exothermique et provient essentiellement de la chaleur de dissolution.

Pour les mesures nous avons utilisé le calorimètre isotherme TAM AIR 3115. Ce dernier possède un thermostat qui permet de travailler en conditions isothermes à des températures comprises entre 5 et 80°C. Dans le cas de mon étude, les mesures ont été réalisées à 23°C qui correspond à la température du laboratoire. Les échantillons ont été préparés en les malaxant 1 minute avec le mixer à la température du laboratoire dans l'ampoule calorimétrique.

L'avancement de l'hydratation du C_3S a été calculé en intégrant les courbes de flux de chaleur mesuré. Comme les réactions de dissolution et précipitation se font très tôt à la même vitesse,

le flux de chaleur :

$$\phi(t)_{C_3S} = \Delta H_{C_3S} \cdot v(t)_{C_3S}$$

est proportionnel à la vitesse de la réaction d'hydratation et la chaleur cumulée

$$Q(t)_{t,C_3S} = \int_{t_0}^t \phi(t)_{C_3S} dt$$

est proportionnelle à l'avancement de l'hydratation [72] :

$$\alpha(t)_{C_3S} = \frac{Q(t)_{C_3S}}{\Delta H_{t,C_3S}^0} \cdot 100\%$$

La variation d'enthalpie d'hydratation à 25°C a été calculée comme dans [85] (Tableau 8) pour la réaction globale : $5C_3S + 12H_2O \rightarrow C_8S_5H_{10} + 7CH$

T (K)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (J g ⁻¹)
298,15	105,07	460,16

Tableau 8 : Variation d'enthalpie d'hydratation pour la réaction $5C_3S + 12H_2O \rightarrow C_8S_5H_{10} + 7CH$ à 25°C

X.1.3. La spectrométrie d'émission atomique ICP

L'influence du sulfate de calcium sur la germination des C-S-H a été étudiée lors de la mise en suspension des grains de C_3S pendant environ 30 minutes dans l'eau et dans une solution saturée de gypse, à L/S=250. Des prélèvements de la suspension d'hydratation ont été effectués après 20s, 40s, 1min, 1min20s, 1min40s, 2 min, 2min30s, 3min, 5 min, 10 min, 20min et 30min. Après filtration, la solution a été acidifiée pour éviter toute précipitation.

Les solutions ont ensuite été analysées par ICP-OES « Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry » afin de déterminer la concentration en silicium et en calcium dans chaque prélèvement.

Cet appareil présente l'avantage de pouvoir doser un large spectre des éléments du tableau périodique avec une très grande rapidité.

Principe :

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif est basé sur la formation de plasma dans un flux de gaz rare d'une température de 10000 degrés Kelvin. L'échantillon liquide à analyser est nébulisé puis transmis vers le plasma. Il subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des atomes

et des ions. Après excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière dont la longueur d'onde leur est caractéristique et dont l'intensité est proportionnelle à la concentration. La lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur qui permet la mesure de l'intensité. Les limites de détection des éléments varient selon leur nature et peuvent descendre jusqu'à la μmole par litre. Les longueurs d'onde des raies utilisées pour la détermination des concentrations en calcium et silicium sont :

Éléments	Longueur d'onde des raies / nm
Calcium	443,496 ou 445,478
Silicium	288,158

X.1.4. L'analyse DRX in-situ par la méthode Rietveld

L'analyse **DRX in-situ** permet de suivre l'hydratation d'un même échantillon de pâte de ciment au cours du temps. Pour nos expériences nous avons travaillé en tube capillaire scellé ce qui permet d'éviter le séchage et la carbonatation éventuels. Par ailleurs, c'est tout le volume du matériau qui diffracte, pas seulement la surface.

Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre équipé d'un compteur à localisation spatiale INEL CPS 120 qui couvre un domaine angulaire de 120 degrés en 2θ . La longueur d'onde $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ correspond à la radiation $K\alpha_1$ du cuivre, elle est sélectionnée grâce à un monochromateur à lame de quartz.

La pâte de ciment est préparée selon le même mode opératoire que les éprouvettes préparées pour les tests de compression (X.2.1.1). La pâte de ciment est introduite après gâchage à $L/S=0,5$, dans un tube capillaire (diamètre 0,7 mm) qui est scellé. Les intensités diffractées sur la plage angulaire du détecteur sont accumulées pendant une demi heure puis sauvegardées dans un fichier. L'opération est renouvelée pendant 24 à 48 heures. La calibration du diffractomètre est réalisée avec de l'oxyde de zirconium Y_2O_3 . L'analyse quantitative des phases présentes est faite par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel TOPAS [70, 71].

X.1.5. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld [86-90]

Rietveld a développé une méthode originale d'affinement de la structure cristalline d'une

phase à partir du diagramme de diffraction des neutrons d'une poudre de cette phase. C'est une méthode « full profile » qui consiste à rapprocher au plus près le diagramme calculé du diagramme expérimental en affinant les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques) et les paramètres décrivant la forme des raies de diffraction et le fond continu. Dans le cas d'un mélange de plusieurs phases, le diagramme calculé est alors une combinaison linéaire des fonctions décrivant chaque phase ;

$$I_{\text{tot}}(2\theta) = S_1 \times I_1 + S_2 \times I_2 + S_3 \times I_3 \dots$$

Où $S_1, S_2, S_3 \dots$ sont les facteurs d'échelle correspondant aux phases 1, 2, 3... Ils sont proportionnels à la quantité de chaque phase présente :

$$S_\alpha = \frac{W_\alpha \rho_m K}{V_\alpha^2 \rho_\alpha \mu_m} \quad (1) \quad [87]$$

Où ρ_m et μ_m sont la densité et le coefficient d'absorption du mélange; K est une constante qui comprend tous les facteurs géométriques et physiques affectant l'intensité et V_α est le volume de cellule unité de la phase α .

Cette méthode est donc utilisée pour faire de l'analyse quantitative lorsque toutes les phases présentes dans un échantillon sont cristallisées et si on connaît tous les paramètres de leur structure cristalline. On affine alors le facteur d'échelle de chaque phase du mélange et la fraction pondérale de chaque phase est obtenue à partir [éq. (2)]:

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha \cdot Z_\alpha \cdot M_\alpha \cdot V_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^n S_\alpha \cdot (Z_\alpha \cdot M_\alpha \cdot V_\alpha)} \quad (2) \quad [87]$$

Où :

S_α est le facteur d'échelle de la phase α

Z_α est le nombre de formule élémentaire par maille élémentaire de la phase α

M_α est la masse de la formule élémentaire α

V_α est le volume de cellule unité de la phase α

Si l'échantillon contient des phases amorphes ou des structures inconnues, les pourcentages massiques des phases cristallines estimées par l'analyse seront plus élevés que les quantités réelles. [87].

Dans le cas de mes expériences, au cours de l'hydratation du ciment modèle que j'ai utilisé, il se forme du C-S-H nanocristallin dont la structure et la microstructure ne permettent pas de

calculer facilement le diagramme de diffraction, de l'ettringite et des AFm en faibles quantités qui ne seraient quantifiables qu'avec une très grande approximation. J'ai donc choisi de ne considérer que les phases majoritaires dans l'affinement du diagramme de diffraction

Le silicate tricalcique C₃S (ICSD-81100),

L'aluminate tricalcique C₃A (ICSD-1841),

La portlandite (ICSD-51411)

Le sulfate de calcium hémi-hydraté, bassanite (ICSD-73263).

Pour mon étude la détermination de la quantité absolue de chaque phase n'est pas nécessaire, c'est son évolution dans le temps qui nous intéresse. Nous avons estimé le degré d'hydratation du C₃S et du C₃A à partir du facteur d'échelle du C₃S ($S_{C_3S}0$) et du C₃A ($S_{C_3A}0$) de la première mesure et du facteur d'échelle du C₃S ($S_{C_3S}t$) et du C₃A ($S_{C_3A}t$) à un instant t selon les équations :

$$\alpha_{C_3S} \propto \frac{S_{C_3S}0 - S_{C_3S}t}{S_{C_3S}0} \quad \text{Et} \quad \alpha_{C_3A} \propto \frac{S_{C_3A}0 - S_{C_3A}t}{S_{C_3A}0}$$

La première mesure se fait aux environs de 30 minutes d'hydratation, on suppose dans ce cas que les hydratations du C₃S et du C₃A n'ont pas démarré. Dans le cas de l'hydratation du C₃A, il est clair que l'hydratation a déjà commencé à 30 minutes, mais il n'a pas été possible de déterminer le facteur d'échelle à t=0. Le degré d'hydratation du C₃A calculé sera donc surestimé.

Dans un diffractogramme les "raies de diffraction" apparaissent au dessus d'un **fond continu**.

Elles sont caractérisées par 3 types de paramètres :

- les paramètres de "positions des raies"
- les paramètres d'"intensités des raies"
- les paramètres de "formes de raies"

Le fond continu est la résultante de deux contributions, **fond continu dû au dispositif expérimental**, essentiellement le "bruit de fond" de l'électronique de comptage et la diffusion par l'air et le milieu environnant et le **fond continu dû à l'échantillon**

X.1.5.1. La position des raies [91]

La loi de Bragg ($2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$) indique que les valeurs de (2θ) qui caractérisent les **positions des raies** dépendent:

- de la **longueur d'onde** λ utilisée,
- des **paramètres a, b, c, α , β , γ de la maille cristalline** qui permettent d'exprimer les

"**dhkl**", les distances inter-réticulaires.

X.1.5.2. La forme des raies [91]

La fonction de forme utilisée pour représenter les pics de diffraction est **la fonction de Thompson-Cox-Hastings-modifiée (TCH-Z) [92], produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne**. La fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé induit la forme gaussienne et la fonction d'échantillon liée à la nature du produit diffractant qui fait intervenir essentiellement les tailles des grains et les microcontraintes accentue le "caractère lorentzien" du pic.

Seul deux facteurs ont été réajustés pour les diagrammes simulés, le facteur d'échelle et les (U,V,W)(Z,X,Y) qui sont ajusté à partir du diagramme calculé du Y_2O_3 et qui corrige la fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé.

X.2. Caractéristiques à l'état durci

X.2.1. Résistance à la compression

Les mesures de résistance à la compression sont effectuées en une seule action à l'aide d'une presse pneumatique semi-automatique construite au laboratoire qui mesure la résistance à la rupture (Figure 99). Les éprouvettes ont une forme cylindrique de 6 mm de diamètre et 11 mm de hauteur. Les éprouvettes sont écrasées avec une vitesse d'augmentation de contrainte constante égale à $1 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{-1}$. Avant la mesure, les faces de l'éprouvette sont polies perpendiculairement à l'axe du cylindre. Pour compenser un éventuel défaut de parallélisme qui fausserait la mesure, le plan mobile solidaire du piston est équipé d'une rotule.

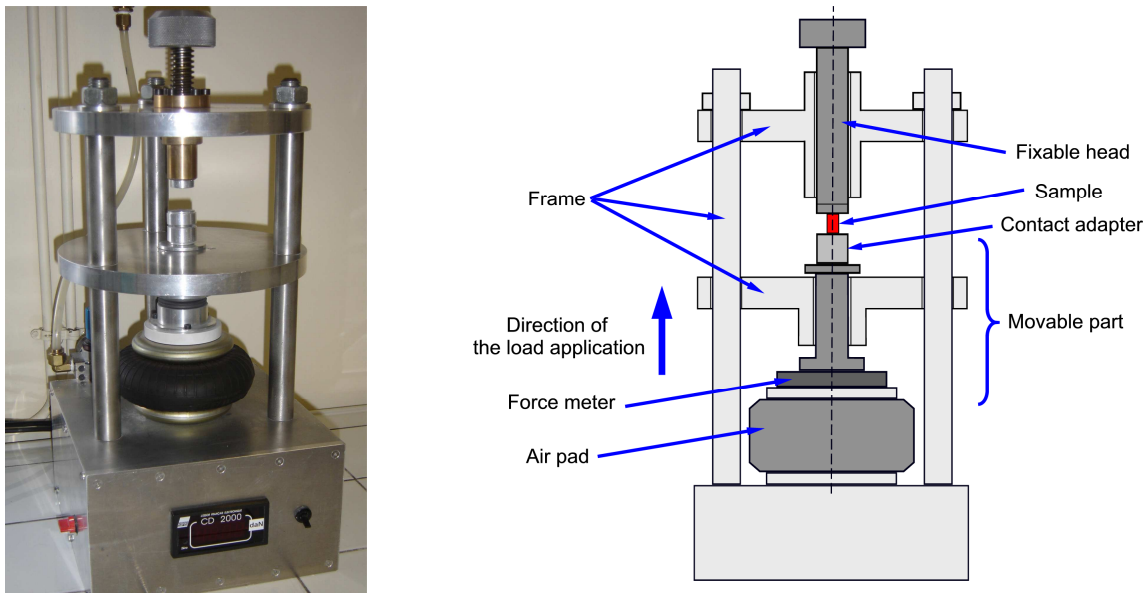


Figure 99 : Photographie et schéma de la presse utilisée pour la mesure des résistances à la compression des micro-éprouvettes de pâtes de ciment et de C_3S [79].

X.2.1.1. Préparation des échantillons

Le système C_3S /gypse :

On a travaillé à un rapport Liquide/Solide et Liquide/ C_3S constant égal à 0,5. Le C_3S a été broyé dans un mortier avec le gypse pour homogénéiser le mélange (environ 7g de poudre).

On a mélangé la poudre et l'eau dans une ampoule calorimétrique pendant 30s à l'aide d'un malaxeur à vitesse contrôlée. Par la suite, un gramme de la pâte a été placé dans le calorimètre et le reste dans un moule en PVC à 9 trous cylindriques de 11 mm de hauteur et 6 mm de diamètre. Le moule a été rempli en trois fois. A chaque remplissage, le moule est tapé sur le plan de travail pour dégager l'air emprisonné dans la pâte. A la fin, le moule est vibré à l'aide d'une pulvérisette Fritsch (50Hz, amplitude 4,5) pendant 40s. Puis, il est conservé pendant deux jours dans un dessiccateur rempli d'eau et fermé afin d'être dans une atmosphère à 100% d'humidité. Les éprouvettes ont été démoulées et numérotées (numéro d'éprouvette) pour pouvoir être identifiées. Les éprouvettes ont été ensuite curées dans une solution saturée en hydroxyde de calcium.

A chaque échéance, les échantillons ont été sélectionnés à partir d'éprouvettes provenant de différents moules, ils ont été pesés et mesurés pour calculer leur masse volumique. Les tests de compression ont été effectués à 3 et 28 jours d'hydratation, 10 à 15 éprouvettes ont été écrasées pour chaque échéance. On s'est assuré que toutes les séries d'échantillons soient préparées de la même manière. Les éprouvettes sont conservées dans la solution de cure jusqu'au test de compression sans séchage.

Le Ciment au semi-hydrate :

La même méthode de préparation a été appliquée pour le ciment au semi-hydrate que celle décrit ci-dessus. La seule différence est le malaxage, le ciment et l'eau ont été mélangés dans une ampoule calorimétrique pendant 1 minute (30s de gâcher puis 25s et 30s de gâcher).

X.2.2. Avancement de l'hydratation à l'état durci

X.2.2.1. Analyse thermogravimétrique : système C₃S/gypse

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) a été systématiquement utilisée pour évaluer l'avancement de l'hydratation du C₃S. Les mesures ont été faites à l'aide d'un Nietsch STA-449 C. Une partie des échantillons déshydratée est broyée puis tamisée à 63 µm. Entre 40 et 100 mg de poudre sont pesés dans le creuset en alumine de la balance, l'ATG est effectuée à une vitesse de montée de température de 10°C/minute sous flux d'azote (Figure 100 : exemple de courbe thermogravimétrique).

Le degré d'hydratation est déterminé à partir de la perte de masse due à la déshydratation de la portlandite dans la pâte de C₃S entre 500° et 550°C[78]. La Figure 100 présente les courbes

thermogravimétriques en fonction de la température de la pâte de C_3S + 6% de gypse hydratée pendant 28 jours, à $L/C=0,5$.

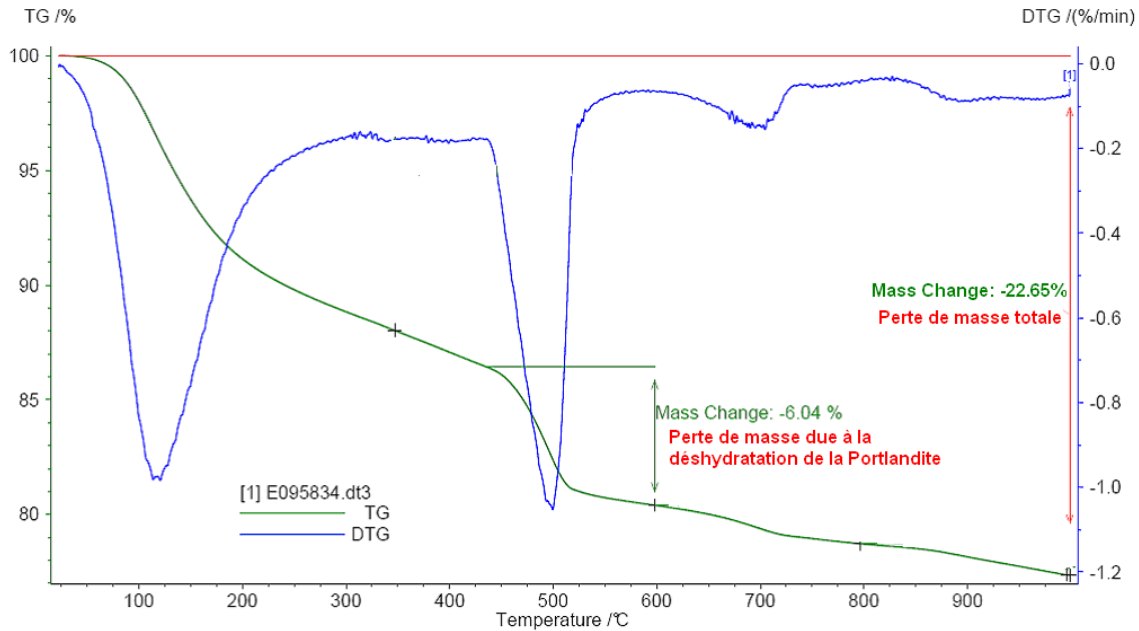
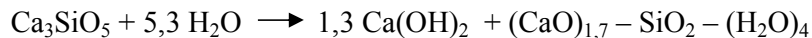


Figure 100 : ATG de la pâte de C_3S + 6% de gypse hydratée pendant 28 jours, à $L/C=0,5$.

Avant les mesures ATG, les phases présentes dans l'échantillon sont le C_3S , le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), les produits d'hydratation du C_3S : le C-S-H et la portlandite ($Ca(OH)_2$), et le carbonate de calcium ($CaCO_3$) provenant de la carbonatation de l'échantillon lorsqu'il était curé dans la solution d'hydroxyde de calcium.

Après les analyses ATG, le C_3S est inchangé, le C-S-H, la portlandite et le gypse sont déshydratés et le carbonate de calcium est décarbonaté. Le gypse est déshydraté en anhydrite $CaSO_4$.

Le calcul du degré d'hydratation se fait en considérant l'équation globale d'hydratation suivante :



Le degré d'hydratation correspond à la quantité de C_3S hydraté sur la quantité de C_3S initiale :

$$\alpha = \frac{n(C_3S)_{hydraté}}{n(C_3S)_{initiale}}$$

Le Calcul de la quantité de C_3S hydraté se fait à partir de la quantité d'eau perdue lors de la déshydratation de $Ca(OH)_2$:

$$\begin{aligned}
 & n(C_3S)_{hydraté} \\
 & \downarrow \\
 & n(C_3S)_{hydraté} = \frac{n(Ca(OH)_2)_{formé}}{1,3} \\
 & \downarrow \\
 & n(Ca(OH)_2)_{formé} = n(H_2O)_{perdu\ 550^\circ C} \\
 & \downarrow \\
 & n(H_2O)_{perdu\ 550^\circ C} = \frac{\%perte_{550^\circ C}}{100} \cdot \frac{m(solide)_{initiale}}{18}
 \end{aligned}$$

Donnée ATG connue

Le calcul de la quantité de C_3S initiale se fait à partir de la masse de solide restante à l'issu de l'analyse thermogravimétrique :

$$\begin{aligned}
 & n(C_3S)_{initiale} \\
 & \downarrow \\
 & n(C_3S)_{initiale} = \frac{m(C_3S)_{initiale}}{228} \\
 & \downarrow \\
 & m(C_3S)_{initiale} = m(solide)_{final} \%C_3S_{initiale} \\
 & \swarrow \qquad \searrow \\
 & m(solide)_{final} \qquad \%C_3S_{initiale} \\
 & \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\
 & m(solide)_{final} = m(solide)_{initiale} \%pertemasse_{totale}
 \end{aligned}$$

connue Donnée ATG

Détermination du $\%C_3S$ initial :

Le pourcentage de C_3S initial dépend de la quantité de gypse introduit dans le mélange.

Le Tableau 9 décrit les étapes de calcul du % de C₃S initial.

% massique gypse	1, 2, 4, 6%...
m(C ₃ S) dans 100g de solide	$m(\text{solide})_{\text{initiale}} - \% \text{gypse}$
n(C ₃ S) mol	$\frac{m(C_3S)}{228}$
n(CaSO ₄ ,2H ₂ O) mol	$\frac{\% \text{gypse}}{172}$
m(CaSO ₄)	$n(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 136$
m(solide après déshydratation du gypse)= m(C ₃ S)+m(CaSO ₄)	$m(C_3S) + m(\text{CaSO}_4)$
% massique CaSO ₄	$\frac{m(\text{solide})_{\text{initiale}} - m(\text{solide})_{\text{déshydraté}}}{m(\text{solide})_{\text{déshydraté}}}$
% massique C ₃ S	$1 - \% \text{CaSO}_4$

Tableau 9 : Description des étapes de calcul du % de C₃S initial.

X.2.2.2. Analyse DRX ex-situ par la méthode Rietveld

Le diffractomètre utilisé couvre un domaine angulaire $2\theta = 5^\circ$ à 65° . La longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ correspond à la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. Les échantillons analysés sont les éprouvettes ayant subi les tests de compression, puis déshydratés pendant une semaine à l'isopropanol. Les échantillons sont ensuite placés une nuit dans le dessiccateur sous vide puis ils sont broyés et tamisés à $63\mu\text{m}$. Les échantillons sont de nouveau placés dans le dessiccateur sous vide jusqu'à analyse.

L'analyse quantitative des phases par la méthode Rietveld a été faite à partir du logiciel Panalytical Highscore Plus version 2.2.2.

X.2.3. Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

La porosimétrie par intrusion de mercure a été utilisée pour estimer la porosité totale des

échantillons et caractériser la structure poreuse. Cette méthode est basée sur le fait qu'un liquide non mouillant comme le mercure peut pénétrer dans les pores simplement sous l'effet de la pression. Pour les mesures de PIM, les échantillons doivent d'abord être séchés pour vider les pores de tout fluide. L'échantillon est transféré dans la cellule d'analyse dans laquelle il est immergé dans le mercure. Une pression hydrostatique est appliquée progressivement pour forcer le mercure à pénétrer dans le système poreux et on mesure le volume de mercure qui a pénétré l'échantillon en fonction de la pression appliquée. Les résultats sont convertis en volume des pores en fonction du diamètre des pores en utilisant l'équation de Washburn [72].

Il est important de noter que le séchage peut affecter l'information microstructurale. L'élimination de l'eau évaporable peut changer significativement la structure poreuse. La désaturation des pores et les phénomènes associés à la désorption et à la déshydratation liés au séchage peuvent être à l'origine de dommages comme de la microfissuration, de modifications de la porosité capillaire, ou même de modifications minéralogiques [93, 94]. Par ailleurs il est bien connu que la PIM peut ne pas donner une valeur représentative de la distribution de taille de pores et même de la porosité totale des matériaux cimentaires [72]. La forme des pores est différente de pores cylindriques tels qu'ils sont supposés dans l'équation de Washburn de sorte que la méthode mesure plutôt la distribution de taille des entrées de pores (effet bouteille d'encre). La plupart des pores ne peuvent être atteints par le mercure seulement après une longue percolation à travers des pores intermédiaires de forme et taille variables. Il est en particulier possible qu'indépendamment de leur taille, des pores ne soient accessibles au mercure qu'à partir d'une pression élevée. De ce fait de nombreux pores apparaissent avoir une taille bien plus petite que leur taille réelle. C'est le cas par exemple pour les bulles d'air qui n'apparaissent pas à leur taille dans les programmes PIM [95-97]. Pour toutes ces raisons, on n'utilisera dans ce travail les résultats qu'à titre de comparaison [98].

Les échantillons ont été séchés sous vide primaire (10^{-1} Pa) pendant 24h à l'aide d'une pompe à vide associée à un piège maintenu à la température de l'azote liquide qui impose une pression relative de vapeur d'eau bien plus faible. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons d'environ 0,6-0,7g dans un domaine de pression d'intrusion variant de 10^{-2} à 10^3 bars ce qui correspond respectivement à des tailles d'entrées de pores de 300 μm à 6 nm. Dans notre cas, seul le volume poreux total nous intéresse. Celui-ci est ici supposé correspondre au volume total de mercure qu'il est possible de faire pénétrer à l'intérieur de l'échantillon (Figure 101). Il ne tient pas compte des pores non accessibles.

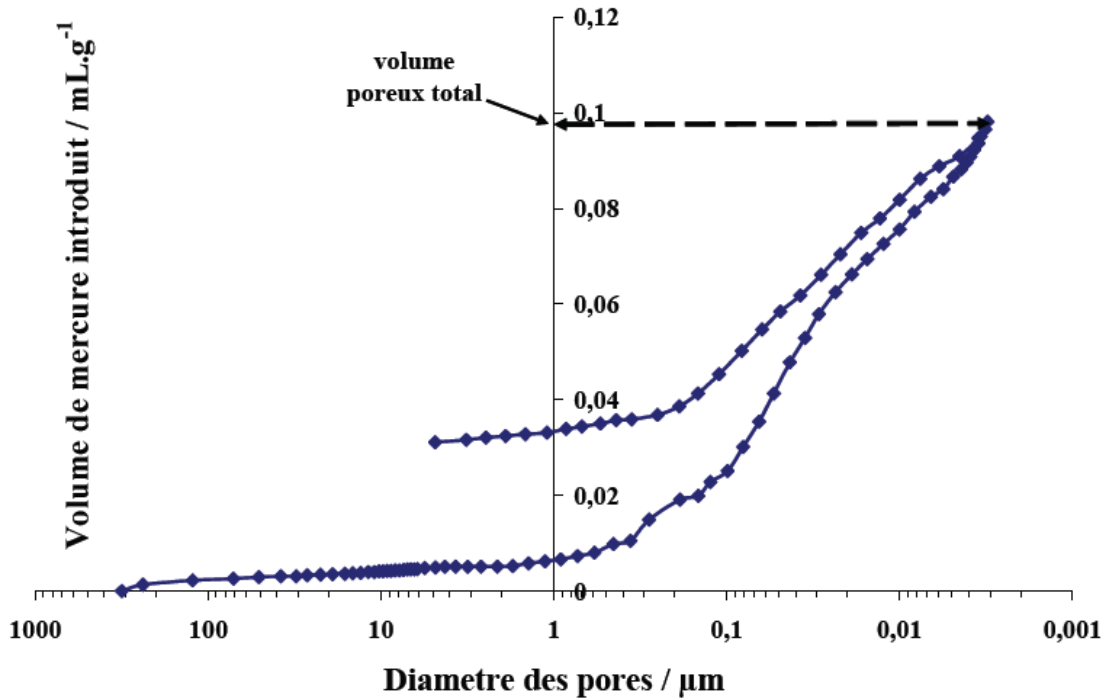


Figure 101 : Exemple d'un porogramme obtenu à partir d'un échantillon de pâte de ciment avec 1,8% de SO₃ en semi-hydrate hydratée pendant 3 jours puis déshydraté.

X.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour l'observation, un Microscope Electronique à Balayage Jeohl^R a été utilisé. La microscopie électronique à balayage a un grand potentiel pour l'étude de la microstructure des pâtes cimentaires [99].

Les échantillons ont été carbonés sous vide un jour avant l'observation, puis ont été ensuite disposés sur une platine accompagnés d'un film de cuivre afin de rendre l'ensemble platine-échantillons conducteur. Pour l'évaluation de la porosité, les micrographies ont été réalisées à un grossissement de x400 sous EBSD (Electron BackScattered Diffracted ou électrons rétrodiffusés). Le travail sous EBSD a pour avantage de différencier les éléments lourds des éléments légers. Dans le cas des pâtes de ciment, les éléments légers comme la porosité ou les bulles d'air apparaissent en noir alors que les éléments lourds tels que les phases anhydres (grains de silicates n'ayant pas été hydratés) eux sont en blanc. Cela permet donc d'effectuer un traitement informatique d'image de la porosité de la microstructure des échantillons par la suite. Les phases hydratées (C-S-H, portlandite, ettringite, AFm) sont donc moins claires que les phases anhydres (AN) du fait de leur plus faible densité électronique (Figure 102).

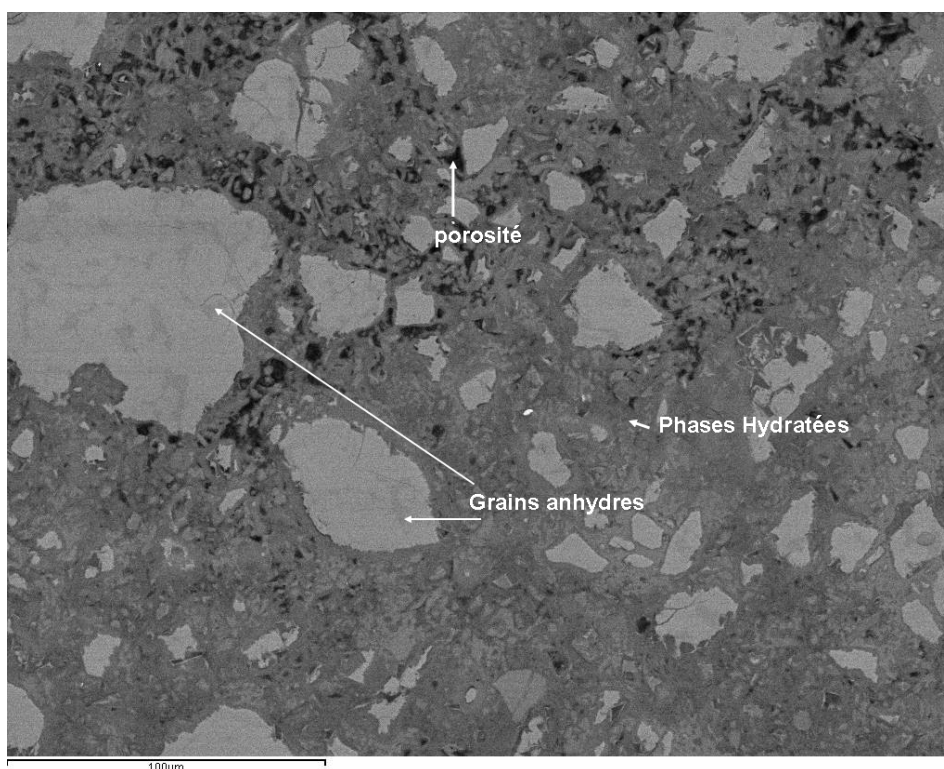


Figure 102 : Micrographie représentative des phases d'un échantillon de pâte hydratée.

X.2.4.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons, par imprégnation de résine sous vide des pâtes hydratées à différents pourcentages de sulfate, a été réalisée à l'Ecole des Mines de Douai. Les échantillons analysés sont les éprouvettes ayant subi les tests de compression, puis déshydratées à l'isopropanol selon la méthode décrite ci-dessus (§ IX.2).

Une fois déshydratées, les éprouvettes ont été imprégnées sous vide avec une résine époxy (EPOTEK 301) à température ambiante.

Les préparations ont été faites sur les pâtes de ciment au semi-hydrate avec différents pourcentages de SO_3 (1,5%, 1,8%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5% et 4% de SO_3) hydratées à 3 et 28 jours.

Chaque échantillon a été poli manuellement, la 1ère étape a été l'élimination de l'excès de résine à la surface par les papiers abrasifs SiC (successivement 800, 1200, 2500 et 4000) puis à la pâte diamantée 9 μm , 6 μm et 3 μm (Buehler) afin d'obtenir une face poli-miroir. Nous avons fait attention à ne pas polir sous l'épaisseur de pénétration de la résine. L'éthanol a été utilisé comme lubrifiant [100].

X.2.4.2. Imagerie

La résolution numérique des images était de 1024 x 818 pixels. Une moyenne de 20 micrographies par échantillon, prises aléatoirement à sa surface, a été effectuée soit une base d'environ 300 images au total pour les 15 échantillons. Ce nombre de champs analysés est de l'ordre de grandeur de ce qui est pris en temps général [101] car il a été montré pour des pâtes de ciment que l'analyse de 10 zones avec un grandissement de x400 conduisait à une déviation standard d'environ 0,6% de la porosité [102].

X.2.4.3. Analyse des images [103]

Un programme permettant de calculer le pourcentage de porosité pour une micrographie a été réalisé sous le logiciel Matlab. Ce programme a été retenu pour l'étude, après comparaison avec le logiciel ImageTool. Le programme consiste dans un 1^{er} temps à afficher l'image et son histogramme de niveaux de gris. Celui-ci comporte en ordonnée le nombre de pixels et en abscisse les valeurs de gris allant de 0 (noir) à 255 (blanc). Le seuil de binarisation ou de niveau de gris choisi correspond à l'abscisse du point d'inflexion, creux, qui suit la chute de la courbe au début du graphe (Figure 103). Ce seuil est la limite de niveau de gris après laquelle les pixels correspondent à autre chose que la porosité (hydrate, anhydre) car plus clairs.

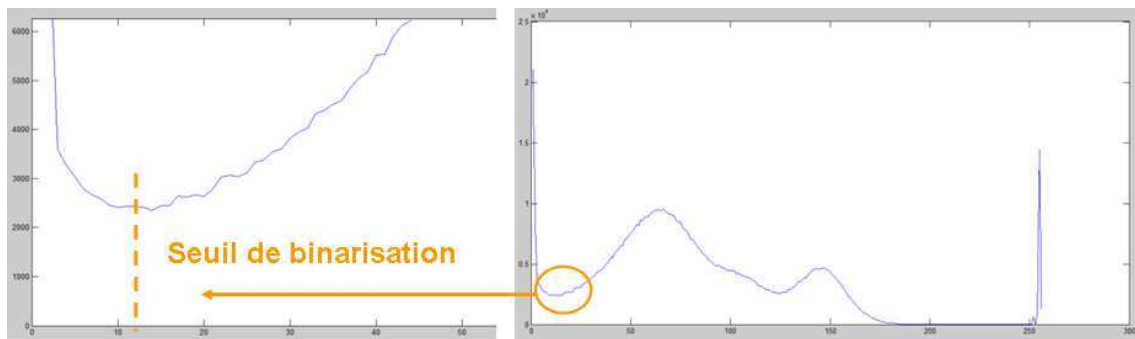
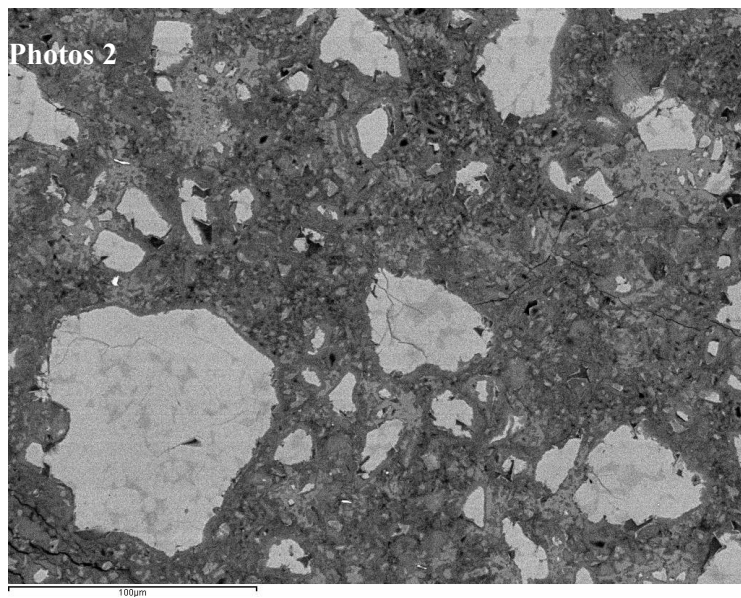
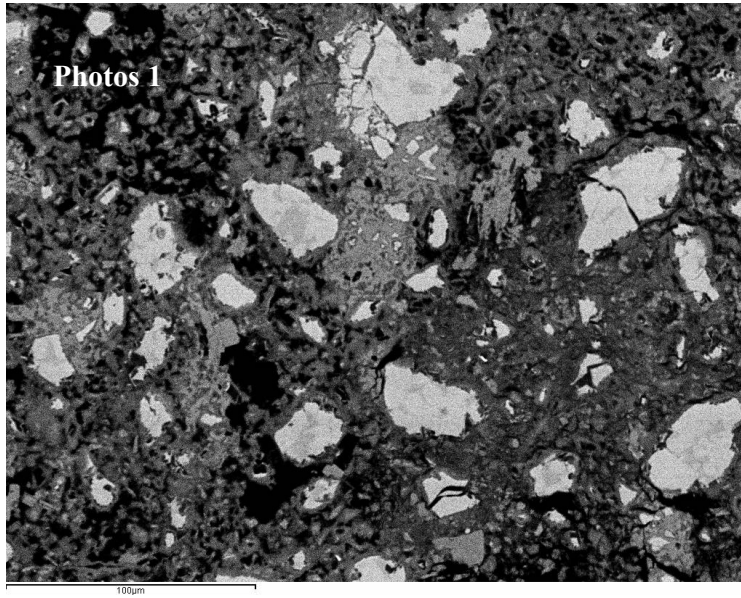


Figure 103 : Exemple d'historgramme obtenu et méthode de détermination du seuil de niveaux de niveaux de gris.

Le choix du seuil s'avère primordial pour l'exactitude des résultats, d'où la nécessité de réaliser plusieurs essais étant donné que le seuil peut varier d'une image à l'autre. Cela provient notamment du fait que le réglage de luminosité et de contraste diffère légèrement au cours des observations au MEB. La courbe du taux de porosité en fonction du seuil, réalisée sur 3 images différentes, photos 1, 2 et 3 (Figure 104) de la pâte de ciment au semi-hydrate avec 2% de SO_3 hydraté pendant 3 jours, montre ainsi les variations de porosité suivant la

valeur de seuil choisie (Figure 105).



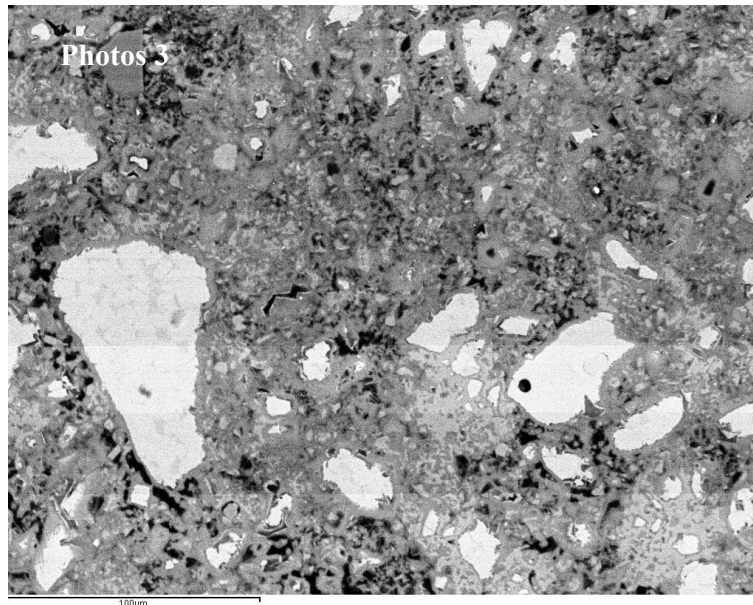


Figure 104 : Trois micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (x400) (photos 1, 2 et 3) ayant différentes luminosités et contrastes, d'une même pâte de ciment au semi-hydrate avec 2% de SO_3 hydraté pendant 3 jours.

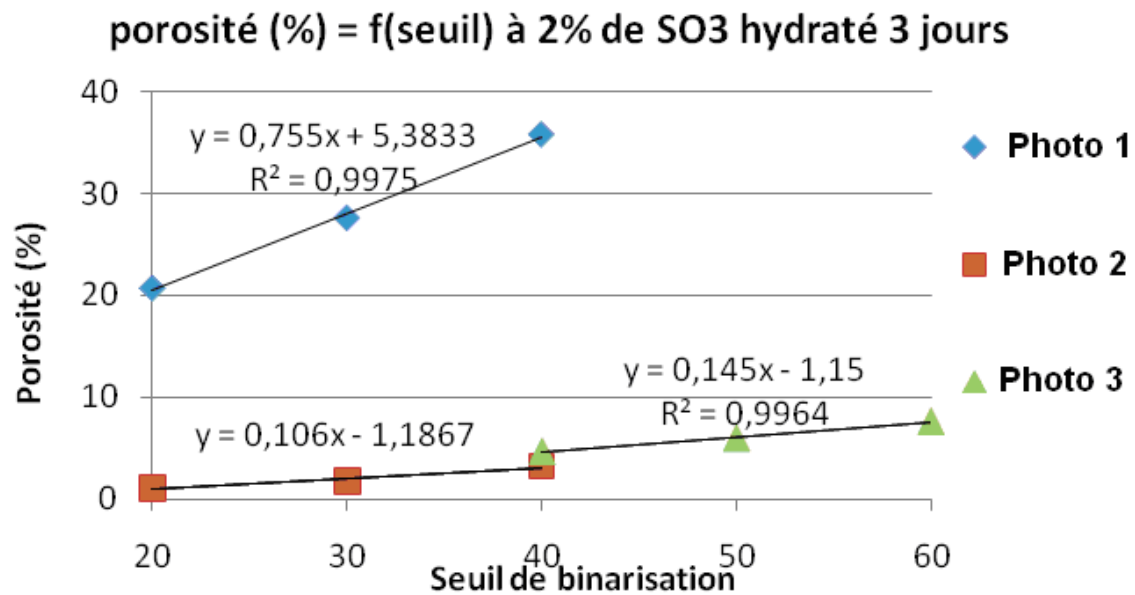


Figure 105 : Courbes des variations de porosité en fonction du seuil choisi pour les photos 1, 2 et 3 présentés Figure 104 d'une même pâte de ciment au semi-hydrate à 2% de SO_3 hydraté pendant 3 jours.

On remarque que pour les micrographies avec une forte porosité, le seuillage influence considérablement la valeur de la porosité déterminée. Pour les micrographies présentant une

faible porosité, l'influence du seuillage sur la valeur de la porosité est moindre.

Après une détermination judicieuse du seuillage, le programme binarise l'image. Il en déduit ensuite le pourcentage de porosité, en calculant la fraction du nombre de pixels noirs par la taille de l'image. Pour cela, 2 boucles « for » (une pour les x l'autre pour les y) compte et incrémente le nombre de pixels noir puis la taille totale de l'image. On obtient ainsi le taux de porosité de la surface d'une micrographie, cette mesure 2D pouvant être directement relié à une propriété 3D puisqu'équivalente au volume poreux. Cela concerne la mesure du volume poreux mais ne s'applique pas pour la distribution des pores.

Après calcul de la porosité de chaque micrographie, la valeur moyenne et l'écart type des vingtaines d'images ont été déterminés pour chaque échantillon, en ayant pris soin d'écarter les valeurs incohérentes.

X.3. Influence des fissures de la pâte sur les mesures de porosité

Les analyses de DRX, de porosité par PIM ou par MEB sont réalisées sur les éprouvettes ayant subis des tests de compression. Pendant ces tests les éprouvettes subissent une charge importante qui peut créer des fissures dans la pâte. Pour vérifier que les fissures provenant des tests de compression ne faussent pas les mesures de porosité, des mesures PIM ont été réalisées sur des éprouvettes n'ayant pas subi de test de compression (Figure 106, Figure 107 et Figure 108) à 7, 15 et 28 jours. On observe que la porosité est la même pour les échantillons ayant et n'ayant pas subi de test de compression. Ainsi, la présence des fissures provenant des tests de compression n'a pas d'influence dans l'évolution de la porosité en fonction du taux de sulfate.

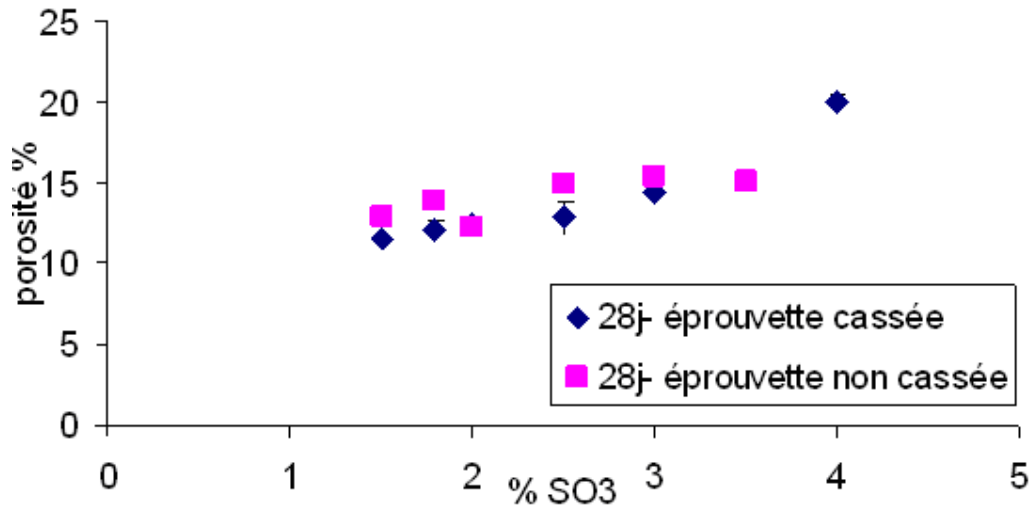


Figure 106 : Comparaison de la porosité déterminée par PIM des échantillons de ciment au semi-hydrate ayant et n'ayant pas subi des tests de compression en fonction du pourcentage de SO₃ à 28 jours.

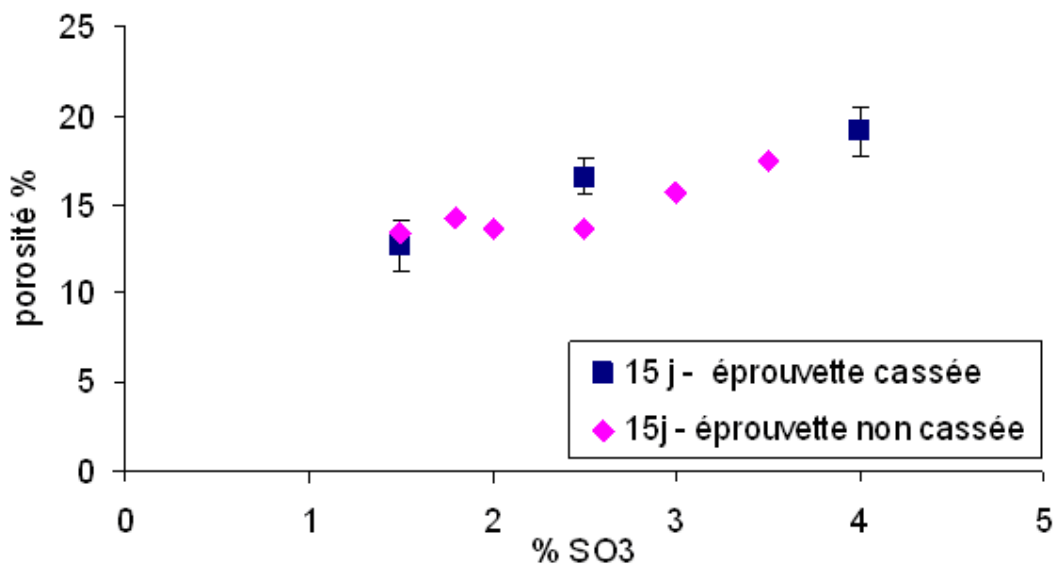


Figure 107 : Comparaison de la porosité déterminée par PIM des échantillons de ciment au semi-hydrate ayant et n'ayant pas subi des tests de compression en fonction du pourcentage de SO₃ à 15 jours.

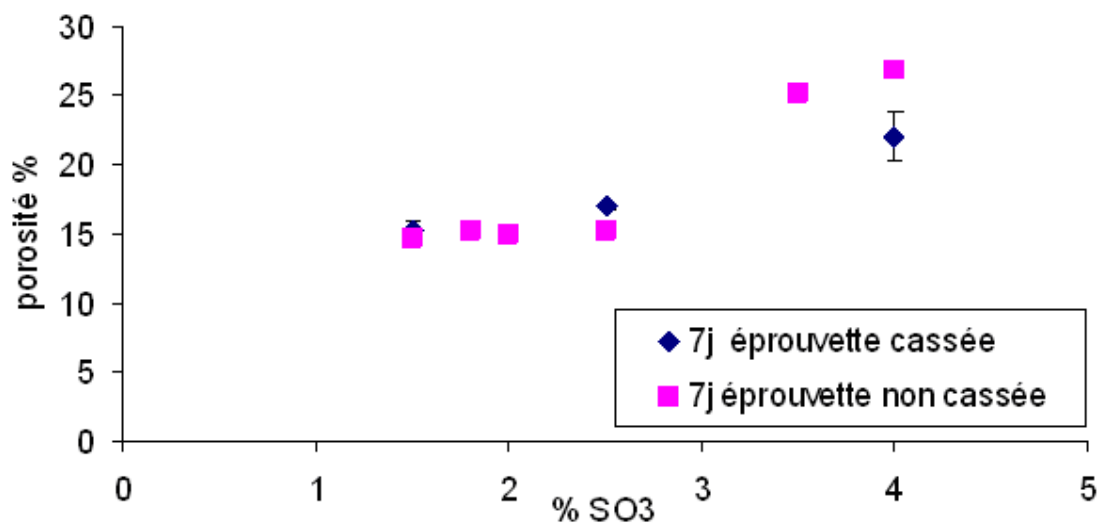


Figure 108 : Comparaison de la porosité déterminée par PIM des échantillons de ciment au semi-hydrate ayant et n'ayant pas subi des tests de compression en fonction du pourcentage de SO₃ à 7 jours.

X.4. Vérification des conditions isothermes des expériences

La température de la pâte de ciment hydratée a été suivie au moyen d'un thermocouple de type K Chromel (alliage nickel + chrome) / Alumel (alliage nickel + aluminium (5%) + silicium). Il permet une mesure dans une gamme de température large : -250 °C à 1 372 °C, la sensibilité des mesures est de 0,1°C à 25°C. Le thermocouple a été introduit dans la pâte de ciment au semi-hydrate avec 1,8% de SO₃ préparée et conservée dans les mêmes conditions que les éprouvettes, à L/S=0,35 et à une température extérieure de 23°C. Il a ainsi été possible de suivre l'évolution de la température au cours de l'hydratation du ciment. Au cours de cette hydratation du ciment, il n'a pas été observé de variation de température.

X.5. Influence de l'ajout du sulfate de calcium sur le mode de croissance des C-S-H (système C₃S/gypse)

L'étude de l'influence de l'ajout du sulfate de calcium sur le mode de croissance des C-S-H a été faite par la simulation des courbes de flux de chaleur au cours de l'hydratation du C₃S, à partir du modèle de croissance des C-S-H (II.1.1.4). Les Figure 109, Figure 110 et Figure 111 présentent les courbes expérimentale et simulée du flux de chaleur obtenu au cours de l'hydratation du C₃S seul et en présence de 0,57% et 6% de gypse à L/C=0,5.

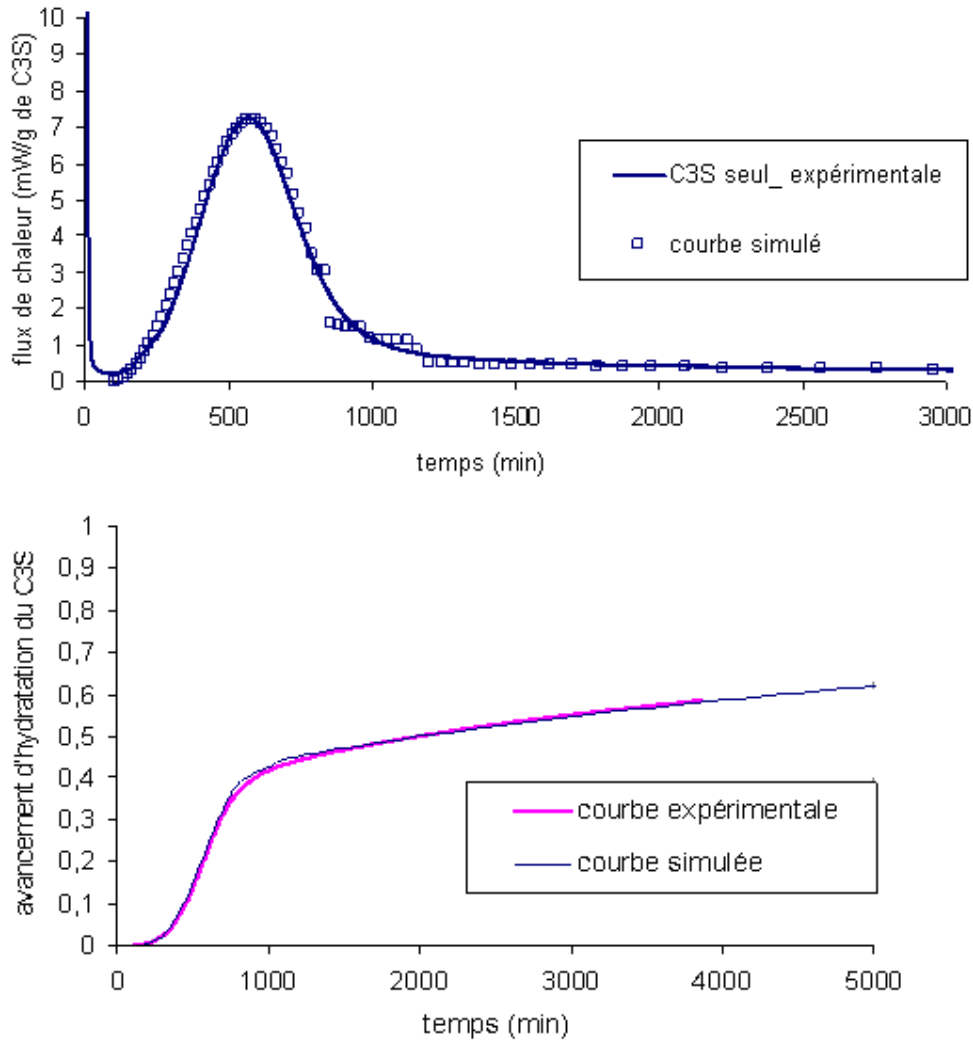


Figure 109 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C_3S seul à $L/C=0,5$, $23^\circ C$. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à $10\mu m$ et 30% à $150\mu m$) du C_3S , la densité de germes égale à $1,9 \cdot 10^{-5}$, la croissance parallèle égale à 6×6 , la croissance perpendiculaire égale à 5,5 et l'incrément de temps $\Delta t_0 = 15mn$. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques.

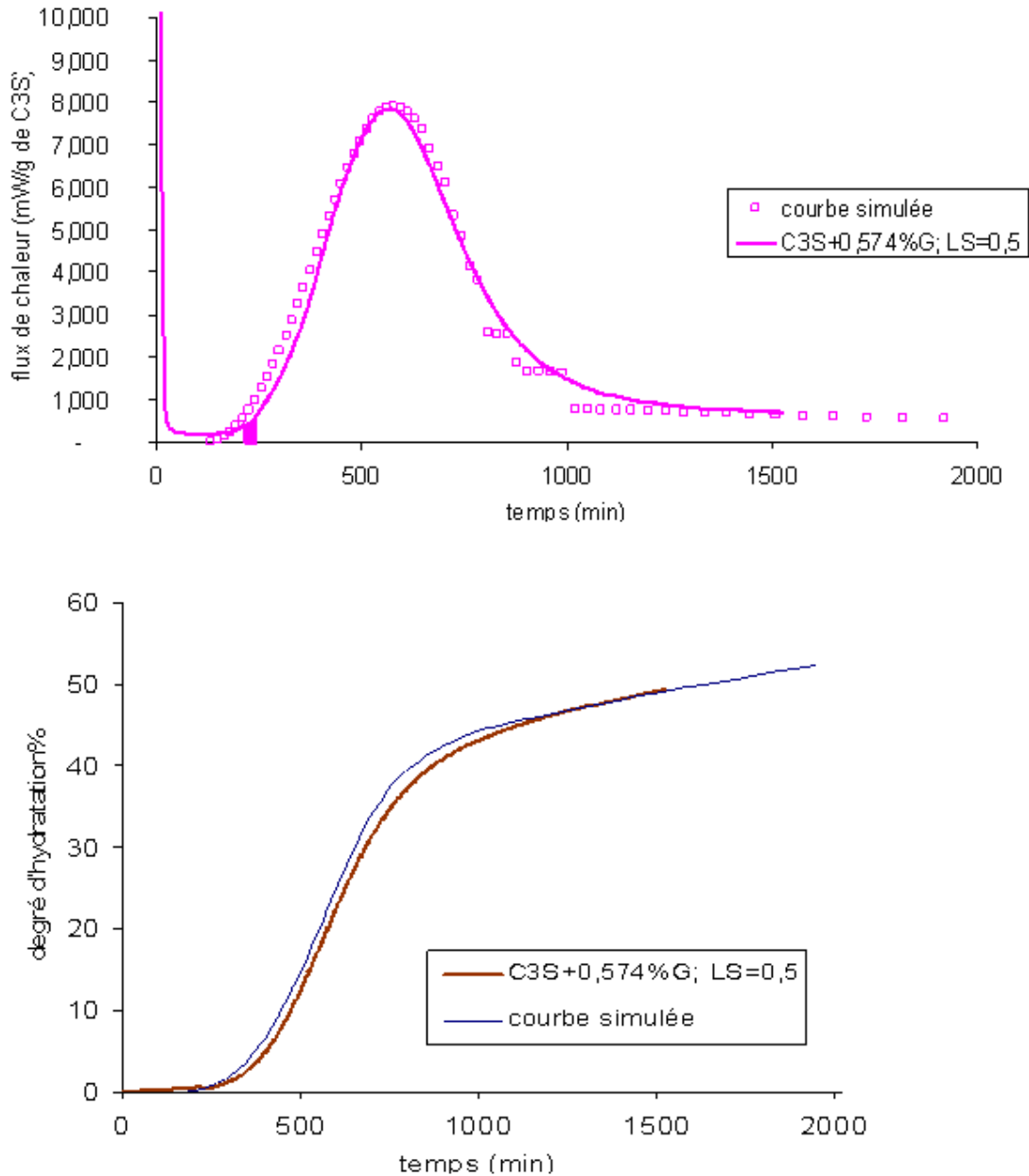


Figure 110 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C_3S en présence de 0,57% de gypse, à $L/C=0,5$, $23^\circ C$. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à $10\mu m$ et 30% à $150\mu m$) du C_3S , la densité de germes égale à $1,7 \cdot 10^{-5}$, la croissance parallèle égale à $7,4 \times 6$, la croissance perpendiculaire égale à 5,9 et l'incrément de temps $\Delta t_0 = 15mn$. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques.

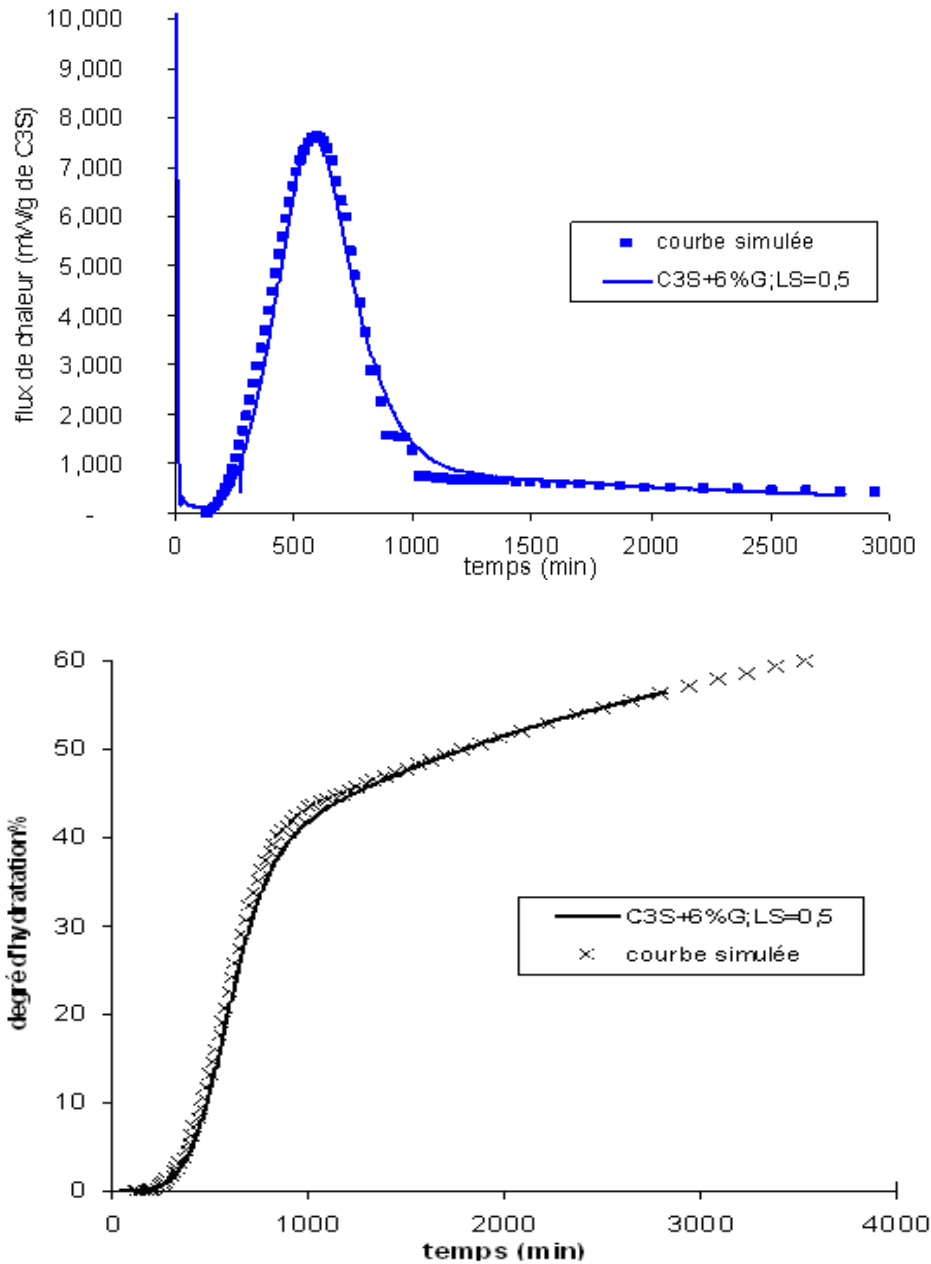


Figure 111 : Evolution expérimentale et simulée du flux de chaleur et du degré d'hydratation du C_3S en présence de 6% de gypse, à $L/C=0,5$, $23^\circ C$. Les paramètres de la simulation ont été ajustés pour coïncider avec les 50 premières heures de l'évolution du flux de chaleur. Les simulations ont été réalisées en considérant 2 tailles de grains (70% à $10\mu m$ et 30% à $150\mu m$) du C_3S , la densité de germes égale à $1,7 \cdot 10^{-5}$, la croissance parallèle égale à 7×6 , la croissance perpendiculaire égale à $5,7$ et l'incrément de temps $\Delta t_0 = 15mn$. Les simulations donnent de bonnes prédictions du degré d'hydratation après 28 jours en comparant avec les analyses thermogravimétriques.

Bibliographie

1. Bentur. A, *Effect of Gypsum on the Hydration and Strength of C₃S Pastes*. Journal of the American Ceramic Society, 1976. **59**(5-6): p. 210-213.
2. Pardal. X, *An update on optimum sulfate*. Technical memo Lafarge Centre de Recherche, 2008.
3. Lerch. W, *The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes*. Proc ASTM, 1946. **46**: p. 1252-1292.
4. Soroka. I, and Relis. M, *Effect of Added Gypsum on Compressive Strength of Portland Cement Clinker*. Cement and concrete research, 1983. **62**: p. 695-703.
5. Soroka. I, and Abayneh. M, *Effect of gypsum on properties and internal structure of PC paste*. Cement and Concrete Research, 1986. **16**: p. 495-504.
6. Tang. F.J, and Tresouthick. S.W, *Hydration and performance of cements with various amounts and forms of added sulfate*. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 1992.
7. Tang. F.J, *Optimization of Sulfate Form and Content PCA*. Research and Development Bulletin RD105T, 1992: p. 1-38.
8. Gartner. E, et al., *Optimum sulfate in Portland cement*. Technical memo Lafarge Centre de Recherche: p. 213-245.
9. Barbarulo. R, et al., *Impact du sulfatage sur les performances des ciments à basse température*. Technical memo Lafarge Centre de recherche, 2005: p. 1-37.
10. Osbaeck. B, et al., *The influence of the Content and Distribution of Alkalies on the Hydration Properties of Portland Cement*. 7ème International Congress on the Chemistry of Cement, 1980. **II**: p. 135.
11. Perez. J-P, et al., *Optimum de sulfatage et température*. Technical memo Lafarge Centre Recherche, 2004.
12. Taylor. H.F.W, *Cement chemistry*. Book Academic press 1997: p. 475.
13. Jennings. H.M, *Refinements to colloid model of CSH in cement: CM-II*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(3): p. 275-289.
14. Minard. H, *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C₃S-C₃A-sulfates-alcalins*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2003.
15. Murro. H, *Mécanismes d'élaboration de la microstructure des bétons*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2007.
16. Ping. X, et al., *Effect of aggregate size on transition zone properties at the Portland cement paste interface*. Cement and Concrete Research, 1991. **21**: p. 999-1005.

17. Powers. J.M, et al., *Structure and physical properties of hardened Portland cement paste*. Journal of American ceramic society, 1958. **41**(1): p. 1-6.
18. Powers. J.M, et al., *Physical properties of cement paste*. Proceedings of the fourth international symposium on the chemistry of cement, 1960. Session V, paper V-1; 577-613.
19. Jennings. H.M, *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(1): p. 101-116.
20. Garrault. S, *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 1998.
21. Barret. P, and Bertrandie. D, *Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and bCa_2SiO_4* . Journal de Chimie Physique, 1986. **83**(11/12): p. 765-775.
22. Barret. P, et al., *Mécanisme d'hydratation des silicates de calcium (C_3S , C_2S) constituants du ciment, vu ... travers les concepts généraux de la réactivité des solides*. Proc Int of Cement, Paris, 1980. **II**: p. 86-92.
23. Lecoq. X, *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction*. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1993.
24. Bishnoi. S, and Scrivener. K, *Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μic* . Cement and Concrete Research, 2009. **39**: p. 849-860.
25. Bullard. J.W, et al., *Mechanisms of cement hydration*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 1208-1223.
26. Scrivener. K, and Nonat. A., *Hydration of cementitious materials, present and future*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 651-665.
27. Damidot. D, *Description d'une méthode pour calculer les diagrammes de phases solides-liquide. Application à l'étude du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-CaCl_2-Na_2O-K_2O-H_2O$ en relation avec l'hydratation du ciment*. Thèse d'habilitation, Université de Bourgogne, 1995.
28. Garrault. S, *Des phases pures au ciment, vers une compréhension du système réel*. Thèse d'habilitation, Université de Bourgogne, 2010.
29. Garrault. S, *Tricalcium silicate hydration modeling and numerical simulations in conference ICB-RSG*, Université de Bourgogne, 2010.
30. Garrault. S, and Nonat. A, *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations*. Langmuir, 2001. **17**(26): p. 8131-8138.
31. Garrault. S, and Nonat. A, *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*. Journal of Crystal Growth, 1999. **200**(3-4): p. 565-574.

32. Richardson. I.G, *The nature of C-S-H in hardened cements*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(8): p. 1131-1147.
33. Diamond. S, and Bonen. D, *Microstructure of hardened cement paste- a new interpretation*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**: p. 2993-2999.
34. Scrivener. K, et al., Materials Research Society Symposium Proceedings, 1985. (85): p. 67-76.
35. Tennis. P.D, and Jennings. H.M, *A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(6): p. 855-863.
36. Jennings. H.M, *Refinements to colloid model of C-S-H in cement : CM-II*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**: p. 275-289.
37. Garrault. S, *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalciques*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 1998.
38. Courault. A-C, *Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes : étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans les milieux complexes*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
39. Constantinides. G, and Ulm. F.J, *The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling*, Cement and Concrete Research, 2004. **34**: p. 67-80.
40. Nonat. A, *Simulation de l'hydratation de l'alite Distribution volumique des phases et des pores*, C. ENPC, Editor. 2010.
41. Nonat. A, *C-S-H: Structure, texture et propriétés interfaciales*, C. Dourdan, Editor. 2007.
42. Minard. H, *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C₃S - C₃A - sulfates - alcalins*, Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2003.
43. Collepardi. M, et al., *Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate*. Cement Concrete Research, 1978. **8**: p. 571-580.
44. Pommersheim. J, and Chang. J, *Kinetics of hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum*. Cement Concrete Research, 1988. **18**(6): p. 911-922.
45. Skalny. J, and Tadros. M.E, *Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(3-4): p. 174-175.
46. Feldman. R.F, and Ramachandran. V.S, *The influence of CaSO₄.2H₂O upon the hydration character of 3CaO, Al₂O₃*. Cement and Concrete Research, 1966. **18**(57): p. 185-196.

47. Pourchet. S, et al., *Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate* Cement and concrete research, 2009. **39**(11): p. 989-996.
48. Minard. H, et al., *Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(10): p. 1418-1426.
49. Regnaud. L, *Evolution temporelle au jeune âge de la fluidité de la pâte de ciment adjuvantée de superplastifiants type polycarboxylate*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2006.
50. Sauvaget. C, *Influence du rapport molaire SO₃/K₂O du clinker sur sa réactivité chimique et son ouvrabilité*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2001.
51. Copeland. B, et al., *Quantitative X-Ray Diffraction Analysis*. Analytical Chemistry, 1958. **30**: p.196-201.
52. Yang. S, et al., *Formation of alkenyl carbenium ions by adsorption of cyclic precursors on zeolites*. Catalysis Today, 2002. **73**(1-2): p. 113-125.
53. Yang. S, et al., *CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **135**(1-3): p. 90-94.
54. Rauf. M.A, et al., *Adsorption studies of Toluidine Blue from aqueous solutions onto gypsum*. Chemical Engineering Journal, 2008. **150**(1): p. 90-95.
55. Rosenberg. Y.O, et al., *The effect of pH on the formation of a gypsum scale in the presence of a phosphonate antiscalant*. Desalination, 2011. **284**: p. 207-220.
56. Samec. Z, *Effect of the specific ionadsorption on the impedance of an interface between two immiscible electrolyte solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **426**(1-2): p. 31-35.
57. Weijnen. M.P.C, et al., *The adsorption of additives at the gypsum crystal surface: A theoretical approach: II. Determination of the surface coverage required for growth inhibition*. Journal of Crystal Growth, 1987. **82**(3): p. 528-542.
58. Weijnen. M.P.C, and Van Rosmalen. G.M, *Adsorption of phosphonates on gypsum crystals*. Journal of Crystal Growth, 1986. **79**(1-3): p. 157-168.
59. Peng. J, et al., *Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(3): p. 527-531.
60. Li. J, et al., *The influences of gypsum water-proofing additive on gypsum crystal growth*. Materials Letters, 2007. **61**(3): p. 872-876.
61. Pellenq. R. J-M, et al., *A (NTV) Monte-Carlo study of the stability of charged interfaces application to cement and clay minerals*. in *Second Rilem Workshop on Hydration and Setting : "Why does cement set ?"*. Dijon: Rilem Editions, 1997.

-
62. Jonsson. B, et al., *Onset of Cohesion in Cement Paste*. Langmuir, 2004. **20**(16): p. 6702-6709.
 63. Nonat. A, et al., *A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime concentration in solution*. Cement Wapno Beton, 2001. **5**: p. 184-191.
 64. Nachbaur. L, *Etude du mécanisme de la prise des liants hydrauliques. Analyse de l'ajout d'électrolytes et de polyélectrolytes sur l'hydratation du silicate tricalcique et les processus fondamentaux de coagulation et rigidification déterminant la prise*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 1997.
 65. Barbarulo. R, *Comportement des matériaux cimentaires : actions des sulfates et de la température*. Thèse doctorat, ENS Cachan, 2002.
 66. Medala. M, *Investigations of the interacting forces between calcium silicate hydrate (C-S-H) particles: influence of sulphate sorption on C-S-H*. Cement and Concrete Science Conference, Leeds: UK, 2009.
 67. Hawkins. P, *appendice de la note de Luke*. Portland cement association R&D serial n°2044, 1995.
 68. Sabio. S, and Perez. J-P, *Systèmes innovants d'accélération (SIA), Optimum de sulfatage et température*. Technical memo Lafarge Centre de recherche, 2004.
 69. Tang. G, *Influence of sulphate source on Portland cement hydration*. Advances in Cement Research, 1988. **1**: p.67-74.
 70. Neunhoeffler. F.G, et al., *Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(10): p. 936-941.
 71. Manual Topas. Computer Program, 2009.
 72. Taylor. H. F. W, *Cement chemistry*. Book Academic press, 1997.
 73. Mindess. S, *Relationship between strength and microstructure for cement based materials*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1984. **42**: p. 54-68.
 74. Neville. A.M, *Properties of Concrete*. Book 4^{ème} edition New York: John Wiley & Sons, 1996. p.844.
 75. Tenoutasse. N, *The hydration mechanism of C₃A and C₃S in the presence of calcium chloride and calcium sulphate*. 5th International Conference on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.
 76. Quennoz. A, *Hydration of C₃A with calcium sulfate alone and in the presence of calcium silicate*. Thèse doctorat, EPFL, 2011.
 77. Taylor. H.F.W, *the chemistry of cements*. London, Academic Press, 1964. **2**(442): p. 7.
 78. Taylor. H.F.W, *Cement Chemistry*. London, Academic Press, 1990. 475: p. 8.

79. Zajac. M, *Etude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment Portland*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2007.
80. Carlavan. S, et al., *Méthode d'essais, Synthèse des phases pures et polyphasé*. Technical memo Lafarge Centre de recherche, 2008.
81. Wadso. L, and Anderberg. A, *Using isothermal (Heat conduction) calorimetry to study the effect of mixing intensity on reaction rate of cement mortars*. 25th Cement and Concrete Science, 2005.
82. Desveaux. A, et al., *Méthode d'essais: Mesure résistance, porosité et avancement éprouvettes de pâte pure*. Technical memo Lafarge Centre de recherche, 2007.
83. Nachbaur. L, et al., *Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(2): p. 183-192.
84. Sun. Z, et al., *Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(2): p. 278-287.
85. Grant. S.A, et al., *Effect of temperature on hydration kinetics and polymerization of tricalcium silicate in stirred suspensions of CaO-saturated solutions*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(4): p. 671-677.
86. Gualtieri. A.F, et al., *Quantitative phase analysis of hydraulic limes using the Rietveld method*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(2): p. 401-406.
87. Guirado. F, et al., *Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(7): p. 1023-1029.
88. Guirado. F, and Gali. S, *Quantitative Rietveld analysis of CAC clinker phases using synchrotron radiation*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(11): p. 2021-2032.
89. Scrivener. K, et al., *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p.1541-1547.
90. Scrivener. K, et al., *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p.1541-1547.
91. Gravereau. P, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. Book Edition ICMCB-CNRS, 2012.
92. Thompson. P, Cox. D.E and Hastings. J.B, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, 1987. **20**: p. 79-83.
93. Galle. C, *Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(10): p. 1467-1477.

-
94. Chatterji. S, *A discussion of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(11): p. 1657-1658.
 95. Diamond. S, *Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(10): p. 1517-1525.
 96. Dullien. F.A.L, *Poruse Media - Fluid Transport and Pore Structure*. Book Academic Press, New York, 1979.
 97. Aligizaki. K.K, and Cady. P.D, *Air content and size distribution of air voids in hardened cement pastes using the section-analysis method*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(2): p. 273-280.
 98. Galle. C, *Reply to the discussion by S. Diamond of the paper "Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven-, vacuum- and freeze-drying"*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(1): p. 171-172.
 99. Dullien. F.A.L, *Poruse Media - Fluid Transport and Pore Structure*. Book Academic Press, New York, 1979.
 100. Zajac. M, *Annexe thèse, Étude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment portland*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2007.
 101. Kjellsen. K.O, et al., *Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures*. Cement and Concrete Research, 1990. **20**: p. 308-311.
 102. Scrivener. K, *Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification*. Cement and Concrete Research, 2004. **26**: p. 935-945.
 103. Chafotte. J, *Détermination de la porosité de pâtes de ciment hydraté à partir d'observations réalisées par Microscopie Electronique à Balayage*. Rapport fin d'année d'étude ESIREM, Université de Bourgogne, 2010.